



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

MASTERARBEIT

Dynamische Simulation der Post-Combustion CO₂-Abscheidung

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Markus Haider

und

Projektass. Dipl.-Ing. Sebastian Posch

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

E302

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

René Ziehm

Matr.Nr.: 0727430

Högelmüllergasse 1A/17

1050 Wien

Wien, im November 2010

(Unterschrift Verfasser)

Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Masterarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrundegelegte Literatur genannt habe.

Weiteres erkläre ich, dass ich dieses Masterarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im November 2010

(Unterschrift Verfasser)

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	III
TABELLENVERZEICHNIS	V
NOMENKLATUR.....	VI
1 EINLEITUNG	1
1.1 RELEVANZ DES THEMAS	1
1.2 ZIELSETZUNG DER ARBEIT	3
1.3 AUFBAU DER ARBEIT	4
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1 POST-COMBUSTION CO ₂ -ABTRENNUNG MITTELS CHEMISCHER ABSORPTION	5
2.1.1 CO ₂ -Abtrennungsprozess.....	5
2.1.2 Monoethanolamin als Lösungsmittel für die CO ₂ -Abtrennung.....	7
2.1.3 Wässrige Monoethanolamin-Kohlendioxid-Reaktionen.....	8
2.2 ELEKTROLYTHERMODYNAMIK.....	8
2.2.1 Electrolyte-Nonrandom-Two-Liquid Modell	8
2.2.2 Redlich-Kwong-Gleichung.....	11
2.3 MEHRGRÖßEN-PROZESSREGELUNG	11
2.3.1 Dynamisches Prozessverhalten	12
2.3.2 Vermaschte Regelungsstrukturen	15
3 STATIONÄRE PROZESSSIMULATION	19
3.1 ASPEN PLUS ALS SIMULATIONSUMGEBUNG.....	19
3.2 ANNAHMEN UND RANDBEDINGUNGEN FÜR DIE SIMULATION	19
3.3 AUFSTELLEN DES MODELLS FÜR DEN STATIONÄREN ABSORPTIONSPROZESS	20
3.3.1 Stoffstromspezifikationen	21
3.3.2 Blockspezifikationen.....	21
3.3.3 Thermodynamische Modell und Reaktionssystem	25
3.4 SIMULATION DES ABSORPTIONSPROZESSES	27
3.4.1 Validierung des thermodynamischen Modells der chemischen Absorption.....	27
3.4.2 Eigenständiges Modell des Absorbers.....	28
3.4.3 Integriertes Modell des Absorbers und Strippers	30
3.4.4 Integriertes Modell des Absorbers und Strippers mit geschlossenem Kreislauf.....	33
3.5 ERGEBNISSE DER STATIONÄREN PROZESSSIMULATION	33
4 EINFACHES DYNAMISCHES ABSORBERMODELL.....	35
4.1 EINFÜHRUNG IN ASPEN PLUS DYNAMICS.....	35
4.2 DYNAMISCHE SIMULATIONSANFORDERUNGEN FÜR DEN ABSORBER	36
4.3 DARSTELLUNG DES VEREINFACHTEN ABSORBERMODELLS MIT REGELKONZEPT	38
4.3.1 Besonderheiten der Modellierung.....	39
4.3.2 Simulation eines Teillastbetriebs.....	40
4.4 MATHEMATISCHE MODELL DER CO ₂ -REGELUNG	41
4.4.1 Mathematische Beschreibung der Regelstrecke	41
4.4.2 Reglerentwurf für den CO ₂ -Regelkreis.....	46
4.5 VERGLEICH DER SIMULATIONSERGEBNISSE	51
4.6 SCHLUSSFOLGERUNGEN	56

5	DYNAMISCHE PROZESSSIMULATION	58
5.1	DYNAMISCHE SIMULATIONSANFORDERUNGEN.....	58
5.1.1	<i>Dimensionierung der Anlagenteile</i>	58
5.1.2	<i>Auslegung der Regelventile</i>	59
5.2	GESAMTPROZESSDARSTELLUNG MIT REGELKONZEPT.....	61
5.3	SIMULATION VERSCHIEDENER SZENARIEN	65
5.3.1	<i>Feedschwankung</i>	66
5.3.2	<i>Ausfall des Reboilers</i>	68
5.3.3	<i>Änderung des Rauchgasstroms und dessen Zusammensetzung</i>	69
5.3.4	<i>Anfahrvorgang</i>	71
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	76
A	ANHANG	78
A.1	VERGLEICH DES EMEA-DATENPAKETS MIT EXPERIMENTELLEN DATEN.....	78
A.2	ASPEN PLUS SIMULATIONSERGEBNISSE	80
A.3	KOLONNENAUSLEGUNG	82
A.3.1	<i>Berechnung des Absorberdurchmessers</i>	82
A.3.2	<i>Berechnung des Desorberdurchmessers</i>	83
A.4	GRAPHEN UNTER VERWENDUNG DER ZIEGLER-NICHOLS-EINSTELLREGEL	84
A.5	AUSLEGUNG DES REGELVENTILS IM LÖSUNGSMITTELSTROM.....	85
A.6	ASPEN MODELER PROZESSBLOCK MODELL IN THE SIMULINK	88
A.7	ANFAHRVORGANG FÜR DEN GESAMTPROZESS	89
	LITERATURVERZEICHNIS	X

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Entwicklung der globalen Stromerzeugung nach Energieträger und Szenario	2
Abbildung 1-2: Schlüsseltechnologien zur Senkung von CO ₂ -Emissionen im BLUE-Map-Szenario	2
Abbildung 2-1: Vereinfachtes Schema des Post-Combustion CO ₂ -Abtrennungsprozesses	5
Abbildung 2-2: Relay Feedback Methode von Åström und Hägglung	14
Abbildung 2-3: Blockschaltbild einer Kaskadenregelung	15
Abbildung 2-4: Einschleifige Temperaturregelung und Kaskadenregelung	16
Abbildung 2-5: Alternative Schemen der Verhältnisregelung.....	17
Abbildung 2-6: Blockschaltbild einer Störgrößenaufschaltung	17
Abbildung 2-7: Störgrößenaufschaltung für Durchflussveränderungen	18
Abbildung 3-1: Aspen Plus Fließbild des simulierten Absorptionsprozesses	21
Abbildung 3-2: Vergleich des EMEA-Datenpaketes mit Daten von Jou et al. bei 40°C	28
Abbildung 3-3: Vergleich des EMEA-Datenpaketes mit Daten von Jou et al. bei 120°C	28
Abbildung 3-4: Eigenständiges Modell des Absorbers	29
Abbildung 3-5: Integriertes Modell des Absorbers und Strippers	31
Abbildung 4-1: Einfaches dynamisches Modell des Absorbers mit Regelkonzept.....	38
Abbildung 4-2: Rampenförmige Versorgungsstörgröße im Rauchgas	40
Abbildung 4-3: Ersatzdarstellung des Absorbers	41
Abbildung 4-4: Überprüfung der Differentialgleichung mit Hilfe von Werten aus Aspen Plus	44
Abbildung 4-5: Blockdarstellung mit Übertragungsfunktion für die CO ₂ -Regelung.....	45
Abbildung 4-6: Einschleifiger Regelkreis für die Regelung der CO ₂ -Abscheidung.....	45
Abbildung 4-7: Lage der Pole in der komplexen Ebene	46
Abbildung 4-8: Wirkungsplan des CO ₂ -Regelkreises mit PID-Regler in Simulink	48
Abbildung 4-9: Regelkreisverhalten nach vorgegebenen Parameter in Simulink.....	49
Abbildung 4-10: Aspen Modeler Prozessblock Modell in Simulink mit Submodelle	50
Abbildung 4-11: Regelkreisverhalten nach der Tyreus-Luyben Einstellregel in Simulink	51
Abbildung 4-13: Kaskadenregelung für die Absorption von Kohlendioxid	52
Abbildung 4-14: Vergleich der Standard- und Kaskadenregelung bei verschiedenen Einstellregeln ...	54
Abbildung 4-15: Verlauf der CO ₂ -Abscheiderate bei Standard- und Kaskadenregelung	55
Abbildung 4-16: Verlauf des Verhältnisses von L/G bei Standard- und Kaskadenregelung.....	55
Abbildung 4-17: Verlauf der Lösungsmittelbeladung bei Standard- und Kaskadenregelung	56
Abbildung 5-1: Dynamisches Modell des Gesamtprozesses mit anlagenweiter Regelung.....	62
Abbildung 5-2: Dynamisches Verhalten nach sprunghaftem Abfall des Rauchgasstroms (1)	66
Abbildung 5-3: Dynamisches Verhalten nach sprunghaftem Abfall des Rauchgasstroms (2)	67

Abbildung 5-4: Zeitlicher Verlauf der Verdampferleistung bei kurzzeitigem Reboiler-Ausfall	68
Abbildung 5-5: Dynamisches Prozessverhalten bei kurzzeitigem Ausfall des Reboilers.....	69
Abbildung 5-6: Rauchgasstrom und -zusammensetzung mit abnehmender CO ₂ -Konzentration.....	70
Abbildung 5-7: Dynamisches Verhalten bei Änderung des Rauchgases und der Zusammensetzung ..	71
Abbildung 5-8: Absorbermodell mit Regelstruktur für die Simulation eines Anfahrvorgangs	72
Abbildung 5-9: Lösungsmittel- und Rauchgasmassenstrom während des Anfahrvorgangs.....	73
Abbildung 5-10: Veränderung des Temperaturprofils im Absorber während des Anfahrvorgangs.....	74
Abbildung 5-11: L/G-Verhältnis und Beladung der reichen Lösung während des Anfahrvorgangs.....	74
Abbildung 5-12: Abscheidungsgrad von CO ₂ während des Anfahrvorgangs	75
Abbildung A.1-1: Vergleich des EMEA-Datenpakets mit Daten von Jou bei 0°C und 25°C.....	78
Abbildung A.1-2: Vergleich des EMEA-Datenpakets mit Daten von Jou bei 60°C und 80°C.....	78
Abbildung A.1-3: Vergleich des EMEA-Datenpakets mit Daten von Jou bei 100°C und 150°C.....	79
Abbildung A.4-1: Verlauf des CO ₂ -Abtrenngrads bei Einsatz der Ziegler-Nichols-Einstellregel.....	84
Abbildung A.4-2: Verlauf des L/G-Verhältnisses bei Einsatz der Ziegler-Nichols-Einstellregel.....	84
Abbildung A.4-3: Verlauf der CO ₂ -Beladung bei Einsatz der Ziegler-Nichols-Einstellregel	85
Abbildung A.6-1 Aspen Modeler Prozessblock Modell bei CO ₂ -Molenbruch als Regelgröße.....	88
Abbildung A.6-2: Regelkreisverhalten nach Tyreus-Luyben bei CO ₂ -Molenbruch als Regelgröße	89
Abbildung A.7-1: Prozessmodell mit Regelungssystem für die Simulation eines Anfahrvorgangs.....	89
Abbildung A.7-2: Temperatur und Druck im Reboiler während des Anfahrvorganges	91
Abbildung A.7-3: Druck und Temperatur im Teilkondensator während des Anfahrvorganges.....	92

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übliche Arten des dynamischen Verhaltens chemischer Prozesse	13
Tabelle 2-2: Einstellregeln nach Ziegler-Nichols und Tyreus-Luyben.....	15
Tabelle 3-1: Rauchgaszusammensetzung für CO ₂ -Abtrennung mittels wässriger MEA-Lösung.....	20
Tabelle 3-2: Randbedingungen des CO ₂ -Abtrennungsprozesses in Aspen Plus.....	20
Tabelle 3-3: Henry-Koeffizienten für Kohlendioxid	27
Tabelle 3-4: Daten der Stoffströme für das eigenständige Absorbermodell	30
Tabelle 3-5: Daten für die Blöcke des eigenständigen Absorbermodells	30
Tabelle 3-6: Daten der Stoffströme für das integrierte Absorber und Stripper Modell	32
Tabelle 3-7: Daten für die Blöcke des integrierten Absorber und Stripper Modells.....	32
Tabelle 3-8: Ergebnisse der stationären Prozesssimulation in Aspen Plus	34
Tabelle 4-1: Dynamischen Simulationsanforderungen für den Absorber.....	38
Tabelle 4-2: Anfangs- und Endwerte für eine sprungförmige Störung in Simulink.....	48
Tabelle 4-3: Konfiguration des Aspen Modeler Prozessblocks	50
Tabelle 4-4: Kennwerte der Dauerschwingung und Reglereinstellungen für den CO ₂ -Regelkreis	51
Tabelle 4-5: Einstellparameter der Regler bei unterschiedlichem CO ₂ -Regelkonzept.....	53
Tabelle 5-1: Dynamischen Simulationsanforderungen für den Gesamtprozess.....	59
Tabelle 5-2: Reglereinstellungen für die Regelung des gesamten CO ₂ -Abscheideprozesses	65
Tabelle 5-3: Überprüfung des neuen stationären Zustands in Aspen Plus Dynamics.....	68
Tabelle 5-4: Neue Zusammensetzung des Rauchgases mit abnehmender CO ₂ -Konzentration	70
Tabelle A.2-1: Aspen Plus Simulationsergebnisse für den MEA basierten CO ₂ -Absorptionsprozess....	81
Tabelle A.6-1: Konfiguration des Aspen Modeler Blocks bei CO ₂ -Molenbruch als Regelgröße.....	88
Tabelle A.6-2: Kennwerte für den CO ₂ -Regelkreis bei CO ₂ -Molenbruch als Regelgröße	89

Nomenklatur

<u>Symbole</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
Lateinische Buchstaben		
a	Koeffizient der Redlich-Kwong Zustandsgleichung	$[(\text{kPa}\cdot\text{dm}^6)/\text{mol}^2]$
a_i	Aktivität	[-]
A	Kolonnenquerschnittsfläche	$[\text{m}^2]$
A	Sprunghöhe oder Oszillationsamplitude	[-]
A_ϕ	Debye-Hückel Parameter	[-]
b	Koeffizient der Redlich-Kwong Zustandsgleichung	$[\text{dm}^3/\text{mol}]$
C	Kapazitätsfaktor	[-]
C_j	Elektrolyt NRTL Parameter (z_j für Ionen und 1 für Moleküle)	[-]
C_V	Größenbeiwert des Regelventils	[-]
D	Durchmesser	[m]
D	Dielektrizitätskonstante	$[\text{C}^2/(\text{J}\cdot\text{m})]$
DR	Decay Ratio	[-]
e	Elementarladung	[C]
e	Regelfehler	[-]
f	Fugazität	[bar]
$f_{(x)}$	Prozentsatz der Regelventilöffnung	[-]
F	Durchflusses durch das Regelventil	$[\text{m}^3/\text{min}]$
F_{LV}	Strömungsparameters	[-]
F_p	Packungsfaktor	$[\text{m}^{-1}]$
G	Elektrolyt NRTL Parameter	[-]
G_m	molare freie Gibbs'sche Energie	$[\text{J}/\text{mol}]$
$G_R(s)$	Übertragungsfunktion des Reglers	[-]
$G_S(s)$	Übertragungsfunktion des Prozesses	[-]
$G_w(s)$	Führungsübertragungsfunktion	[-]
h	Übergangsfunktion, Sprungantwort	[-]
h_w	Führungsübergangsfunktion	[-]
h	Höhe der Stellamplitude	[-]
H_{ij}	Henry-Koeffizient von Komponente i in Komponente j	[bar]
I_x	Ionenstärke (stoffmengenanteilsbezogen)	[-]
k	Boltzmann-Konstante	$[\text{J}/\text{K}]$
K	Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion	[-]
K_D	Verstärkungsfaktor des D-Gliedes	[-]
K_I	Verstärkungsfaktor des I-Gliedes	[-]
K_p	Verstärkungsfaktor des Reglers, Reglerverstärkung	[-]
K_{pkrit}	kritische Reglerverstärkung	[-]
K_u	kritische Reglerverstärkung	[-]
K_s	Übertragungsbeiwert , Verstärkungsfaktor der Regelstrecke	[-]
\dot{m}	Massenstrom	$[\text{kg}/\text{s}]$
M	Molare Masse	$[\text{g}/\text{mol}]$

M_w	Massenmittel der Molaren Masse	[g/mol]
\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
n	Stoffmenge	[mol]
N_A	Avogadro-Konstante	[mol ⁻¹]
P_o	Schwingungsdauer	[min]
P_u	kritische Periode	[min]
P	Druck	[bar]
r_i	Bornradius der Spezies j	[m]
R	Universelle Gaskonstante	[J/(mol·K)]
s	komplexe Variable ($s = \delta_e + j\omega$)	[-]
t	Zeit	[min]
T	Temperatur	[K]
T	Zeitkonstante	[min]
T_a	Anstiegszeit	[min]
T_{krit}	kritische Periode	[min]
T_m	Überschwingzeit	[min]
T_N	Nachstellzeit ($T_N = K_p / K_D$)	[min]
T_t	Totzeit	[min]
T_u	Verzugszeit	[min]
T_V	Vorhaltezeit ($T_V = K_D / K_p$)	[min]
u	Stellgröße	[-]
u_s	Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
V	Volumenstrom	[m ³ /s]
V	Volumen	[m ³]
V_m	molare Volumen	[m ³ /mol]
w_A	volumengewichtete Faktor	[-]
x_i	Stoffmengenanteil in der Flüssigkeit	[-]
X	effektive lokale Molenbruch	[-]
y_i	Stoffmengenanteil im Gas	[-]
Y	Regelgröße	[-]
Y_H	Hilfsgröße	[-]
z_i	Ladungszahl	[-]
Δh	Überschwingweite	[-]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
ΔP_v	Druckverlust über ein Regelventil	[bar]

Griechische Buchstaben

α	NRTL non-randomness Parameter	[-]
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	[-]
δ_e	Dämpfungskonstante	[s ⁻¹]
ζ	Dämpfung	[-]
η	Dynamische Viskosität	[Pa·s]
θ	Poynting Faktor	[-]
v_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]

ρ_{PDH}	Pitzer-Debye-Hückel closest approach Parameter	[-]
τ	NRTL binäre Wechselwirkungsparameter	[-]
ϕ_{ζ}	Winkel in der komplexen Ebene	[°]
ϕ_i	Fugazitätskoeffizient	[Pa]
ω_o	Eigenkreisfrequenz	[s ⁻¹]
ω	Kreisfrequenz	[rad/s]

Abkürzungen

ACM	Aspen Custom Modeler
ATV	Autotune variation
CCS	Carbon Capture and Storage
ELECNRTL	Elektrolyt-Nonrandom-Two-Liquid-Modell
ETP 2010	Energy Technology Perspectives 2010
FOPDT	First-Order Plus Dead Time
GPDC	Generalized pressure drop correlation
HETP	Height Equivalent to a theoretical stage [m]
HHS	Heat Stable Salts
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated gasification combined cycle
IPCC	International Panel on Climate Change
IPDT	Integrating Plus Dead Time
LMTD	Logarithmische mittlere Temperaturdifferenz
MEA	Monoethanolamin
MIMO	Multiple-Output Multiple-Input
PCC	Post-Combustion Capture
PHD	Pitzer-Debye-Hückel
PID	Proportional-Integral-Differential
ppm	parts per million
ppmv	parts per million by volume
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RK	Redlich-Kwong
SISO	Single-Input Single-Output
SP	Sollwert
USOPDT	Underdamped Second-Order Plus Dead Time
WEO	World Energy Outlook

Indizes hochgestellt

0	Ausgangszustand
∞	bei unendlicher Verdünnung in Wasser oder im Gemisch
*	asymmetrische Zustand
\wedge	Näherungsmodell
BORN	Born-Modell
l	auf die Flüssigphase bezogen
E	Exzessgröße
NRTL	NRTL-Modell
PHD	Pitzer-Debye-Hückel-Modell
Set	Sollwert
v	auf die Gasphase bezogen

Indizes tiefgestellt

0	Reinstoff
A	Lösungsmittelkomponente A
a, a', a''	Anion
c, c', c''	Kation
ca	Elektrolyt bestehend aus Kation c und Anion a
ci	auf den Kritischen Punkt einer Komponente i bezogen
el	Elektrisch
i	Komponente oder Spezies i
j	Komponente j
k	Komponente k
m	Molekül
max	Maximum
min	Minimum
s	Lösungsmittel
th	theoretisch
w	Wasser

1 Einleitung

1.1 Relevanz des Themas

Die gegenwärtig beobachteten Trends beim Energieverbrauch und bei den CO₂-Emissionen stehen laut der International Energy Agency (IEA) in direktem Widerspruch zu den wiederholten Warnungen des United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), dem zufolge die weltweiten CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2050 im Vergleich zum Niveau im Jahr 2000 um mindestens 50% gesenkt werden müssen, um den langfristigen durchschnittlichen globalen Temperaturanstieg auf 2,0 bis 2,4°C zu begrenzen. Neuste Untersuchungen deuten daraufhin, dass sich der Klimawandel sogar schneller vollzieht als ursprünglich angenommen und dass selbst das Ziel einer Emissionssenkung um 50% bis zum Jahr 2050 zur Abwendung der Gefahren des Klimawandels unter Umständen nicht ausreicht. [17]

Die Energy Technology Perspectives 2010 (ETP 2010) von der IEA enthält aktualisierte Szenarien für den Zeitraum von heute bis zum Jahr 2050, die aufzeigen, wie sich der Energieverbrauch zukünftig ändern könnte und welche neue Technologien in der Zukunft wahrscheinlich die größte Rolle spielen werden. Dabei werden zwei Hauptszenarien verwendet: [17]

- Das Basisszenario, welches dem Referenzszenario des World Energy Outlook 2009 (das bis zum Jahr 2030 reicht) folgt und es bis zum Jahr 2050 verlängert, wobei eine Einführung von neuen energie- und klimapolitischen Maßnahmen seitens des Staates ausgeschlossen wird.
- Das BLUE-Map-Szenario, welches eine Halbierung der weltweiten energiebedingten CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2050 voraussetzt und die kostengünstigste Möglichkeit zur Realisierung dieses Ziels durch die Markteinführung existierender und neuer CO₂-armer Technologien untersucht. Dabei sind die BLUE-Szenarien mit einer Verbesserung der Versorgungssicherheit (z.B. durch einer Verringerung der Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen) und weiteren Vorteilen für die wirtschaftliche Entwicklung (z.B. verbesserte Gesundheit aufgrund geringerer Luftverschmutzung) verbunden.

Da gegenwärtig etwa 41% der energiebedingten CO₂-Emissionen aus der Stromerzeugung stammen, muss die Dekarbonisierung der Stromerzeugung im Zentrum der Bemühungen zur Erzielung einer drastischen Senkung der weltweiten CO₂-Emissionen stehen. Bislang erfolgte fast 70% der globalen Stromerzeugung mit fossilen Brennstoffen, wobei Kohle mit 42% der wichtigste Energieträger ist [17]. Wie dies in der Zukunft möglicherweise aussehen könnte, ist in Abbildung 1-1 dargestellt.

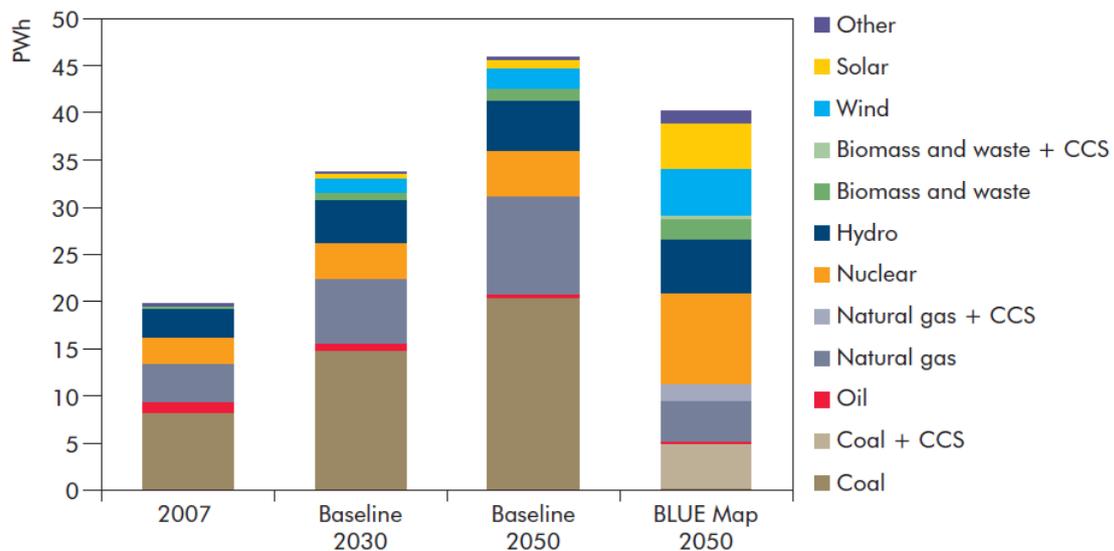


Abbildung 1-1: Entwicklung der globalen Stromerzeugung nach Energieträger und Szenario [17]

Der Abbildung kann entnommen werden, dass im Basisszenario über zwei Drittel der weltweiten Stromerzeugung mit fossilen Brennstoffen erfolgt und im Jahr 2050 mit einer 149% höheren auf Kohle basierenden Stromerzeugung als im Jahr 2007 zu rechnen ist, die 44% der gesamten Stromerzeugung entspricht. [17]

Die Konsequenz dieser fortgesetzten Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen (insbesondere Kohle) ist, dass sich im Basisszenario die CO₂-Emissionen aus der Stromerzeugung bis zum Jahr 2050 fast verdoppeln. Hingegen wird im BLUE-Map-Szenario mit einer nahezu 90%igen Verringerung der CO₂-Intensität der Stromerzeugung (im Vergleich zum Niveau von 2007) gerechnet, wobei etwa die Hälfte des weltweit erzeugten Stroms aus erneuerbaren Energien und etwas weniger als ein Viertel aus Kernkraftwerken kommt. Maßgeblich für diese Entwicklung ist auch, dass sich die CO₂-Emissionen der verbleibenden Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen infolge der weitgehenden Einführung von Technologien zur CO₂-Abtrennung und -Speicherung (CCS) wesentlich verringern (Abbildung 1-2). [17]

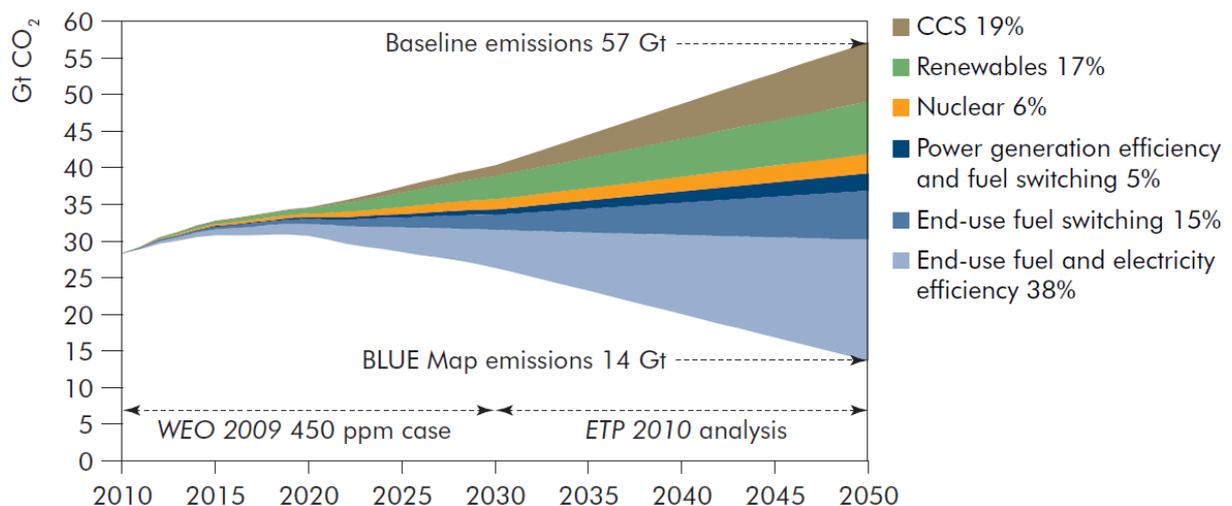


Abbildung 1-2: Schlüsseltechnologien zur Senkung von CO₂-Emissionen im BLUE-Map-Szenario [17]

Von den drei für die Stromerzeugung relevanten CCS-Technologiepfaden (d.h. Post-Combustion, Pre-Combustion und Oxyfuel) sieht das BLUE-Map-Szenario zeitnahe Projekte hauptsächlich bestehend aus Post-Combustion-Capture Technologien für Kohlekraftwerke in OECD¹-Länder vor, wobei andere CO₂-Abscheidetechnologien im Laufe der Zeit einen immer größeren Anteil einnehmen werden. Die Post-Combustion-Capture Technologie (PCC) hat den entscheidenden Vorteil, dass der Eingriff in den bestehenden Kraftwerksbetrieb am geringsten unter allen CCS-Technologien ausfällt. Das bedeutet, dass die PCC-Technologie den größten Einfluss auf bestehende und derzeit im Bau befindliche Kraftwerke haben wird. [17] Von den möglichen PPC-Technologien zeigen nach Ansicht von [35] die Rauchgaswäschen mit chemischen Lösungsmitteln das größte Potential, um mittelfristig in großtechnischen Kohlekraftwerken im kommerziellen Betrieb zur Anwendung zu kommen.

Obwohl die Post-Combustion-Konzepte als die flexibelsten in Bezug auf den Prozessbetrieb und die Integration mit einem vorgeschalteten Kraftwerk gelten, sind zum einen die Kenntnisse über die Auswirkungen eines variierenden Betriebs des Kraftwerkes auf die Funktionsfähigkeit der Post-Combustion-CO₂-Abtrennungsanlage begrenzt. Zum anderen ist der Einfluss eines spezifischen Aufbaus einer solchen Anlage auf den optimalen Betrieb unter solchen Bedingungen noch unbekannt. [23] Wie wird zum Beispiel ein Teillastbetrieb des Kohlekraftwerks die Wasserbilanz des Systems beeinträchtigen? Wie reagiert die Abtrennungsanlage, wenn im Zuge des Einsatzes einer anderen Kohleart das zugeführte Rauchgas in der Durchflussrate und der Zusammensetzung variiert? Es ist deshalb notwendig, das dynamische Verhalten der Abtrennungsanlage bei Prozessstörungen, wie z.B. eine Änderung der Betriebsbedingungen im Kraftwerk zu untersuchen.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Zusammenfassend lassen sich die beiden Ziele der Arbeit wie folgt formulieren:

- 1) Entwicklung eines aussagekräftigen Prozessmodells zur Post-Combustion CO₂-Abscheidung für das Referenzlösungsmittel Monoethanolamin in der Simulationsumgebung Aspen Plus;
- 2) Implementieren dieses Modells in Aspen Plus Dynamics für eine nachfolgende Untersuchung des dynamischen Verhaltens des gesamten CO₂-Abtrennungsprozesses.

Obwohl dynamische Modellierungen und Simulationen zur Post-Combustion CO₂-Abscheidung mit Monoethanolamin (MEA) von mehreren Autoren bereits vorliegen, bestehen sehr wenige Arbeiten zur dynamischen Simulation des gesamten Absorptionsprozesses. So beziehen sich die dynamischen Modellierungen und Simulationen von Lawal et al. [24] sowie Kvamsdal et al. [23] unter Anwendung der Software gPROMS lediglich auf den Absorber, während Ziaii et al. [50] in Aspen Custom Modeler (ACM) nur den Stripper betrachten. Um das dynamische Verhalten des CO₂-Abtrennungsprozesses bei Störungen zu untersuchen, ist eine dynamische Simulation des Gesamtprozesses erforderlich.

Da aber bislang noch keine Simulation der Post-Combustion CO₂-Abtrennung mittels chemischer Absorption unter Verwendung des Softwareprogramms Aspen Plus Dynamics vorgenommen worden ist, liegt der Schwerpunkt der Arbeit in der Aufzeigung einer Möglichkeit zur dynamischen Simulation des Gesamtprozesses mit geschlossenem Lösungsmittelkreislauf.

¹ Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl.: Organisation for Economic Cooperation and Development)

1.3 Aufbau der Arbeit

Als Leitfaden für den Leser ist die gesamte Struktur der vorliegenden Arbeit nachfolgend kurz beschrieben.

In Kapitel 2 wird ein Überblick über die einschlägige Literatur präsentiert. Der grundlegende Aufbau und die Funktionsweise des Prozesses zur Post-Combustion CO₂-Abscheidung mit einem chemischen Lösungsmittel werden zunächst beschrieben. Anschließend wird die theoretische Basis des Elektrolyt-NRTL-Modells erläutert, welches für die numerische Prozesssimulation in Aspen Plus zugrundegelegt wird. Zum Schluss werden Mehrgrößenregelungen und besonders die Prinzipien vermaschter Regelungen behandelt, welche im Zuge der dynamischen Simulationen Anwendung finden.

In Kapitel 3 wird das in Aspen Plus abgebildete stationäre Prozessmodell für die CO₂-Absorption ausführlich vorgestellt, wobei auch auf die Validierung des thermodynamischen Modells eingegangen wird. Kapitel 4 illustriert anhand eines einfachen Modells des Absorbers die grundlegenden Operationen für den Übergang von einer stationären Simulation zu einer dynamischen Simulation. Die Erkenntnisse aus den Simulationen mit diesem einfachen Modell werden dann in Kapitel 5 zum Aufbau des Gesamtprozessmodells genutzt. Um eine mögliche Anwendung des Prozessmodells für die Untersuchung des dynamischen Verhaltens des CO₂-Abtrennungsprozesses in Aspen Plus Dynamics zu demonstrieren, wird das transiente Verhalten und die Regelbarkeit des Prozesses für vier verschiedene Szenarien untersucht.

Kapitel 6 fasst schließlich die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit zusammen und enthält Empfehlungen für künftige Arbeiten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Post-Combustion CO₂-Abtrennung mittels chemischer Absorption

Es bestehen unterschiedliche Verfahren/Prozesse zur Realisierung der Post-Combustion CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksgasen wie z.B. die Adsorption, physikalische Absorption, kältetechnische Verfahren oder die Membrantechnik. Da allerdings der CO₂-Partialdruck im Rauchgas von Kohlekraftwerken vergleichsweise gering ist², können Technologien wie die Anwendung physikalischer Lösungsmittel oder Gastrennungsmembrane, in denen hohe CO₂-Partialdruckgefälle als treibende Kraft benötigt werden, für die Post-Combustion CO₂-Abtrennung nicht ökonomisch sinnvoll eingesetzt werden. Von den möglichen Post-Combustion-Verfahren gilt also die Anwendung von Rauchgaswäschen mit chemischen Lösungsmitteln als die technisch am weitesten fortgeschrittene und als die für diesen Einsatz am besten geeignete. [35]

2.1.1 CO₂-Abtrennungsprozess

Abbildung 2-1 zeigt das vereinfachte Schema eines typischen Prozesses zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Kraftwerksrauchgasen mittels chemischer Absorption.

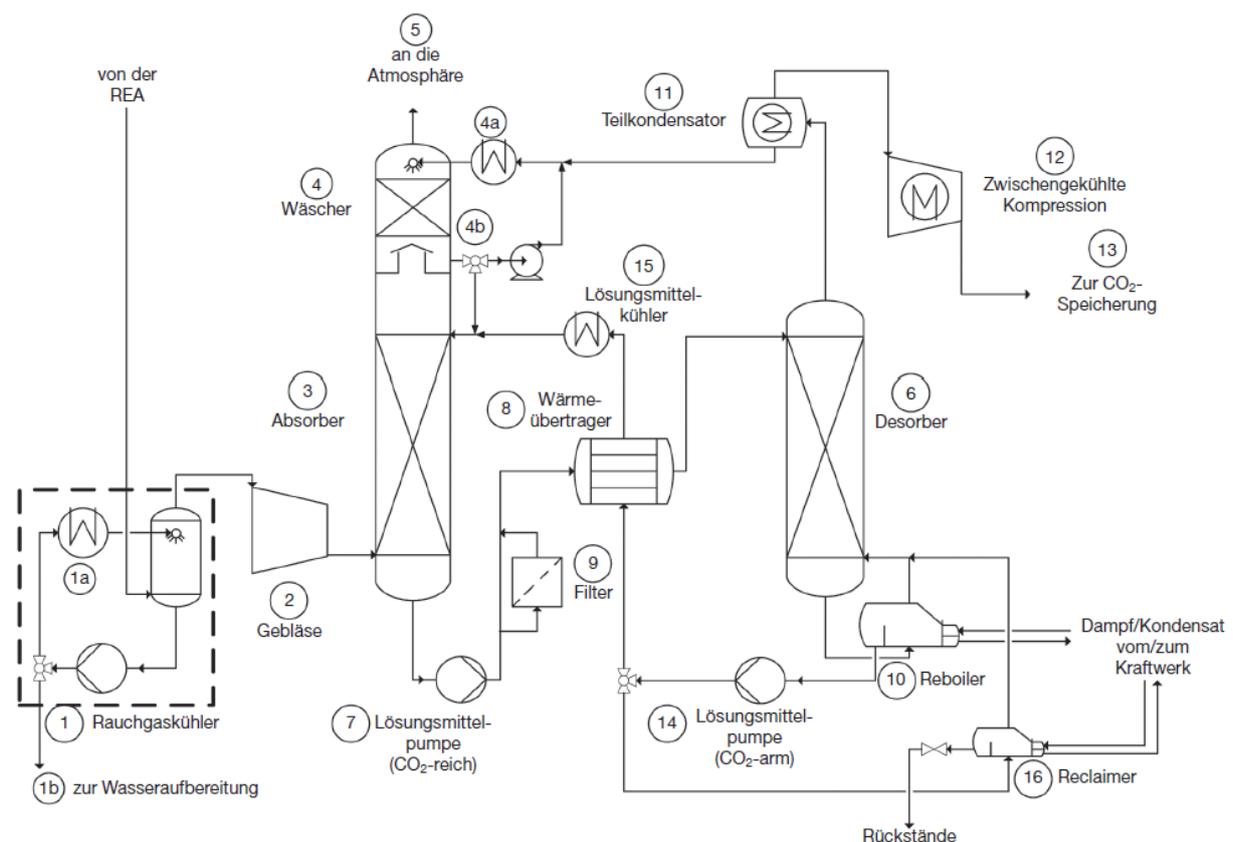


Abbildung 2-1: Vereinfachtes Schema des Post-Combustion CO₂-Abtrennungsprozesses [35]

Das von der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) kommende Rauchgas wird normalerweise zur Verbesserung der Absorption in der Kolonne zunächst im Rauchgaskühler (1) gekühlt, bevor es nach

² Nach der Entschwefelung und Rauchgaskühlung liegt das Rauchgas typischerweise bei einer Temperatur von ca. 40-50°C sowie Umgebungsdruck vor, d.h. der CO₂-Partialdruck liegt im Bereich von 30-160mbar [42].

dem Gebläse (2) am unteren Ende des Absorbers eintritt. Dieses zusätzliche Rauchgasgebläse ist zur Überwindung der durch die Absorberkolonne (3) eingebrachten Druckverluste im Rauchgaspfad (ca. 50 bis 100mbar) erforderlich und stellt den größten elektrischen Verbraucher im gesamten Abtrennungsprozess dar. Beim Aufstieg des Rauchgases in der Absorberkolonne wird das CO₂ von einem im Gegenstrom zum Gas geführten Lösungsmittel absorbiert. Das nahezu CO₂-freie Gas verlässt den Absorber an die Atmosphäre (5), wobei der am Kopf des Absorbers platzierte Wäscher (4) in erster Linie zur Minimierung des Lösungsmittelschlupfes an die Umgebung dient. Der Wäscher kann aber auch dazu verwendet werden, eine neutrale Wasserbilanz des CO₂-Abtrennungsprozesses zu erreichen. Dabei kann die Wasserbilanz sowohl über die Einstellung der Temperatur des Waschwassers in der Waschsektion (4a) als auch über das Rücklaufverhältnis zum Absorber und damit über die im Kreis geführte Waschwassermenge (4b) geschlossen werden. Um die Aufkonzentration des Lösungsmittels oder Akkumulation von Partikel in der Waschsektion zu verhindern, wird Make-up Wasser durch die Rückführung von Wasser aus dem Desoberkopfkondensator zum Wäscher vorgesehen. [35]

Vor dem Regenerationsschritt, bei dem das absorbierte CO₂ von dem beladenen Lösungsmittel in der Desorberkolonne (6) abgeschieden wird, wird das CO₂-reiche Lösungsmittel am unteren Ende des Absorbers gesammelt und mittels Lösungsmittelpumpe (7) zum Desorber (Regenerator, Stripper) gepumpt. Dabei passiert das CO₂-reiche Lösungsmittel einen Kreuzstromwärmeübertrager (8), in welchem Wärme vom CO₂-armen auf den CO₂-reichen Lösungsmittelstrom übertragen wird. In den mechanischen Filtern (9) wird ständig ein Teil der Lösung (10 bis 15%) von Feststoffen und Abbauprodukten befreit. [35]

Am Kopf des Desorbers (6) wird das CO₂-reiche Lösungsmittel zugeführt und fließt über Kolonneneinbauten abwärts. Aufgrund der Wärmezufuhr gibt die CO₂-reiche Lösung das gebundene CO₂ wieder ab, welches zum oberen Ende der Kolonne aufsteigt. Die zur Trennung des CO₂ vom Lösungsmittel notwendige Regenerationswärme wird durch einen im Gegenstrom aufsteigenden Dampf bereitgestellt, der hauptsächlich aus CO₂ und Wasserdampf besteht. Dieser Dampf wird im Sumpfvverdampfer des Desorbers, dem sogenannten Reboiler (10), produziert. Hierzu kondensiert der normalerweise aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf des Kraftwerkes entnommene Niederdruckdampf in den Rohrbündeln des Reboilers, wobei die freiwerdende latente Wärme auf das Lösungsmittel auf der anderen Seite der Rohre übertragen wird. [35]

Im Teilkondensator (11) am oberen Ende des Desorbers werden die kondensierbare Dämpfe zurückgehalten. Das verbleibende CO₂ kann nun als reicher Gasstrom entnommen und verdichtet (12) werden, um den Transport zur Speicherstätte zu ermöglichen (13). Das nun CO₂-arme Lösungsmittel wird am unteren Ende des Desorbers gesammelt und mittels Lösungsmittelpumpe (14) zum Absorber zurückgeführt. Dabei passiert das Lösungsmittel den Kreuzstromwärmeübertrager und den Lösungsmittelkühler (15), in dem es auf die gewünschte Absorbentemperatur (typischerweise 40°C) gekühlt wird. Das gekühlte Lösungsmittel wird schließlich am oberen Ende des Absorbers zugeführt, wodurch der Prozesskreislauf geschlossen wird. [35]

Um die Lösungsmittelverluste durch Bildung von wärmostabilen Salzen (Heat Stable Salts – HHS) zu reduzieren, muss in regelmäßigen Abständen ein Teil der CO₂-armen Lösung im sogenannten Reclaimer (16) durch Zufuhr von Wärme und Natriumhydroxid (NaOH) aufbereitet werden. Das zurückgewonnene Lösungsmittel wird gasförmig in den Desorber zurückgeführt und die Rückstände im Sumpf des Reclaimers werden fachgerecht entsorgt. [35]

2.1.2 Monoethanolamin als Lösungsmittel für die CO₂-Abtrennung

Das bekannteste und für die CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen von Kohlekraftwerken wohl bislang am häufigsten diskutierte Lösungsmittel ist Monoethanolamin (MEA), ein primäres Amin. MEA wird bereits in verschiedenen kommerziellen Prozessen genutzt, wobei wässrige Lösungen mit 15 bis 30 Massenanteilen in % MEA verwendet werden. Während die Absorption bei Temperaturen um die 40°C stattfindet, erfolgt die Regeneration des Lösungsmittels bei 120 bis 130°C. Weiterhin weist MEA im Vergleich zu anderen Aminen hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und damit eine hohe CO₂-Absorptionsrate auf, was zur Erreichung von hohen Beladungen möglichst nah am theoretischen Maximum (d.h. chemischen Gleichgewicht) mit realisierbaren Höhen für die Absorber- und Desorberkolonne notwendig ist. [35]

Andererseits zeigt MEA eine Reihe von unerwünschten Eigenschaften, von denen vor allem der hohe spezifische Wärmebedarf für die Regeneration des Lösungsmittels von etwa 3 bis 4 GJ/t CO₂ zu nennen ist. Dieser spezifische Wärmebedarf im Reboiler lässt sich laut [34] im Allgemeinen durch folgende drei relative Anteile beschreiben:

- Die Wärme, die benötigt wird, um das CO₂ vom Lösungsmittel zu trennen³,
- die Verdampfungswärme, die benötigt wird, um den Dampf im Reboiler zu erzeugen und
- die sensible Wärme, die benötigt wird, um das Lösungsmittel von der Temperatur nach dem Kreuzstromwärmeübertrager auf Desorbtemperatur aufzuheizen.

Angesichts des hohen Wärmebedarfs müssen große Mengen Niederdruckdampf vom Wasser-Dampf-Kreislauf (rund 50% bei einer CO₂-Abscheiderate von 90%) entnommen werden, wodurch sich ein erheblicher Wirkungsgradverlust für das Kraftwerk ergibt. Des Weiteren ist MEA anfällig bezüglich einer Degradation bei Anwesenheit von Sauerstoff, wobei diese oxidative Degradation aber durch den Einsatz von Inhibitoren reduziert werden kann. Einhergehend besteht auch eine Degradation des Lösungsmittels durch SO_x und NO_x, so dass zur Reduzierung des Lösungsmittelverbrauchs bei MEA-basierten Prozessen SO_x- und NO_x-Grenzwerte unterhalb von 10 bzw. 20 ppmv gefordert werden. [35]

Eine weitere negative Eigenschaft ist die thermische Degradation, bei der es über einer Temperatur von etwa 125°C und bei Anwesenheit von CO₂ zu einer Polymerisation der Kabamat-Ionen (RNHCOO⁻) kommt. Durch diesen Vorgang wird die Regeneration des Lösungsmittels im Desorber verhindert, indem ein Teil des Lösungsmittels deaktiviert wird. Folglich sollte die Temperatur im Desorber unter 125°C gehalten werden, was bei Verwendung einer wässrigen 30 Ma-% MEA-Lösung einem Betriebsdruck des Desorbers von ca. 2,1 bar entspricht. [35]

Schließlich weisen die Abbauprodukte von Monoethanolamin hochkorrosive Eigenschaften auf, so dass zuverlässige Korrosionsinhibitoren verwendet werden müssen. Da das Korrosionspotential mit steigender Lösungsmittelkonzentration zunimmt, war bislang der Einsatz von MEA-Konzentrationen zwischen 15 und 30 Ma-% in kommerziellen Anlagen nur möglich, obwohl höhere Konzentrationen eine positive Auswirkung auf die Energiebilanz haben würden. [35]

³ Nach [34] kann bei einem CO₂-Abscheideprozess mit einer 30Ma-% MEA-Lösung lediglich 50-60% des gesamten Wärmebedarfs im Reboiler der Wärme zur Trennung des CO₂ vom Lösungsmittel zugeschrieben werden.

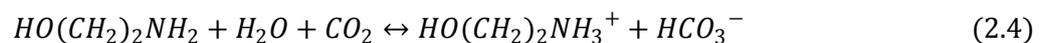
2.1.3 Wässrige Monoethanolamin-Kohlendioxid-Reaktionen

Der maßgebliche Reaktionsweg bei der Absorption des CO₂ in MEA (HO-CH₂-CH₂-NH₂) ist die Karbamatbildung nach Reaktion (2.1) bzw. (2.2): [35]



Würde die Absorption des Kohlendioxids ausschließlich über diesen Weg stattfinden, wäre lediglich eine maximale Beladung von 0,5 Mol CO₂ pro Mol MEA möglich, weil für jedes Karbamat-Ion ein zweites Aminmolekül für die Protonierung (d.h. die Reaktion von einem freien Wasserstoffatom mit jeweils einem anderen Aminmolekül zu RNH₃⁺) benötigt wird. [35]

Kohlendioxid kann allerdings auch mittels Reaktion (2.2) bzw. (2.3) zu Bikarbonat reagieren: [35]



Die Bildung von Bikarbonat ermöglicht eine höhere CO₂-Beladung, weil auf diesem Reaktionsweg 1 Mol CO₂ pro Mol MEA chemisch absorbiert werden kann. Da die Bikarbonatbildung aber lediglich einen geringen Anteil der Absorption ausmacht, liegt die maximale CO₂-Beladung normalerweise in dem Bereich von 0,5 bis 0,6 Mol CO₂ pro Mol MEA. [35]

2.2 Elektrolytthermodynamik

Bei der reaktiven Absorption liegen meistens wässrige Systeme mit sowohl molekularen als auch elektrolytischen Komponenten vor, die zum Teil erhebliche Abweichungen von idealem Verhalten aufweisen. Dabei sind die elektrolytischen Spezies entweder die Reaktionsprodukte von absorbierten Gasen oder die Dissoziationsprodukte von gelösten Salzen. Zur Berechnung von Gas-Flüssigkeit-Gleichgewichten solcher Systeme hat sich unter anderen das Elektrolyt-Nonrandom-Two-Liquid-Modell etabliert, das im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird. [14]

2.2.1 Electrolyte-Nonrandom-Two-Liquid Modell

Das Elektrolyt-NRTL-Modell (ELECNRTL) kann zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für elektrolytische und molekulare Spezies in wässrigen sowie gemischten Lösungsmitteln herangezogen werden, wozu die binären Wechselwirkungsparameter der Spezies (molekular-molekular, molekular-elektrolytisch, elektrolytisch-elektrolytisch) benötigt werden. [14] Geht die Konzentration der elektrolytischen Spezies in der flüssigen Phase gegen Null, reduziert sich das Modell zum wohlbekannten NRTL-Modell [16].

Das Modell, das auf Chen et al. zurückgeht, basiert auf zwei grundlegende Annahmen: [16]

- **Die Annahme einer Abstoßung gleichnamig geladener Ionen (*like-ion repulsion assumption*):** unterstellt, dass die lokale Zusammensetzung von Kationen um Kationen (und ebenso für Anionen um Anionen) Null ist. Dies basiert auf der Annahme, dass die abstoßenden Kräfte zwischen Ionen gleicher Ladung extrem groß sind. Diese Annahme kann

wiederum auf der Grundlage gerechtfertigt werden, dass die abstoßenden Kräfte zwischen gleichnamig geladenen Ionen für benachbarte Spezies sehr stark sind.

- **Die Annahme einer lokalen Elektroneutralität (*local electroneutrality assumption*):** unterstellt, dass die Verteilung von Kationen und Anionen um einer zentralen molekularen Spezies so ist, dass die netto lokale ionische Ladung Null ist.

Der von Chen vorgeschlagene Ausdruck für die Gibbsche Exzessenergie setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Ersterer Beitrag ist für die weiterreichenden Ion-Ion-Wechselwirkungen, die jenseits der unmittelbaren Umgebung einer zentralen ionischen Spezies existieren. Der zweite Beitrag gilt in Bezug auf die lokalen Wechselwirkungen, die in der unmittelbaren Umgebung einer beliebigen zentralen Spezies existieren. Zur Berücksichtigung der weiterreichenden Ion-Ion-Wechselwirkungen wird im Rahmen des Elektrolyt-NRTL-Modells das asymmetrische Pitzer-Debye-Hückel (PDH) Modell und die asymmetrische Born-Gleichung verwendet, während der Beitrag für die lokalen Wechselwirkungen durch das NRTL-Modell berücksichtigt wird.⁴ [16]

Für das Pitzer-Debye-Hückel-Modell kann die asymmetrische Gibbsche Exzessenergie wie folgt ausgedrückt werden: [16]

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = - \sum_i x_i \cdot \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{0,5} \left(\frac{4 \cdot A_\phi \cdot I_x}{\rho_{PDH}}\right) \cdot \ln(1 + \rho_{PDH} \cdot I_x^{0,5}) \quad (2.5)$$

mit der molaren Masse des Lösungsmittels M_s , dem Molenbruch x_i der flüssigen Phase, „closest approach“-Parameter ρ_{PDH} und der stoffmengenanteilsbezogenen Ionenstärke I_x . Der Debye-Hückel Parameter A_ϕ ist definiert als: [16]

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho_s}{1000}\right)^{0,5} \left(\frac{e^2}{D_w kT}\right)^{1,5} \quad (2.6)$$

mit der Avogadro-Konstante N_A , Dichte des Lösungsmittels ρ_s , Elementarladung e , Dielektrizitätskonstante des Wassers D_w und der Boltzmann-Konstante k . Die Ionenstärke kann wie folgt definiert werden: [16]

$$I_x = 0,5 \sum_i x_i \cdot z_i^2 \quad (2.7)$$

Das Elektrolyt-NRTL-Modell verwendet stets die unendliche Verdünnung in wässriger Lösung (d.h. in reines Wasser) als Referenzzustand für die Ionen, auch wenn ein gemischtes Lösungsmittel vorliegt [26]. In gemischten Lösungsmitteln kommt es zu einer Änderung des Referenzzustands aufgrund des Unterschieds in den Dielektrizitätskonstanten. Um die Gibbsche Energie der ionischen Spezies von dem Zustand unendlicher Verdünnung bei gemischten Lösungsmitteln auf einen ähnlichen

⁴ Es bestehen unterschiedliche Referenzzustände für Lösungsmittelkomponente (z.B. Wasser) und gelöste Spezies (z.B. CO₂). Der Referenzzustand für Lösungsmittel ist durch die reine Lösungsmittelkomponente bei Systembedingungen gegeben, was als symmetrischer Zustand bezeichnet wird und den Aktivitätskoeffizienten γ_s einer Lösungsmittelkomponente s wie folgt definiert: $\gamma_s \rightarrow 1$ für $x_s \rightarrow 1$. Hingegen wird für undissoziierte Spezies der Referenzzustand durch diese Spezies bei unendlicher Verdünnung in reinem Wasser bei Systembedingungen definiert. Gemäß diesem asymmetrischen Zustand, welcher durch * gekennzeichnet ist, wird der Aktivitätskoeffizienten γ_i^* einer gelösten Spezies wie folgt definiert: $\gamma_i^* \rightarrow 1$ für $x_i \rightarrow 0$. [38]

Referenzzustand in wässriger Lösung zu beziehen, wird der asymmetrische Born-Korrekturterm eingeführt. Für die Born-Gleichung ist die Gibbssche Exzessenergie wie folgt definiert: [16]

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \left(\frac{e^2}{2kT} \right) \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w} \right) \left(\frac{\sum_i x_i \cdot z_i^2}{r_i} \right) 10^{-2} \quad (2.8)$$

mit dem Bornradius r_i und der Ladungszahl z_i .

Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Beiträgen für die weiterreichenden Ion-Ion-Wechselwirkungen, stellt das NRTL-Modell für die lokalen Wechselwirkungen ein symmetrisches Modell mit einem Referenzzustand basierend auf reinem Lösungsmittel und reinem, vollständig dissoziiertem Elektrolyt dar. Das Modell wird durch Verwendung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung normiert, um ein asymmetrisches Modell zu erhalten. Der Ausdruck für die Gibbssche Exzessenergie bei einem Mehrkomponentensystem kann wie folgt geschrieben werden: [16]

$$\begin{aligned} \frac{G_m^{*E,NRTL}}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\ & + \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,a'c} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

mit

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2.10)$$

$$\alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad \alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2.11)$$

$$G_{jc,a'c} = \exp(-\alpha_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}) \quad G_{ja,c'a} = \exp(-\alpha_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}) \quad (2.12)$$

$$G_{jm} = \exp(-\alpha_{jm} \tau_{jm}) \quad G_{ca,m} = \exp(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m}) \quad (2.13)$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad \tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (2.14)$$

Dabei beziehen sich die Indizes a, c und m auf Anionen, Kationen und Moleküle entsprechend, während sich die Indizes j und k auf beliebige Komponente beziehen. τ_{jk} ist der Wechselwirkungsparameter und α der sogenannte „non-randomness“-Parameter. Für den lokalen effektiven Molenbruch X_j einer Spezies j gilt: [16]

$$X_j = x_j \cdot C_j \quad (2.15)$$

($C_j = z_j$ für Ionen und $C_j = 1$ für Moleküle)

Erwähnenswert ist noch, dass der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung (2.7) den Beitrag der lokalen Wechselwirkungen darstellt, bei dem molekulare Spezies das Ortszentrum einnehmen. Der zweite und dritte Term stellen die Beiträge der lokalen Wechselwirkungen dar, bei denen Kationen und Anionen entsprechend das Ortszentrum sind. [26]

Der Ausdruck für die Gibbsche Exzessenergie des Elektrolyt-NRTL-Modells wird wie folgt als Summe des NRTL- und Pitzer-Debye-Hückel-Terms sowie der Born-Gleichung angegeben: [16]

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,NRTL}}{RT} \quad (2.16)$$

Der Aktivitätskoeffizient für eine elektrolytische oder molekulare Spezies i wird schließlich durch die partielle Ableitung der Gibbsche Exzessenergie nach der Stoffmenge n_i ermittelt: [16]

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{n G_m^{*E}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.17)$$

2.2.2 Redlich-Kwong-Gleichung

Neben der Nichtidealität der flüssigen elektrolytischen Phase muss bei den Berechnungen des Phasengleichgewichts auch die Nichtidealität der gasförmigen Phase berücksichtigt werden [14]. Als Beschreibungsansätze der gasförmigen Phase werden überwiegend Zustandsgleichungen benutzt, wie z.B. von Soave-Redlich-Kwong oder Peng-Robinson. In dieser Arbeit wird im Rahmen von Aspen Plus die zweiparametrische kubische Zustandsgleichung von Redlich-Kwong (RK) zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten verwendet: [6]

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0,5}}{V_m(V_m + b)} \quad (2.18)$$

mit den Koeffizienten a und b , die durch empirische Mischungsregeln mit den Koeffizienten der reinen Stoffe verknüpft sind.

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \cdot \sqrt{a_i} \quad (2.19)$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (2.20)$$

$$a_i = 0,42748023 \frac{R^2 T_{ci}^{2,5}}{P_{ci}} \quad (2.21)$$

$$b_i = 0,08664035 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.22)$$

2.3 Mehrgrößen-Prozessregelung

In Hinblick auf die Regelung stellt die CO₂-Absorption/Desorption aufgrund mehrerer, dem Prozess angeschlossenen Regel- und Stellgrößen ein Mehrgrößenregelungsproblem dar, bei dem die genannten Größen dynamisch gekoppelt sind. Während eine Reihe von anspruchsvollen Methoden für die Mehrgrößenregelung entwickelt worden sind, bleibt die konventionelle dezentrale Regelung nach [32] aufgrund ihrer einfachen und verständlichen Struktur der am weitesten verbreitete Ansatz zur Regelung von Mehrgrößensystemen. [38]

Die dezentrale Regelung behandelt ein Mehrgrößensystem oder MIMO (multiple-input multiple-output)-System als eine Ansammlung von mehreren SISO (single-input single-output) Regelkreisen, in denen jeder Regelgröße genau eine Stellgröße zugeordnet wird. Für ein MIMO-System, wie dem Absorptionsprozess mit MEA, gibt es eine Reihe von alternativen Kombinationen regelbarer und beeinflussbarer Variablen, die zur Entwicklung einer dezentralen Regelstruktur verwendet werden können. Die Auswahl verschiedener Sätze von Regel- und Stellgröße führt für einen gegebenen Prozess zu unterschiedlichen Kontrollstrukturen. Im Idealfall wird die aus der Auswahl der Regel- und Stellgrößen resultierende dezentrale Regelstruktur eine minimale Interaktion zwischen den SISO-Regelkreisen aufweisen.⁵ Die Gestaltung einer solchen Regelung erfordert daher ein gewisses Verständnis der dynamischen Charakteristika des Prozesses. Luyben et al. [32] bieten einen Überblick über die verfügbaren Methoden zur Identifizierung der Prozessdynamik, von denen die zwei einfachsten und bekanntesten in folgenden Abschnitten erläutert werden. [38]

2.3.1 Dynamisches Prozessverhalten

2.3.1.1 Methode der Übergangsfunktion

Das dynamische Prozessverhalten lässt sich anhand der Sprungantwort bzw. Übergangsfunktion, d.h. die Reaktion des Systems auf eine sprungförmige Veränderung der Eingangsgröße, beschreiben. Dabei wird durch Konstruktion der Wendetangente die Übergangsfunktion $h(t)$ eines Prozesses mit folgenden drei Größen charakterisiert: K_s (Übertragungsbeiwert oder Verstärkungsfaktor der Regelstrecke), T_a (Anstiegszeit) und T_u (Verzugszeit). Für eine grobe Approximation wird meist die Totzeit $T_t = T_u$ und die Zeitkonstante $T = T_a$ gesetzt. [46] Tabelle 2-1 illustriert die am häufigsten auftretenden Arten des dynamischen Prozessverhaltens.

Für die Zwecke der Prozessregelung können laut [25] die meisten chemische Prozesse durch das vereinfachte FOPDT (first-order plus dead time) Modell, das ein Verzögerungsglied 1. Ordnung und ein Totzeitglied (PT_1T_t -Glied) enthält, hinreichend gut dargestellt werden. Weitere chemische Prozesse lassen sich durch ein unterkritisch gedämpftes System 2. Ordnung mit Totzeit (USOPDT – underdamped second-order plus dead time) oder durch ein integrierendes System mit Totzeit approximieren. Letzteres ist ein besonderer Fall eines Systems 1. Ordnung und kann durch eine modifizierte Form des FOPDT-Modells dargestellt werden, welches als IPDT (integrating plus dead time) Modell bezeichnet wird. [38]

⁵ Der Satz regelbarer Variablen (Regelgrößen) wird laut [32] normalerweise nach bestem technischem Ermessen ausgewählt, während der Satz beeinflussbarer Variablen (Stellgrößen) mit Hilfe von Methoden wie z.B. dem Morari Resiliency Index gewählt wird. Einhergehend kann zur Eliminierung schlechter Zuordnungen von Variablen im Sinne von Regel- und Stellgröße auf eine Stabilitätsanalyse, d.h. den Niederlinski Index, zurückgegriffen werden. Diese Methoden kommen im Rahmen der Arbeit nicht zum Einsatz und für eine ausführliche Darstellung muss auf [49] verwiesen werden.

Tabelle 2-1: Übliche Arten des dynamischen Verhaltens chemischer Prozesse [38], [27]

Übertragungsfunktion des Prozesses	Sprungantwortkurve	Übergangsfunktion
<p>First-Order Plus Dead Time (FOPDT)</p> $G_s(s) = \frac{K_s \cdot e^{-T_t \cdot s}}{T \cdot s + 1}$		$\frac{h(t)}{A} = K_s \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-T_t}{T}}\right)$
<p>Integrating Plus Dead Time (IPDT)</p> $G_s(s) = \frac{K_s \cdot e^{-T_t \cdot s}}{T \cdot s}$ $= \frac{K_I \cdot e^{-T_t \cdot s}}{s}$		$\frac{h(t)}{A} = K_I \cdot (t - T_t)$
<p>Underdamped Second-Order Plus Dead Time (USOPDT)</p> $G_s(s) = \frac{K_s \cdot e^{-T_t \cdot s}}{T^2 s^2 + 2T\zeta s + 1}$ <p>mit $0 < \zeta < 1$</p>		$\frac{h(t)}{A} = K_s \left(1 - \frac{e^{-\zeta \frac{(t-T_t)}{T}}}{\sqrt{1-\zeta^2}} \sin(\omega(t - T_t) + \varphi)\right)$ $\omega = \frac{\sqrt{1-\zeta^2}}{T}$ $\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{1-\zeta^2}}{\zeta}\right)$

2.3.1.2 Methode des Stabilitätsrandes

Alternativ kann bei einer industriellen Anlage das dynamische Verhalten durch die Reaktion des Prozesses auf bestimmte Frequenzen identifiziert werden. Die wohl am weitesten verbreitete empirische Einstellregel ist die von Ziegler und Nichols (Schwingversuch), die auf dem Verhalten des geschlossenen Regelkreises an der Stabilitätsgrenze basiert. Beim Schwingversuch ist die Vorgangsweise folgende: [46]

- 1) Der jeweils verwendete Regler wird auf P-Verhalten geschaltet (d.h.: $T_N \rightarrow \infty$; $T_V \rightarrow 0$)
- 2) Die Reglerverstärkung wird, ausgehend von kleinen Werten solange vergrößert, bis der geschlossene Regelkreis Dauerschwingungen ausführt, d.h. bis sich dieser an der Stabilitätsgrenze befindet.
- 3) Der dabei eingestellte Wert der Reglerverstärkung wird als K_{pkrit} bezeichnet. Die Periodendauer der sich einstellenden Dauerschwingung T_{krit} wird gemessen.

- 4) Anhand entsprechender Tabellen werden die Regelparameter K_p , T_N und T_V für den verwendeten Reglertyp bestimmt.

Der große Nachteil dieser Methode ist, dass es häufig bei einer industriellen Anlage nicht möglich sein wird, den Regelkreis zur Ermittlung von $K_{p_{krit}}$ und T_{krit} im grenzstabilen Fall zu betreiben. [46]

Die alternative „Relay Feedback“ Methode, die auf Åström und Hägglung zurückgeht, hat durch [29] zur Systemidentifikation von hoch nichtlinearen Destillationskolonnen an Aufmerksamkeit gewonnen und ist seitdem zum Standardverfahren in der chemischen Prozessregelung geworden. Bei dieser von Luyben als „ATV“ (Autotune Variation) bezeichnete Methode wird der Regler durch einen Zweipunktregler mit Stellamplitude h ersetzt, wodurch die Eingangsgröße u zunächst um h erhöht wird. Sobald die Ausgangsgröße y zunimmt (nach einer Totzeit) schaltet die Stellamplitude in die entgegengesetzte Richtung, d.h. $u = -h$. Da die Phasenverzögerung $-\pi$ beträgt, entsteht eine Dauerschwingung mit Periode P_u (siehe Abbildung 2-2). Diese Periode der resultierenden Dauerschwingung ist gleich der kritischen Periodendauer, während sich die kritische Reglerverstärkung aus der Höhe h der Stellamplitude und der Oszillationsamplitude A approximieren lässt: [48]

$$K_u = \frac{4 \cdot h}{\pi \cdot A} \quad (2.23)$$

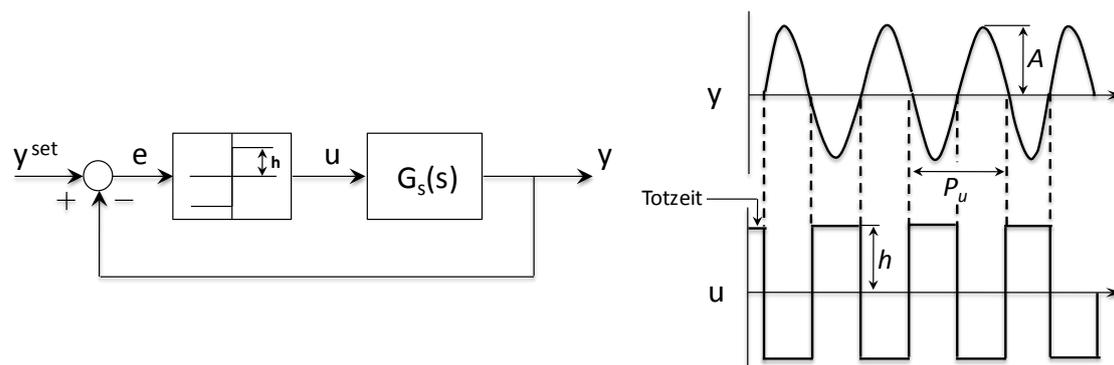


Abbildung 2-2: Relay Feedback Methode von Åström und Hägglung [48]

Im Gegensatz zum Schwingversuch nach Ziegler-Nichols kann mit der ATV-Methode durch sorgfältige Auswahl der Stellamplitude sichergestellt werden, dass keine große Gefährdung der Anlage besteht. Allerdings ist die ATV-Methode lediglich für Prozesse mit erheblicher Totzeit geeignet. [38]

Nachdem die Dynamik des Prozesses anhand einer der oben genannten Methoden ermittelt ist, können die Regelparameter mit Hilfe von praktischen Einstellregeln bestimmt werden. Obwohl die Ziegler-Nichols-Einstellregeln als die bekanntesten dieser Art gelten, sind sie nach Ansicht von [45] und [31] aufgrund der großen Reglerverstärkung sowie kurzen Nachstellzeit für die meisten Anwendungen der chemischen Prozessregelungen zu aggressiv. Die Einstellregel nach Tyreus-Luyben dagegen bietet eher konservative Einstellungen mit erhöhter Robustheit und ist laut [45] für die Anwendung in der chemischen Prozessregelung besser geeignet. [32] Die Einstellregeln nach Ziegler-Nichols als auch Tyreus-Luyben sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2: Einstellregeln nach Ziegler-Nichols und Tyreus-Luyben [32], [28]

Reglertyp	K_P	T_N (min)	T_V (min)
Ziegler-Nichols			
P	$\frac{T_a}{K_S \cdot T_u}$ oder $\frac{K_{P_{krit}}}{2}$	-	-
PI	$\frac{0,9 \cdot T_a}{K_S \cdot T_u}$ oder $\frac{K_{P_{krit}}}{2,2}$	$3,33 \cdot T_u$ oder $\frac{T_{krit}}{1,2}$	-
PID	$\frac{1,2 \cdot T_a}{K_S \cdot T_u}$ oder $\frac{K_{P_{krit}}}{2}$	$2 \cdot T_u$ oder $\frac{T_{krit}}{2}$	$\frac{T_u}{2}$ oder $\frac{T_{krit}}{8}$
Tyreus-Luyben			
PI	$\frac{0,49}{K_S \cdot T_u}$ oder $\frac{K_{P_{krit}}}{3,2}$	$8,75 \cdot T_u$ oder $2,2 \cdot T_{krit}$	-
PID	$\frac{0,72}{K_S \cdot T_u}$ oder $\frac{K_{P_{krit}}}{2,2}$	$8,75 \cdot T_u$ oder $2,2 \cdot T_{krit}$	$0,64 \cdot T_u$ oder $\frac{T_{krit}}{6,3}$

2.3.2 Vermaschte Regelungsstrukturen

Nach Ansicht von [27] lassen sich selbst mit bestmöglich eingestellten einschleifigen PID-Reglern jedoch nur beschränkte Güteforderungen erfüllen. Wesentliche Verbesserungen der Wirkung von Regelungen lassen sich aber erzielen, wenn die Struktur des einschleifigen Regelkreises erweitert wird. In den folgenden Abschnitten werden daher die vermaschte Regelungen kurz erläutert, von denen sich in der Praxis vor allem die Störgrößenaufschaltung, Kaskaden- und Verhältnisregelung bewährt haben.

2.3.2.1 Kaskadenregelung

Die Kaskadenregelung ist ein Sonderfall des Regelverfahrens mit Hilfsregelgröße, bei dem neben der eigentlichen Regelgröße Y eine Zwischengröße gemessen und als Hilfsgröße Y_H benutzt wird. Bei einer Kaskadenregelung gemäß Abbildung 2-3 wirkt der Hauptregler mit der Übertragungsfunktion G_{R2} nicht direkt auf das Stellglied, sondern liefert den Sollwert für den inneren, untergelagerten Hilfsregler mit der Übertragungsfunktion G_{R1} . Dabei bildet der Hilfsregler zusammen mit dem ersten Regelstreckenanteil G_{S1} einen Hilfsregelkreis, der dem Hauptregelkreis unterlagert ist. Durch den Hilfsregler können Störungen im ersten Regelstreckenanteil bereits soweit ausgeregelt werden, dass sie im zweiten Regelstreckenanteil stark reduziert oder gar nicht bemerkbar sind. [46]

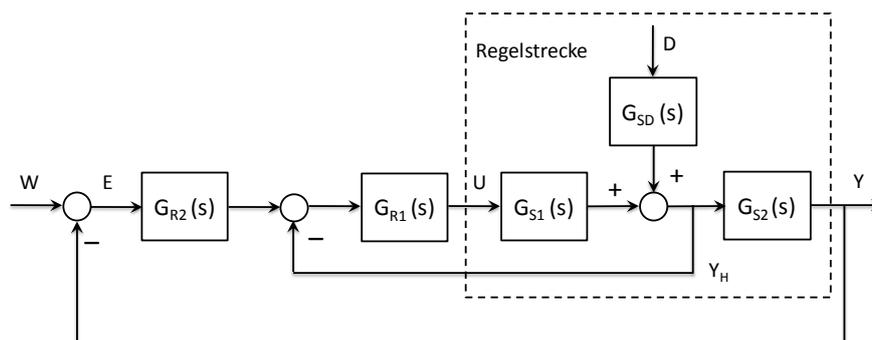


Abbildung 2-3: Blockschaltbild einer Kaskadenregelung [46]

Als typisches Beispiel einer Kaskadenregelung im Bereich der chemischen Verfahrenstechnik zeigt Abbildung 2-4 die Temperaturregelung für Stufe 5 innerhalb einer Destillationskolonne.

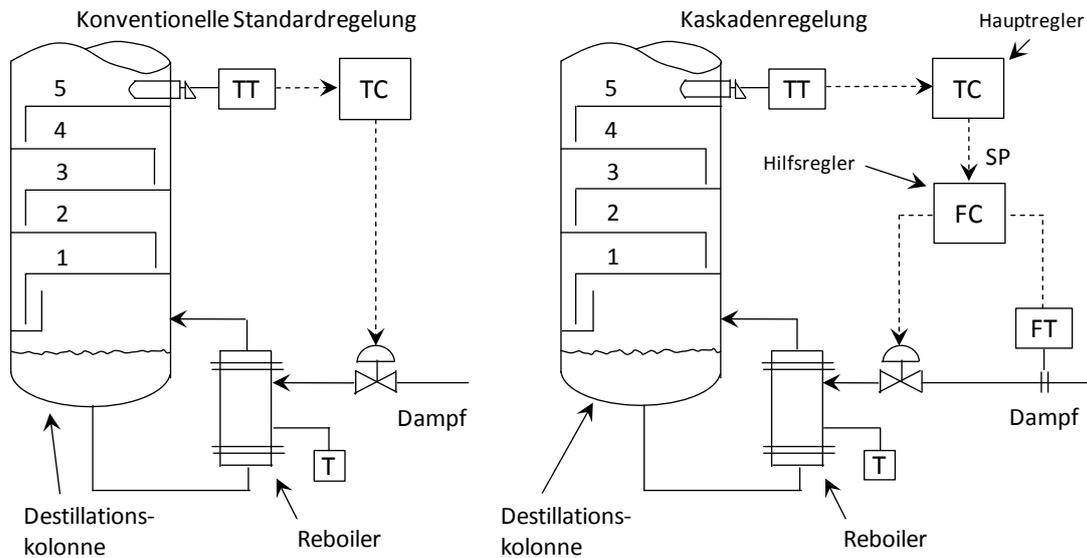


Abbildung 2-4: Einschleifige Temperaturregelung und Kaskadenregelung [32]

Bei einer angenommenen Druckerhöhung in der Dampfversorgung würde angesichts des größeren Druckabfalls über dem Regelventil der Dampfstrom zunehmen. Mit einer konventionellen einschleifigen Temperaturregelung erfolgt jedoch erst dann eine Korrektur, wenn der höhere Dampfstrom die Dampferzeugung im Reboiler steigert und der zunehmende Dampfstrom innerhalb der Kolonne die Temperatur auf Stufe 5 anfängt zu erhöhen. Insofern ist das gesamte System bereits durch eine Druckveränderung in der Dampfversorgung zum Reboiler gestört. Bei einer Kaskadenregelung wird andererseits die Zunahme im Dampfstrom durch den Durchflussregler für die Dampfversorgung (d.h. den Hilfsregler) sofort registriert und das Regelventil entsprechend betätigt, sodass der Dampfstrom wieder auf den Sollwert gebracht wird. So sind der Reboiler und die Kolonne nur unwesentlich durch die Störung im Dampfversorgungsdruck beeinträchtigt. [32]

2.3.2.2 Verhältnisregelung

Eine wichtige Variante der Durchflussregelung stellt die sogenannte Verhältnisregelung dar, bei der der Sollwert einer Durchflussregelung von einer anderen Durchflussmessung so vorgegeben wird, dass sich beide Durchflüsse um einen einstellbaren Faktor unterscheiden. Eine Verhältnisregelung setzt sich aus einem Regelkreis (Durchflussregelung) und einer Führungssteuerung zusammen [44]; sie ist daher laut [32] häufig Teil einer Störgrößenaufschaltung, die im folgenden Abschnitt behandelt wird.

Die Verhältnisregelung lässt sich anhand zwei alternativer Schemen umsetzen, welche in Abbildung 2-5 dargestellt sind.

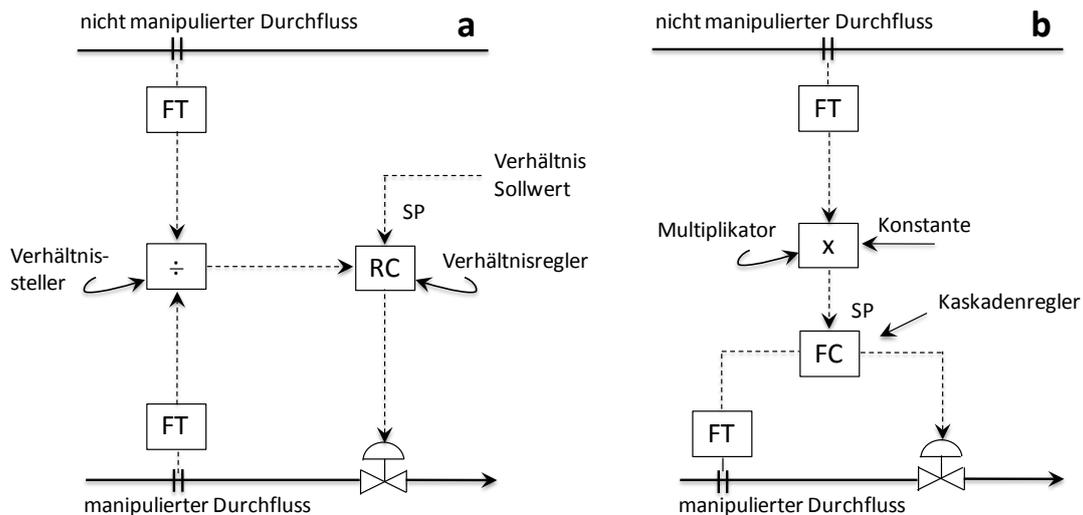


Abbildung 2-5: Alternative Schemen der Verhältnisregelung [32]

Im ersten Schema (a) werden beide Durchflüsse gemessen und deren Verhältnis (durch den Verhältnissteller) berechnet. Dieses errechnete Verhältnis wird dem konventionellen PI-Regler als Regelgröße zugeführt und mit dem Sollwert, der das gewünschte Verhältnis darstellt, verglichen. Stellgröße des Reglers ist das Regelventil im zu regulierenden Stoffstrom, das den Durchfluss zur Erhaltung dieses Verhältnisses entweder erhöht oder reduziert. Dagegen wird im zweiten Schema (b) der Durchfluss des nicht manipulierten Stoffstroms gemessen und dieses Signal mit einer Konstante multipliziert, wobei das Resultat das gewünschte Verhältnis zwischen den Stoffströmen darstellt. Das Ausgangssignal des Multiplikators dient schließlich als Sollwert für die Durchflussregelung, die als eine Kaskadenregelung ausgeführt ist. [32]

2.3.2.3 Störgrößenaufschaltung

Voraussetzung für die Anwendung einer Störgrößenaufschaltung ist die Messbarkeit der Störgröße D . Das Prinzip besteht darin, dass der Regler nicht erst Informationen über die Störung erhält, wenn der Einfluss der Störung am Ausgang der Regelstrecke messbar ist, sondern bereits früher über die Störung informiert wird. So kann diese Information schon im Vorfeld durch eine Vorwärtssteuerung mit der Übertragungsfunktion $G_D(s)$ zur Berechnung der Stellgröße u genutzt werden, durch welche die Störung letztendlich kompensiert wird (Abbildung 2-6). [27]

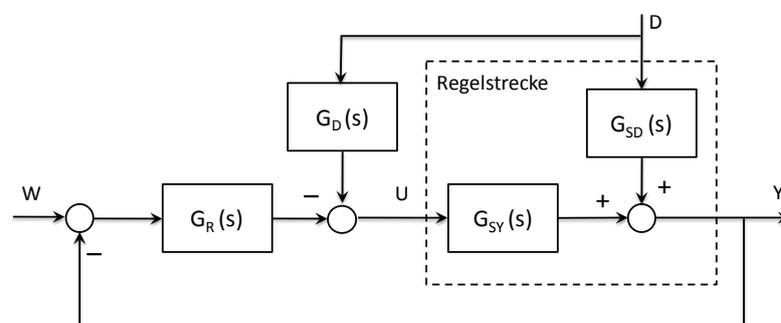


Abbildung 2-6: Blockschaltbild einer Störgrößenaufschaltung [27]

Eine Störgrößenaufschaltung kann z.B. bei einem Mischsystem verwendet werden, bei dem einer der beiden eintretenden Stoffströme als Störung wirkt (Abbildung 2-7). Dabei wird der Durchfluss des zu

manipulierenden Stoffstroms mit dem Durchfluss des nicht kontrollierten Stoffstroms ins Verhältnis gesetzt und dieses errechnete Verhältnis als Sollwert für den Durchflussregler verwendet, wodurch eine Störgrößenaufschaltung für Durchflussveränderungen entsteht. [32]

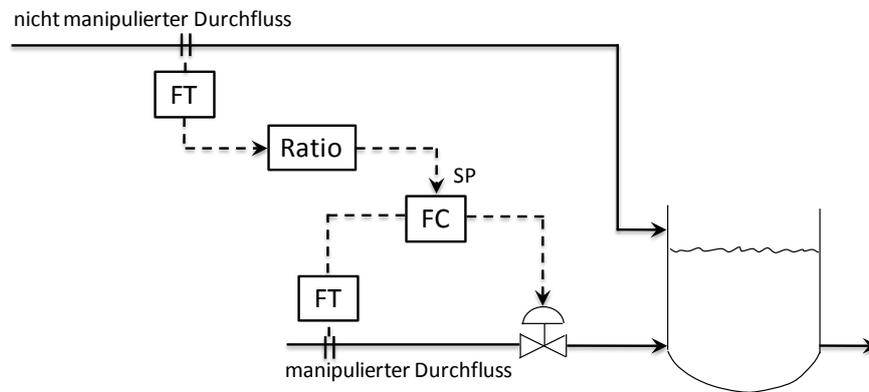


Abbildung 2-7: Störgrößenaufschaltung für Durchflussveränderungen [32]

3 Stationäre Prozesssimulation

3.1 Aspen Plus als Simulationsumgebung

Zur Simulation des Post-Combustion CO₂-Abscheideprozesses wird in dieser Arbeit das kommerzielle Prozesssimulationsprogramm Aspen Plus verwendet, das eines der am weitest verbreiteten Programmsysteme auf dem Gebiet der Fließschema-Simulation ist. Das Programm bietet zum einen die Möglichkeit stationäre verfahrenstechnische Prozesse über eine Verknüpfung verschiedener Grundoperationen (Unit Operations) nachzubilden sowie zu optimieren. Dabei kann auf eine umfangreiche Bibliothek von Modellen zur Stoffdatenberechnung einschließlich der erforderlichen Datenbanken für die benötigten Modellparameter zurückgegriffen werden. Zum anderen verfügt Aspen Plus als Simulationsumgebung über die Möglichkeit einer direkten Anbindung an das Programm Aspen Plus Dynamics zur nachfolgenden dynamischen Simulation des CO₂-Abscheidesprozesses (siehe Abschnitt 4.1).

3.2 Annahmen und Randbedingungen für die Simulation

Der in dieser Arbeit simulierte CO₂-Abtrennungsprozess ist für ein Kohlekraftwerk mit einer Bruttoleistung von ca. 1000 MW_{el} gedacht, welches von der Größe für die meisten der derzeit geplanten Kraftwerksprojekte typisch ist [37]. Die wesentlichen Daten werden aus [37] entnommen, um die Bedingungen für die Stoffströme und Blöcke (Unitoperationen) des Aspen Plus Prozessmodells zu spezifizieren.

Die folgenden Annahmen sind für den MEA-basierten CO₂-Absorptionsprozess in der Simulationsumgebung Aspen Plus zu nennen:

- Zur Reduzierung der Komplexität des Aspen Plus Simulationsprozesses wird die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) nicht in der Simulation modelliert. Das in das Gebläse eintretende Rauchgas gilt somit frei von NO_x und SO_x. Das Rauchgas besteht hauptsächlich aus N₂, CO₂, O₂ und H₂O (siehe Tabelle 3-1).
- Die beiden wichtigsten Lösungsmittel verwandte Phänomene, Korrosion und Degradation, werden nicht direkt im Simulationsmodell berücksichtigt.
- Eine 30 Ma.-% wässrige MEA-Lösung wird verwendet.
- Es wird eine konstante CO₂-Abtrennungsrate von 90% angenommen.
- Die Reinheit des Kohlendioxids im Produktstrom vom Stripper soll ca. 98%⁶ betragen
- Die Beladung des regenerierten Lösungsmittels beträgt 0,22 (mol CO₂^{tot}/mol MEA)
- Die CO₂-Verdichtung mit Zwischenkühlung wird nicht modelliert

In Tabelle 3-1 ist die verwendete Rauchgaszusammensetzung aufgeführt, welche nach [42] für ein Kohlekraftwerk typisch ist.

⁶ Eine Reinheit des Kohlenstoffdioxids von mindestens 98% ist für den Einsatz in „enhanced oil recovery (EOR)“ erforderlich [3].

Tabelle 3-1: Rauchgaszusammensetzung für CO₂-Abtrennung mittels wässriger MEA-Lösung

Komponente	Molanteil im Rauchgas [%]
N ₂	72,5
CO ₂	14,6
H ₂ O	9,5
O ₂	3,4

Für die Simulation des Absorptionsprozesses wird aufgrund einer Verwendung der von [37] bereits optimierten Prozessparameter davon ausgegangen, dass die Prozesskonfiguration im Sinne der Verbindung zwischen Absorber und Stripper weitestgehend optimiert ist. Deshalb erscheinen weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit – insbesondere in Hinblick auf eine Optimierung des Regenerationswärmebedarfs – nicht notwendig.

Die Randbedingungen dieser Arbeit für den Post-Combustion CO₂-Abtrennungsprozess sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Randbedingungen des CO₂-Abtrennungsprozesses in Aspen Plus [37], [33]

Variable	Wert
Rauchgasdruck	1,01325 bar
Rauchgasmassenstrom nach REA	1053 kg/s
Rauchgastemperatur nach REA	48,9 °C
Rauchgastemperatur am Absorbereintritt	40 °C
Rauchgas CO ₂ -Konzentration	14,6 Mol-%
Lösungsmitteltemperatur am Absorbereintritt	40°C
LMTD im Kreuzstromwärmeübertrager	10 K
Druckverlust im Absorber	80 mbar
Druckverlust im Stripper	50 mbar
Lösungsmittelpumpe Gesamtwirkungsgrad	0,80
Gebläse isentroper Wirkungsgrad	0,75
Gebläse mechanischer Wirkungsgrad	0,95
CO ₂ -Abtrenngrad	90 %
Anzahl der Prozessstränge für die Absorption	2
MEA Konzentration	30 Ma.-%
Beladung des regenerierten Lösungsmittels	0,22 (mol CO ₂ ^{tot} /mol MEA)

3.3 Aufstellen des Modells für den stationären Absorptionsprozess

In Abbildung 3-1 ist das Aspen Plus Fließbild des simulierten Absorptionsprozesses dargestellt, das in den wesentlichen Punkten dem in Abschnitt 2.1.1 abgebildeten CO₂-Abtrennungsprozess nachempfunden ist.

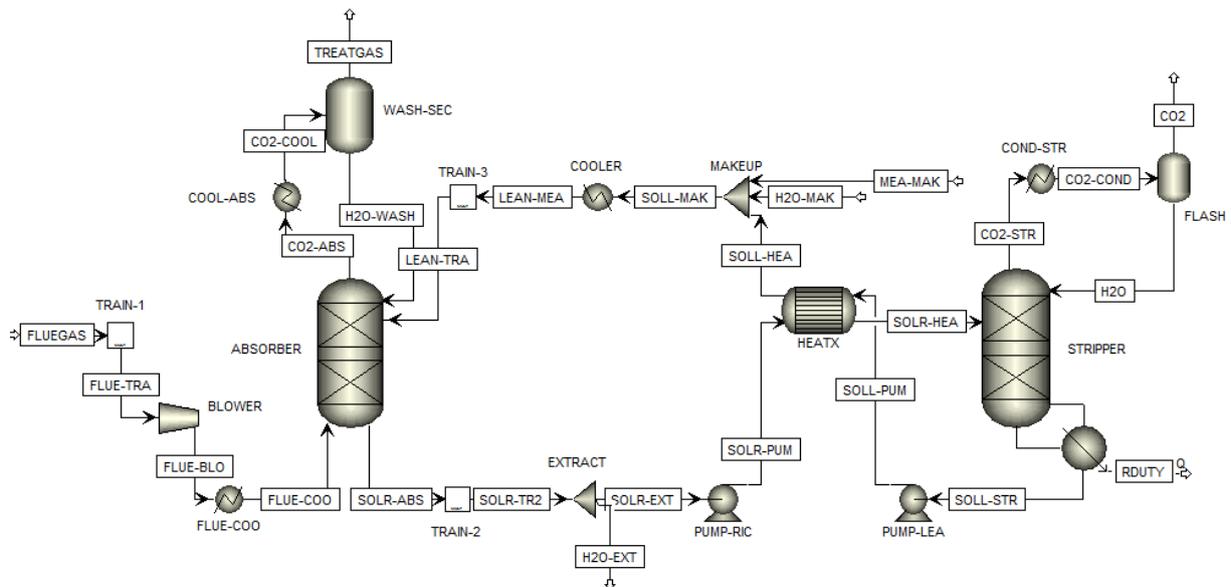


Abbildung 3-1: Aspen Plus Fließbild des simulierten Absorptionsprozesses

Die zur Abbildung des Absorptionsprozesses in dieser Arbeit verwendeten Grundoperationen und Stoffströme werden in folgenden Abschnitten näher vorgestellt.

3.3.1 Stoffstromspezifikationen

- FLUEGAS

Das Rauchgas entspricht der Zusammensetzung eines typischen Kohlekraftwerks mit 1000 MW_{el} und gilt bereits vor Eintritt in den Block „TRAIN-1“ bzw. in das Gebläse als NO_x- und SO_x frei. Der Zustand nach der Entschwefelung ist durch eine Temperatur von 48,9°C und einen Druck von 1,01325 bar gekennzeichnet.

- MEA und H2O

Die notwendigen Mengen an MEA und Wasser werden dem Prozess als Make-up hinzugefügt, um den Lösungsmittelschlupf und Verlust als Teil des Produktstroms vom Stripper auszugleichen. Da die Massenströme des MEA und Wassers über Designspezifikationen ermittelt werden, können zunächst beliebige Anfangswerte angenommen werden. Es wird davon ausgegangen, dass das MEA und Wasser dem Mischer mit einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 2,15 bar zugeführt werden.

3.3.2 Blockspezifikationen

- TRAIN-1 / TRAIN-2 / TRAIN-3

Angesichts der sehr großen Rauchgasströme eines Kohlekraftwerks mit 1000 MW_{el} und hohen geforderten CO₂-Abscheiderate sowie Begrenzung in Bezug auf Durchmesser der Kolonnen sind mehrere Straßen bzw. Prozessstränge vorzusehen.

- Laut [40] werden von FLUOR bei Kohlekraftwerken mit 1000 MW zwei Stränge für die Absorption und Absorber bis 20 Meter im Durchmesser verwendet, um die Anzahl der Straßen zu minimieren.

Der Rauchgasstrom (FLUEGAS) wird somit im Block „TRAIN-1“ aufgeteilt und nur ein Prozessstrang unter der Annahme simuliert, dass der andere Strang gleich verläuft. Da aber nur ein gemeinsamer Stripper für den Prozess benötigt wird, wird zum einen der beladene Lösungsmittelstrom (SOLR-ABS) im Block „TRAIN-2“ verdoppelt und zum anderen der regenerierte Lösungsmittelstrom (LEAN-MEA) vor Eintritt in den Absorber im Block „TRAIN-3“ wieder halbiert. Diese Operationen werden mit der Unitoperation „MULT“ in Aspen Plus realisiert.

- FLUE-COO / COOLER / COOL-ABS / COND-STR

Der Rauchgaskühler im Sinne einer direkten Kontaktkühlung wird im Aspen Plus Modell als einfacher Wärmetauscher „FLUE-COO“ mit der Unitoperation „HEATER“ simuliert, um eine Festlegung der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt von 40°C zu ermöglichen. In Analogie wird der regenerierte Lösungsmittelstrom vor Eintritt in den Absorber auf die im Lösungsmittelkühler „COOLER“ spezifizierte Temperatur von 40°C gekühlt.

- Untersuchungen von [4] zum Einfluss der Temperatur des Lösungsmittels auf die Absorption bei strukturierten Packungen zeigen, dass eine Erhöhung der Temperatur zwischen 20°C bis 37°C aufgrund zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit zwischen CO₂ und MEA mit einer erhöhten CO₂-Absorption einhergeht. Dagegen hat eine Temperaturerhöhung zwischen 40°C bis 65°C angesichts steigenden Henry-Koeffizienten der MEA-Lösung eine Absenkung der CO₂-Absorption zur Folge.

Sowohl die Kühlung des Rauchgasstroms im Rauchgaskühler als auch die Kühlung der CO₂-armen Lösung im Lösungsmittelkühler kann zur Absenkung der Temperatur in der Absorberkolonne und damit zur Verbesserung der Absorption genutzt werden. Andererseits kann aber auch eine Verringerung der Absorbertemperatur zu einer Abnahme der Reaktionskinetik und somit zu geringeren Beladungen führen, weil das chemische Gleichgewicht unter den gegebenen Aufenthaltszeiten nicht mehr erreicht wird. [35]

Die Temperatur legt dabei auch den Wasseranteil des Rauchgases fest und ob dem Lösungsmittelumlaufmassenstrom Wasser als Make-up hinzugefügt oder abgezogen werden muss.

- [22] verdeutlichen, dass das Niveau der Wassersättigung des Rauchgases zum Absorber und die Temperatur des Abgases vom Absorber ausschlaggebende Faktoren bei der Bestimmung der globalen Wasserbilanz im System sind.
- So wird nach [21] die dänische Pilotanlage des CASTOR-Projekts an nahezu einer neutralen Wasserbilanz betrieben, indem die Temperatur des Abgases aus dem Absorber ca. 1°C über der Rauchgastemperatur am Absorbereintritt durch Einstellung der Temperatur des Waschwassers in der Waschsektion gehalten wird.

Angesichts der vereinfachten Modellierung der Waschsektion, d.h. ohne zirkulierendes Waschwasser (siehe WASH-SEC), wird die Wasserbilanz über die Einstellung der Temperatur des Abgases mit dem Wärmetauscher „COOL-ABS“ geschlossen. In diesem Zusammenhang wird auch der zur Einstellung der notwendigen Wasserkonzentration geeignete Stripperkondensator über den Wärmetauscher „COND-STR“ bei einer Temperatur von 40°C definiert.

- BLOWER

Das Gebläse ist zur Überwindung der Druckverluste im Rauchgaskühler und Absorber erforderlich; es wird in Aspen Plus mit der „COMPR“ Unitoperation umgesetzt, welche eine einstufige Verdichtung darstellt. Es ist bekannt, dass die Absorptionsrate im Absorber mit dem Partialdruck von CO₂ zunimmt. Daher sollte eine Erhöhung des Rauchgasdrucks den Massentransfer im Absorber erhöhen. Dies ist allerdings mit einer Steigerung des Energieverbrauchs des Gebläses verbunden, was bei der Ermittlung des optimalen Drucks für den Absorber berücksichtigt werden muss. [10]

- EXTRACT

Zur Einstellung einer neutralen Wasserbilanz im Prozess wird das überschüssige Wasser mit der Unitoperation „FSplit“ unter Verwendung einer Designspezifikation abgezogen (vgl. Abschnitt 3.4.3). Obwohl sich ein Abzug des Wassers angesichts des wesentlich geringeren MEA-Austrags am Rücklauf zum Stripper eher eignet, wird aus regelungstechnischer Sicht für die anschließende dynamische Simulation die gegebene Position beibehalten.

- WASH-SEC / FLASH

Zur Reduzierung der Komplexität des Simulationsprozesses, vor allem in Hinblick auf nachfolgenden Untersuchungen des dynamischen Verhaltens, erscheint die Modellierung des Wäschers als separate Komponente über die Unitoperation „FLASH2“ mit idealer Abtrennung wie in [47] als zielführend, um eine Rückgewinnung des Lösungsmittels und Wassers zu ermöglichen. Dieser adiabatische 2-Phasen Flash Modellblock wird auch als Rücklaufbehälter für den separat modellierten Kondensator am Desorberkopf verwendet (siehe hierzu ABSORBER und STRIPPER).

- PUMP-RIC / PUMP-LEA

Beide Lösungsmittelpumpen „PUMP-RIC“ sowie „PUMP-LEA“ werden über die Unitoperation „PUMP“ in Aspen Plus definiert und weisen einen Gesamtwirkungsgrad von 80% auf. Angesichts des niedrigen Absorberdrucks wird die Lösungsmittelpumpe PUMP-RIC eingesetzt, um den Druck des beladenen Lösungsmittels mit dem auf der Einlassstufe des Strippers herrschenden Druck anzupassen. Die Pumpe PUMP-LEA für die CO₂-arme Lösung kompensiert bei Rückführung zum Absorber mögliche Druckverluste im Kreuzstromwärmeübertrager „HEATX“, Mischer „MAKEUP“ und Lösungsmittelkühler COOLER.

- HEATX

Der Kreuzstromwärmeübertrager „HEATX“ wird in Aspen Plus durch die Unitoperation „HEATX“ implementiert und ermöglicht eine interne Wärmeübertragung von dem teilweise regenerierten Lösungsmittelstrom (SOLL-STR) aus dem Strippersumpf zu dem beladenen Lösungsmittelstrom (SOLR-ABS) aus dem Sumpf des Absorbers, welche zur Vorbereitung der beiden Lösungsmittelströme für die Betriebsbedingungen innerhalb der entsprechenden Kolonne dient.

- MAKEUP

Nach Abgabe eines Teils der Wärme an den aufzuheizenden, beladenen Lösungsmittelstrom (SOLR-PUM) wird das regenerierte Lösungsmittel (SOLL-HEA) im Block „MAKEUP“ mit den notwendigen Mengen an MEA und Wasser versetzt, welche die entsprechenden Verluste im Prozess ausgleichen. Die Mischung von mehreren Stoffströmen in einen Stoffstrom erfolgt in Aspen Plus mit Hilfe der Unitoperation „MIXER“.

- ABSORBER und STRIPPER

Vor dem Hintergrund der geplanten Verwendung des Absorptionsprozesses in Aspen Plus Dynamics werden die Absorber- und Stripperkolonne mit dem einfacheren Gleichgewichtsstufenmodell „RADFRAC“ abgebildet, da das Stofftransportmodell „RATEFRAC“⁷ in Aspen Plus Dynamics nicht unterstützt wird [5]. Das Gleichgewichtsstufenmodell charakterisiert die Trennwirkung einer Kolonne durch die Anzahl der ihr beschreibenden Gleichgewichtsstufen (auch theoretische Stufen genannt), wobei die Anzahl an Gleichgewichtsstufen besonders vom Stoffsystem, thermodynamischen Zustand und von den Stoffströmen innerhalb der Kolonne abhängt [13]. Das Modell beruht auf folgende Annahmen für eine Gleichgewichtsstufe: [13]

- thermodynamisches und mechanisches Gleichgewicht der austretenden Stoffströme beider Phasen
- ideale Durchmischung beider Phasen
- Reaktionsgleichgewicht der chemischen Reaktionen

Es können allerdings im Rahmen des RADFRAC Ansatzes über die „React-Dist“ oder „User“ Funktion in Aspen Plus unter Angabe von Hold-up-Werten kinetische Reaktionen auf den einzelnen Stufen innerhalb einer Kolonne spezifiziert werden, um die Kinetik der Reaktionen und die Stofftransportphänomene indirekt zu berücksichtigen [5], [7]. Auf diese Möglichkeit wird jedoch angesichts einer vergleichsweise einfacheren Handhabung und schnelleren Konvergenz verzichtet. Laut [43] ist auch diese Variante inkonsistent mit der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts.

In diesem Zusammenhang zeigt die Studie von [1], dass keine merkliche Unterschiede zwischen den beiden Modellierungsansätze RADFRAC und RATEFRAC in Aspen Plus bei der Vorhersage des allgemeinen Prozessverhaltens (d.h. des Wärmebedarfs im Reboiler, des CO₂-Abtrenngrads und der Beladung der CO₂-reichen Lösung) für eine großtechnischen Pilotanlage bestehen. Jedoch liefert das Stofftransportmodell genauere Ergebnisse für die Temperaturprofile und den Stofftransport innerhalb der Kolonne.

Absorber und Stripper sind auf der Grundlage der Konfiguration, internen Geometrie, des Kolonnentyps und Drucks zu spezifizieren. Der Stripper wird über das RADFRAC-Modell mit internem Reboiler definiert und der Kondensator zur besseren Kontrolle in der späteren dynamischen Untersuchung in einem separaten Block modelliert⁸. Dazu wird der Kohlendioxidstrom am oberen Ende des Strippers durch den Wärmetauscher „COND-STR“ als Kondensator auf 40°C gekühlt und die kondensierbare Dämpfe im adiabatischen FLASH2 Block als Rücklaufbehälter abgetrennt und dem Stripper als Rücklauf wieder zugeführt.

Weiterhin werden Absorber und Stripper im „Pack Rating“ Modus simuliert unter Verwendung der strukturierten Packung des Typs Sulzer Mellapak Plus 252Y bei einer angenommenen Packungshöhe

⁷ Das Stofftransportmodell „RATEFRAC“ in Aspen Plus beschreibt die Diffusion von Gasen in Multikomponentensystemen mittels der generalisierten Maxwell-Stefan-Gleichungen unter der Annahme des Phasengleichgewichtszustands an der Phasengrenzfläche [9].

⁸ Es besteht in Aspen Plus Dynamics über die Skript-Funktion „External_Condenser“ auch die Möglichkeit einer automatischen Rekonfiguration des RADFRAC-Modells zu einem mit externem Kondensator. Dadurch wird eine detailliertere Modellierung des Kondensators sowie Regelsystems ermöglicht, ohne eine externe Konfiguration in Aspen Plus und der damit möglicherweise verbundenen schwierigen Konvergenz. (vgl. Thema „Radfrac Option: Convert to using an external condenser for detailed control studies“ in der Aspen Plus Dynamics Hilfe)

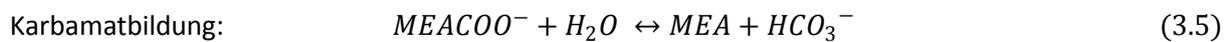
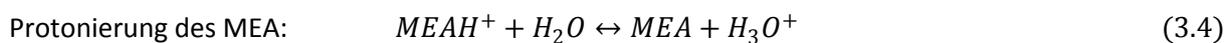
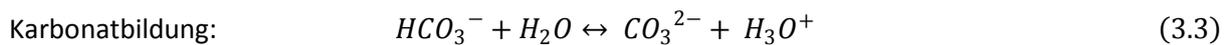
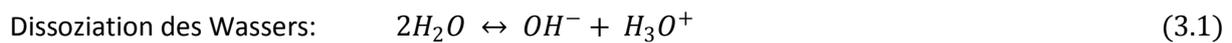
von 25m und 15m entsprechend sowie eines maximalen Kolonnendurchmessers von 20 Meter. Darüber hinaus sind Absorber und Stripper durch einen Druckverlust von 100 und 50 mbar⁹ spezifiziert. [37]

3.3.3 Thermodynamische Modell und Reaktionssystem

Das Fließbild des CO₂-Abtrennungsprozesses wird unter Verwendung des in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Aktivitätskoeffizientenmodells „Electrolyte Nonrandom Two Liquid“ aufgebaut.

Die für das ELECNRTL-Modell notwendigen Modellparameter und weitere physikalischen Stoffdaten der Komponente des hier betrachteten CO₂-H₂O-MEA Elektrolytsystems sind in einem „property insert“ in Aspen Plus unter der Bezeichnung „EMEA“¹⁰ hinterlegt, das in dieser Arbeit zur Darstellung des Phasengleichgewichts des Stoffsystems herangezogen wird. Dabei wird die flüssige Phase mit dem Elektrolyt-NRTL Modell und die Gasphase mit der Zustandsgleichung von Redlich-Kwong beschrieben.

Zur Beschreibung des Gas-Flüssigkeit-Gleichgewichts werden zusätzlich folgende instantane, reversible Gleichgewichtsreaktionen in der Flüssigkeit berücksichtigt: [7]



Diese Reaktionen werden in Aspen Plus über temperaturabhängige Gleichgewichtskonstanten beschrieben, die als Funktion der Aktivität der einzelnen Komponenten ausgedrückt werden [8]. Die zur Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten erforderlichen Koeffizienten A, B, C und D werden in dieser Arbeit vom EMEA-Datenpaket übernommen.

$$K = \prod a_i^{v_i} = \prod (x_i \cdot \gamma_i)^{v_i} \quad (3.6)$$

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (3.7)$$

Die grundlegende Beziehung für jede Komponente i in der Gas und flüssigen Phase eines Systems im Gleichgewicht kann über das Fugazitätskriterium formuliert werden: [6]

$$f_i^v = f_i^l \quad (3.8)$$

⁹ Um die Kohärenz zwischen der Simulation in Aspen Plus und Aspen Plus Dynamics zu gewährleisten, ist ein realistischer Kolonnendruckverlust in der Aspen Plus Simulation anzugeben. Bei einem zu kleinen Druckverlust ist Aspen Plus Dynamics nicht in der Lage eine dynamische Simulation zu generieren. [5]

¹⁰ EMEA ist ein spezielles Datenpaket in Aspen Plus für das H₂O-MEA-H₂S-CO₂ Elektrolytsystem: [8]

Temperaturbereich:	bis 120 °C
MEA-Konzentration:	bis 50 Ma.-%

Im Aktivitätskoeffizienten-Ansatz lässt sich daraus dann die Phasengleichgewichtsbeziehung nach folgender Gleichung aufstellen: [6]

$$\varphi_i^v \cdot y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^{0,l} \quad (3.9)$$

Die Lösungsmittelkomponenten Wasser und MEA, deren Referenzzustand durch die reine Lösungsmittelkomponente bei Systembedingungen definiert ist (d.h. $\gamma_i \rightarrow 1$ für $x_i \rightarrow 1$), werden mit Gleichung (3.10) berechnet [6]. Dabei kann laut [6] und [26] der Poynting Faktor $\theta_{0,i}^l$ für die Druckkorrektur von Lösungsmitteldruck zu Systemdruck angesichts des niedrigen Systemdrucks vernachlässigt werden.

$$\varphi_i^v \cdot y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot \varphi_{0,i}^v \cdot p_{0,i}^l \cdot \theta_{0,i}^l \quad (3.10)$$

Mit der Poynting Korrektur: [6]

$$\theta_{0,i}^l = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_{0,i}^l}^p V_{0,i}^l dp\right) \quad (3.11)$$

Da die Beschreibung der gasförmigen Komponenten, die über ihrem kritischen Punkt vorliegen, nicht mit der üblichen Definition der Standardfugazität bei Systembedingungen erfolgen kann, wird in Aspen Plus als alternativer Referenzzustand die unendlich verdünnte Komponente i im Lösungsmittel j verwendet. Dabei wird die Referenzfugazität $f_i^{0,l}$ über den Henry-Koeffizienten H_i ausgedrückt und der Aktivitätskoeffizient γ_i durch die nachfolgende Beziehung mit dem Grenzaktivitätskoeffizienten γ_i^∞ überführt. [6]

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \quad (3.12)$$

Mit γ_i^* als den asymmetrisch normierten Aktivitätskoeffizienten, der bei unendlicher Verdünnung (d.h. $x_i \rightarrow 0$) gegen den Wert 1 strebt [6].

Das Phasengleichgewicht der Gaskomponenten lässt sich mit dem Henry-Koeffizienten anstelle der Standardfugazität und dem asymmetrisch normierten Aktivitätskoeffizienten durch Gleichung (3.13) beschreiben [6].

$$\varphi_i^v \cdot y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i^* \cdot H_i \quad (3.13)$$

Der Henry-Koeffizient H_i wird in Aspen Plus unter Verwendung einer volumengewichteten Mischungsregel über die Henry-Koeffizienten der Gase in den reinen Lösungsmittelkomponenten (d.h. Wasser und MEA) beschrieben, die wiederum über einen Polynomansatz anzugeben sind [6].

$$\ln\left(\frac{H_i}{\gamma_i^\infty}\right) = \sum_A w_A \cdot \ln\left(\frac{H_{i,A}}{\gamma_{i,A}^\infty}\right) \quad (3.14)$$

$$\ln H_{i,A} = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \cdot \ln T + C_4 \cdot T \quad (3.15)$$

Stickstoff und Sauerstoff sind nicht im EMEA-Datenpaket enthalten, sodass diese Komponenten dazu gegeben und über das Gesetz von Henry definiert werden. Da aber N_2 und O_2 nahezu unlöslich im Lösungsmittel und damit die Werte der Henry-Koeffizienten nicht sehr entscheidend sind [12], werden in dieser Arbeit lediglich die Henry-Koeffizienten aus der Aspen Plus Datenbank für diese

Komponenten mit Wasser genutzt. Dagegen sind in Tabelle 3-3 die Parameter der verwendeten Henry-Koeffizienten für CO₂ in Wasser und MEA aufgeführt.

Tabelle 3-3: Henry-Koeffizienten für Kohlendioxid [26]

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
CO ₂ -H ₂ O	170,7126	-8477,711	-21,95743	0,005780748
CO ₂ -MEA	89,452	-2934,6	-11,592	0,01644

3.4 Simulation des Absorptionsprozesses

Zur Überwindung von Schwierigkeiten bei der Konvergenz des gesamten Fließbilds, vor allem aufgrund des geschlossenen Lösungsmittelkreislaufs, wird bei der Prozesssimulation nach der von [3] vorgeschlagenen „Decomposition Method“ vorgegangen. Dazu wird die Simulation in nachstehende drei Schritte unterteilt:

- Schritt 1: Eigenständiges Modell des Absorbers
- Schritt 2: Integriertes Modell des Absorbers und Strippers
- Schritt 3: Integriertes Modell des Absorbers und Strippers mit geschlossenem Kreislauf

Mit Hilfe dieser Vorgehensweise wird einerseits die Modellierung vereinfacht und ein tieferer Einblick in den Absorptionsprozess ermöglicht. Andererseits lassen sich gute Anfangswerte für jeden Schritt ermitteln; die Ergebnisse des jeweiligen Schrittes dienen als Startwerte für den nächsten Schritt, wodurch sich die Problematik der Konvergenz für das gesamte Fließbild eliminieren lässt [3].

Vorerst wird jedoch auf die Validierung des thermodynamischen Modells für die chemische Absorption mit MEA kurz eingegangen.

3.4.1 Validierung des thermodynamischen Modells der chemischen Absorption

Anhand eines einfachen Aspen Plus Flash Modells wird zunächst das für die chemische Absorption festgelegte thermodynamische Modell im Sinne der CO₂-Löslichkeit in einer 30 Ma.-% MEA-Lösung gegen Angaben aus der Literatur validiert.

Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Jou et al. [19] aufgetragen, die in der Literatur als die zuverlässigsten CO₂-Löslichkeitsmessungen für eine 30 Ma.-% MEA Lösung gelten [2], [12]. Die Daten von [19] beschreiben die Löslichkeit von CO₂ in einer 30 Ma.-% wässrige MEA-Lösung bei CO₂-Partialdrücke zwischen 0,001 bis 20 000 kPa und Temperaturen zwischen 0 bis 150°C.

Da die Absorption und Desorption i.d.R. bei etwa 40°C bzw. 120°C stattfindet, wird in diesem Abschnitt lediglich der Vergleich bei diesen Temperaturen illustriert. Die Abbildungen der Vergleiche bei weiteren Temperaturen können dem Anhang A.1 entnommen werden.

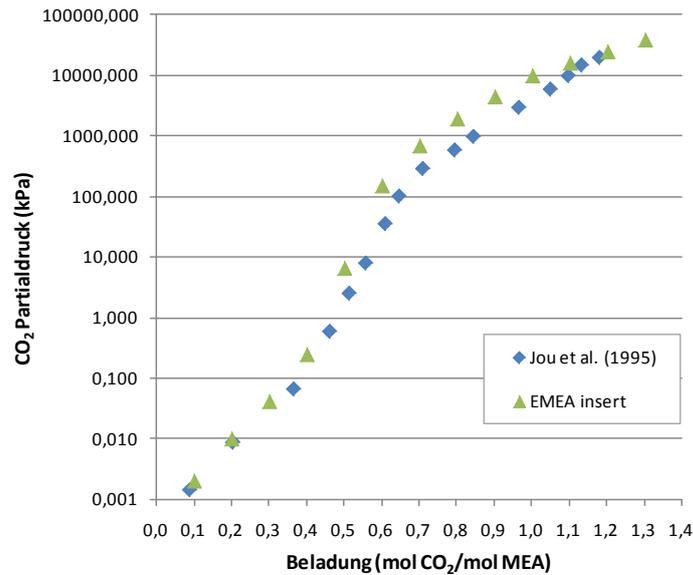


Abbildung 3-2: Vergleich des EMEA-Datenpaketes mit Daten von Jou et al. bei 40°C

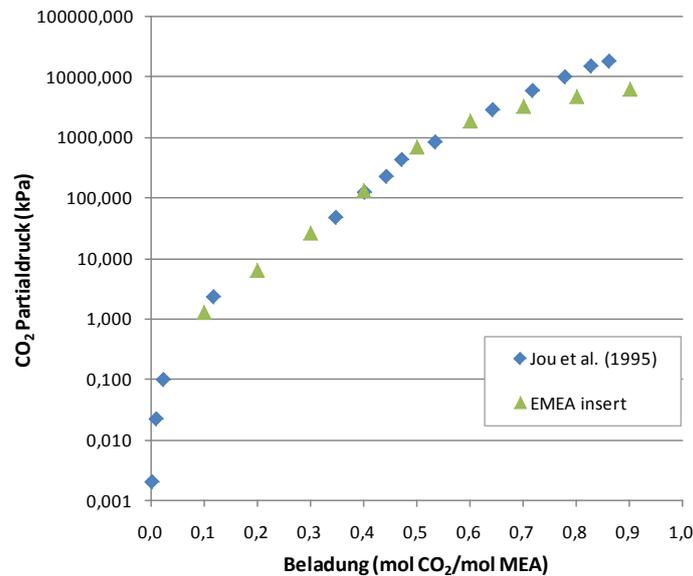


Abbildung 3-3: Vergleich des EMEA-Datenpaketes mit Daten von Jou et al. bei 120°C

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Bedingungen im Absorber und Stripper auf der Basis des Elektrolyt-NRTL-Modells mit leicht modifiziertem EMEA-Datenpaket ausreichend genau wiedergegeben werden können. Allerdings sind bei hohen CO₂-Beladungen und hohen Temperaturen größere Abweichungen zu verzeichnen.

3.4.2 Eigenständiges Modell des Absorbers

Auf der Grundlage des im vorherigen Abschnitt validierten thermodynamischen Modells wird ein eigenständiges Modell des Absorbers zunächst erstellt, welches in Abbildung 3-4 dargestellt ist.

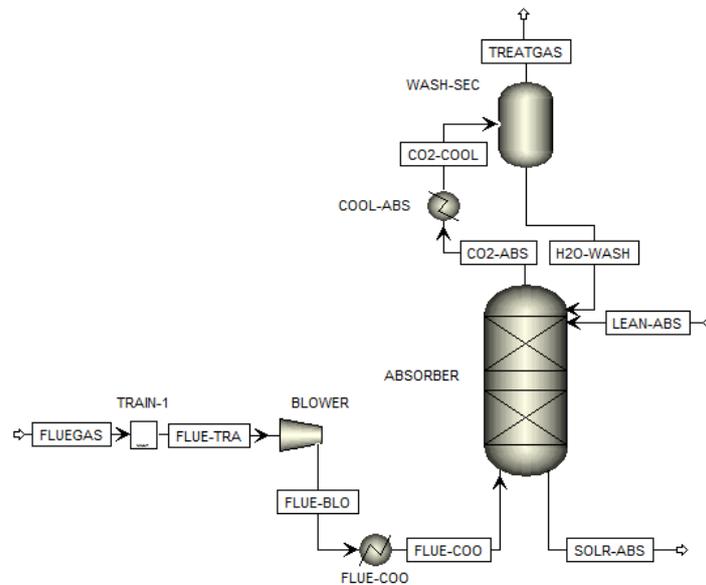


Abbildung 3-4: Eigenständiges Modell des Absorbers

Bei vorliegendem Rauchgasmassenstrom wird über ein übliches Verhältnis von Lösungsmittel- zu Rauchgasmassenstrom von etwa 3 eine angemessene Schätzung für den teilweise regenerierten Lösungsmittelmassenstrom (LEAN-ABS) gemacht. Eine gute erste Schätzung für den Massenstrom und die Zusammensetzung des CO₂-armen Lösungsmittels ist erforderlich, da laut [3] ein Exzess an Lösungsmittel im Absorber bereits zur Divergenz führen kann.

Das teilweise regenerierte Lösungsmittel ist eine etwa 30 Ma.-% wässrige MEA-Lösung, wobei die Lösungsmittelbeladung am Eintritt des Absorbers eine Eingabevariable darstellt nach der sich in Abhängigkeit des spezifizierten CO₂-Abtrenngrades ein Lösungsmittelmassenstrom ergibt. Um die konstante CO₂-Abscheiderate von 90% im Abgas (TREATGAS) zu gewährleisten, wird in Aspen Plus eine Designspezifikation definiert. Dabei misst Aspen Plus den Stoffmengenstrom CO₂ im Abgas und variiert solange den Massenstrom des regenerierten Lösungsmittels (LEAN-ABS) bis die gewünschte CO₂-Abscheiderate erzielt wird [3].

In Übereinstimmung mit [37] werden für den Absorber zwanzig Gleichgewichtsstufen modelliert, um eine möglichst exakte Darstellung des Temperaturprofils im Absorber und dessen Auswirkung auf die CO₂-Beladung im Lösungsmittel zu gewährleisten. Der Druck auf der obersten Stufe¹¹ des Absorbers wird mit einen Wert von 1,01325 bar angegeben.

- Untersuchungen von [10] zeigen, dass bei steigendem Druck im Absorber der Anstieg an Stoffübergang aufgrund einer Zunahme an CO₂-Partialdruck durch die Kosten für die Kompression des Rauchgasstroms ausgeglichen wird. Somit sollte der Absorber bei möglichst niedrigem Druck betrieben werden.

Die in der Simulation verwendeten Spezifikationen für die Stoffströme und Absorberkolonne sind in Tabelle 3-4 sowie Tabelle 3-5 entsprechend zusammengefasst.

¹¹ In der Aspen Plus Terminologie ist die Nummerierung der Stufen von oben nach unten.

Tabelle 3-4: Daten der Stoffströme für das eigenständige Absorbermodell

Name des Stoffstroms	Parameter des Stoffstroms	Wert
FLUEGAS	Temperatur [°C]	48,9
	Druck [bar]	1,01325
	Massenstrom [kg/hr]	3790800
	Molanteil [%]	
	N ₂	72,5
	CO ₂	14,6
	H ₂ O	9,5
LEAN-ABS	O ₂	3,4
	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	1,01325
	Massenstrom [kg/hr]	5686200
	Massenanteil [%]	
	MEA	28,6
	H ₂ O	66,8
	CO ₂	4,6

Tabelle 3-5: Daten für die Blöcke des eigenständigen Absorbermodells

Name des Blocks	Parameter des Blocks	Wert
TRAIN-1	Multiplikationsfaktor	0,5
BLOWER	Type	Isentrop
	Ausgangsdruck [bar]	1,09325
	isentropischer Wirkungsgrad	0,75
	mechanischer Wirkungsgrad	0,95
FLUE-COO	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	1,09325
COOL-ABS	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	1,01325
WASH-SEC	Typ	Flash2
	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	1,01325
ABSORBER	Typ	Gleichgewicht
	Anzahl theoretischer Trennstufen	20
	Druck auf oberster Stufe [bar]	1,01325
	Druckverlust über Kolonne [bar]	0,08
	FLUEGAS Zufluss	über Stufe 11
	LEAN-ABS Zufluss	über Stufe 1
	Packungstyp	Mellapak Plus 252Y
	Anfangsstufe	2
Endstufe	18	
	Packungshöhe [m]	25

3.4.3 Integriertes Modell des Absorbers und Strippers

Nach der erfolgreichen Konvergenz des eigenständigen Absorbermodells wird in diesem Abschnitt der Stripper zusammen mit weiteren notwendigen Blöcken in das bestehende Fließbild integriert (Abbildung 3-5).

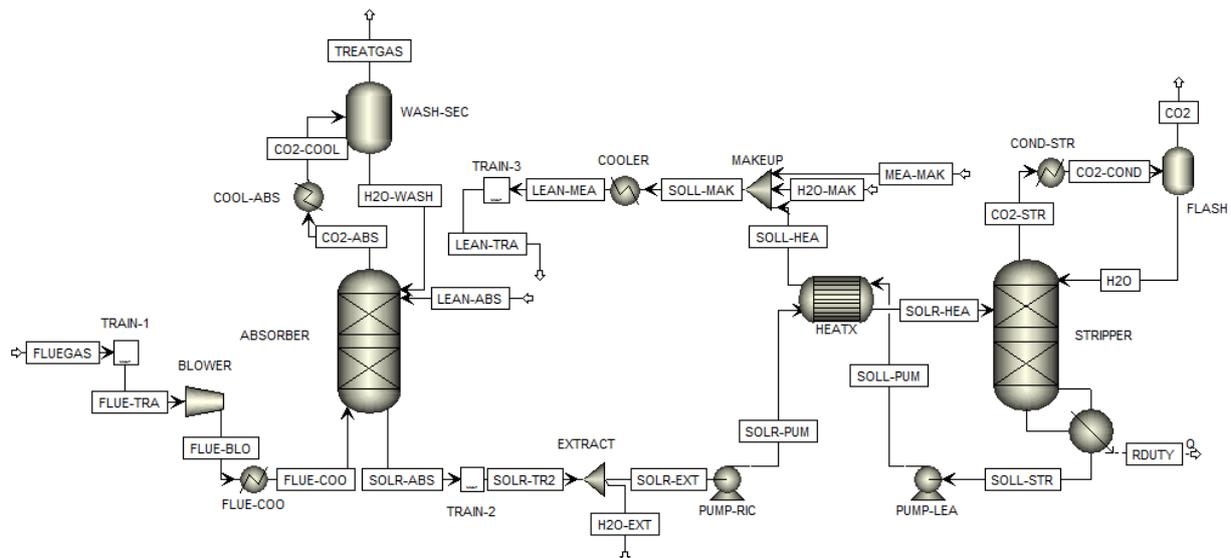


Abbildung 3-5: Integriertes Modell des Absorbers und Strippers

Wie der Absorber ist auch der Stripper empfindlich gegenüber Veränderungen in den eintretenden Stoffströmen, wodurch eine erste Schätzung zur Initialisierung des Strippers schwierig zu erhalten ist [3]. Für den Stripper werden nach [37] zur angemessenen Darstellung des Temperaturprofils zwölf Gleichgewichtsstufen modelliert und der Druck auf der obersten Stufe des Strippers mit einem Wert von 2,1 bar angenommen.

- [34] zeigen, dass für Lösungsmittel mit relativ hohen Reaktionsenthalpien wie MEA ($\Delta H_{R, \text{MEA}} \approx 85 \text{ kJ/mol}$) eine Erhöhung des Desorberdrucks und die damit einhergehende Erhöhung der Desorbertemperatur zu geringeren Mengen Wasserdampf (Anstieg des Verhältnisses von CO_2 - zu H_2O -Partialdruck in der Gasphase) am Desorberkopf führt, wodurch weniger Wärme im Reboiler zugeführt werden muss.

Demzufolge ist für eine MEA-Lösung der Desorberdruck soweit wie möglich zu erhöhen, da sich mit höherem Desorberdruck der Eigenbedarf des anschließenden CO_2 -Verdichters ebenfalls signifikant reduziert. Jedoch ist die Druckanhebung durch die thermische Degradation des Lösungsmittels nach oben begrenzt.

Weiterhin wird der Stripper über einem Lösungsmittelaustritt zu -eintritt Verhältnis von 0,9 innerhalb der Kolonne definiert. Anhand einer globalen Designspezifikation wird zunächst bei einem angenommenen Massenstrom an Wasser als Make-up eine Wasserbilanz für den gesamten Prozess aufgestellt, um eine Verdünnung oder Aufkonzentration des zirkulierenden Lösungsmittels zu verhindern. Dazu wird der abfließende Massenstrom ($\text{H}_2\text{O-EXT}$) der Ablaufvorrichtung EXTRACT durch die Designspezifikation solange variiert, bis die Wasserbilanz erfüllt ist. Anschließend wird bei festgelegter Beladung des regenerierten Lösungsmittels über eine zweite Designspezifikation der gewünschte CO_2 -Stoffmengenstrom im CO_2 -reichen Gasstrom vom Teilkondensator, d.h. 90% des CO_2 im Rauchgas (FLUEGAS) abzüglich des CO_2 -Stoffmengenstroms im abgezogenen Strom ($\text{H}_2\text{O-EXT}$), gewonnen, indem das Verhältnis von austretenden Lösungsmittelmassenstrom (SOLL-STR) zu eintretenden Lösungsmittelmassenstrom (SOLR-HEA) im Stripper adjustiert wird [2]. Durch die zuvor spezifizierte Temperatur von 40°C im Desorberkopfcondensator ergibt sich ein bestimmtes Rücklaufverhältnis und damit letztendlich die Reinheit des Kohlendioxids im Produktstrom (CO_2). Zum Abschluss wird mittels einer dritten globalen Designspezifikation die notwendige Menge an MEA bestimmt, indem eine MEA-Bilanz für den gesamten Prozess aufgestellt wird. Es ist darauf zu achten,

dass der Lösungsmittelstrom (LEAN-MEA) mit dem bereits definierten Lösungsmittelstrom zum Absorber (LEAN-ABS) möglichst genau übereinstimmt. Dadurch erleichtert sich die im folgenden Abschnitt vorzunehmende Konvergenz des gesamten Fließbildes.

In der Prozesssimulation wird eine konstante logarithmische mittlere Temperaturdifferenz (LTMD) von 10 K für den Kreuzstromwärmeübertrager HEATX eingestellt, da dieser Wert nach [37] zu einer angemessenen Bauteilgröße führt und einen realistischen Wert für einen kommerziellen Prozess darstellt. Vor diesem Hintergrund sei anzumerken, dass bereits eine geringe Abweichung von diesem Wert zu einer starken Veränderung des Wärmebedarfs im Stripper und infolgedessen zu einer unterschiedlichen Prozessbewertung führt [36].

Der Ausgangsdruck der Pumpe PUMP-RIC und PUMP-LEA wird durch die vorgelagerten Blöcke bestimmt. Über die Pumpe PUMP-RIC wird der Druck des beladenen Lösungsmittels auf 2,105 bar erhöht, sodass dieser mit dem Desorberdruck auf der Einlassstufe übereinstimmt. Einhergehend sollen mittels der Pumpe PUMP-LEA mögliche Druckverluste über den Kreuzstromwärmeübertrager, Mischer und Lösungsmittelkühler kompensiert werden.

In Tabelle 3-6 und Tabelle 3-7 sind die entsprechenden Daten aufgezeichnet, welche für die zusätzlichen Stoffströme und Blöcke im integrierten Modell des Absorbers und Strippers verwendet werden.

Tabelle 3-6: Daten der Stoffströme für das integrierte Absorber und Stripper Modell

Name des Stoffstroms	Parameter des Stoffstroms	Wert
MEA-MAK	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	2,15
	Massenstrom [kg/hr]	10
	Massenanteil [%] MEA	100
H2O-MAK	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	2,15
	Massenstrom [kg/hr]	10
	Massenanteil [%] H2O	100

Tabelle 3-7: Daten für die Blöcke des integrierten Absorber und Stripper Modells

Name des Blocks	Parameter des Blocks	Wert
TRAIN-2	Multiplikationsfaktor	2
TRAIN-3	Multiplikationsfaktor	0,5
EXTRACT	Typ	FSplit
	Massenstrom H2O-EXT [kg/hr]	10
PUMP-RIC	Ausgangsdruck [bar]	2,105
	Gesamtwirkungsgrad	0,8
PUMP-LEA	Ausgangsdruck [bar]	2,15
	Gesamtwirkungsgrad	0,8
MAKEUP	Druck [bar]	1,01325
COOLER	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	1,01325

HEATX	LMTD [K]	10
COND-STR	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	2,1
FLASH	Typ	Flash2
	Temperatur [°C]	40
	Druck [bar]	2,1
STRIPPER	Type	Gleichgewicht
	Anzahl theoretischer Trennstufen	12
	Kondensator	Extern
	Verdampfer	Kessel
	Bottoms-Feed-Ratio (Masse)	0,92745
	Druck auf oberster Stufe [bar]	2,1
	Druckverlust über Kolonne [bar]	0,05
	SOLR-HEA Zufluss	über Stufe 2
	Packungstyp	Mellapak Plus 252Y
	Anfangsstufe	2
Endstufe	10	
Packungshöhe [m]	15	

3.4.4 Integriertes Modell des Absorbers und Strippers mit geschlossenem Kreislauf

Abbildung 3-1 zeigt letztendlich das integrierte Prozessmodell des Absorbers und Strippers mit geschlossenem Lösungsmittelkreislauf.

Die Ergebnisse aus den bisherigen Modellen werden nun zur Initialisierung des gesamten Fließbilds für den CO₂-Absorptionsprozess genutzt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt angedeutet, sollte zur Erleichterung der Konvergenz des gesamten Fließbildes der Lösungsmittelmassenstrom (LEAN-ABS) möglichst exakt mit dem Lösungsmittelmassenstrom (LEAN-TRA) übereinstimmen. Im Falle der Übereinstimmung wird dann einfach der Lösungsmittelstrom (LEAN-ABS) entfernt und durch den Lösungsmittelstrom (LEAN-TRA) ersetzt, sodass sich ein geschlossener Lösungsmittelkreislauf ergibt.¹² An dieser Stelle ist vorausgreifend zu erwähnen, dass von der „Transfer“ Funktion in Aspen Plus abgesehen wird, weil solche Fließbildoptionen für spätere dynamische Untersuchungen in Aspen Plus Dynamics nicht unterstützt werden. Durch die soeben beschriebene Substitution ändern sich die in Schritt 2 definierten Designspezifikationen nicht. Allerdings muss die in Schritt 1 vorgenommene Designspezifikation für den Absorber vor Schließung des Lösungsmittelkreislaufs und erneutem Simulationsdurchlauf deaktiviert werden.

3.5 Ergebnisse der stationären Prozesssimulation

Als wesentlichste Bewertungsgröße wird in dieser Arbeit der spezifische Wärmebedarf im Reboiler gewählt, da die energieintensive Regeneration des Lösungsmittels den größten Nachteil der Post-Combustion CO₂-Abscheidung mittels wässriger MEA-Lösung darstellt.¹³

¹² Sollte das Schließen des Lösungsmittelkreislaufs in Aspen Plus nicht möglich sein, kann dies unter Umständen auch in Aspen Plus Dynamics erfolgen. Dazu wird zunächst der Lösungsmittelstrom (LEAN-TRA) entfernt und der Lösungsmittelstrom (LEAN-ABS) über die „Reconnect Source“ Funktion mit dem Block TRAIN-3 verbunden. Danach werden über das „Manipulate“-Formblatt für den Strom (LEAN-ABS) die Spezifikationen für Temperatur und Druck von „Fixed“ auf „Free“ gestellt, sodass die Anzahl der fixierten Variablen wieder stimmt.

¹³ Streng genommen kommt es bei der Bewertung des Gesamtprozesses weniger auf den spezifischen Wärmebedarf im Reboiler, sondern vielmehr auf die Verringerung der Nettoleistung des Kraftwerkes an, die

Einige wichtige Ergebnisse der stationären Simulation in Aspen Plus sind in Tabelle 3-8 aufgeführt. Eine ausführliche Tabelle mit den Resultaten für die einzelnen Stoffströme findet sich im Anhang A.2.

Tabelle 3-8: Ergebnisse der stationären Prozesssimulation in Aspen Plus

Größe	Ergebnis
Spezifischer Wärmebedarf im Reboiler	3,424 GJ/t CO ₂
Temperatur im Reboiler	124,728°C
Verdampferleistung	696,256 MW
Verhältnis Lösungsmittel/Rauchgas	3,385 [kg/kg]
Spezifischer Lösungsmittelstrom	8,765 kg/kg CO ₂
Beladung der CO ₂ -armen Lösung	0,223 mol CO ₂ ^{tot} / mol MEA
Beladung der CO ₂ -reichen Lösung	0,504 mol CO ₂ / mol MEA
Beladungsdifferenz (Pick-up Range)	0,281 mol CO ₂ / mol MEA

Der aus der Simulation erhaltene Wert für den spezifische Wärmebedarf im Reboiler stimmt mit den Werten aus der Literatur überein, die im Bereich zwischen 2,7 und 4,2 GJ/t CO₂ liegen und sowohl durch Simulationen von [37], [1], [2] als auch von realen Pilotanlagen wie das CASTOR-Projekt [21] erzielt wurden. Damit kann gezeigt werden, dass das stationäre Prozessmodell der Absorption in Aspen Plus das allgemeine Prozessverhalten einer realen Anlage mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben und als Referenzmodell für weitere dynamische Untersuchungen herangezogen werden kann.

4 Einfaches dynamisches Absorbermodell

Dynamische Simulationen von chemischen Prozessen tragen zum Verständnis des transienten Verhaltens erheblich bei und sind für die Entwicklung von stabilen sowie agilen anlagenweite Regelungen notwendig ([31], [41]). Ein effektiver Ansatz zum Einstieg in dynamische Simulatoren wie Aspen Plus Dynamics besteht darin, mit einem sehr einfachen System anzufangen. In diesem Kapitel wird daher ein einfaches Modell des Absorbers zunächst betrachtet, das zwei bzw. drei Regler besitzt und die grundlegenden Operationen für den Übergang von einer stationären Simulation in Aspen Plus zu einer dynamischen Simulation in Aspen Plus Dynamics illustriert.

4.1 Einführung in Aspen Plus Dynamics

Mit Hilfe von Aspen Plus Dynamics wird nach einer erfolgreichen bzw. fehlerfreien stationären Simulation durch die enge Integration beider Programme eine Untersuchung des dynamischen Verhaltens des Prozesses bei Störgrößenbeaufschlagungen oder bei Führungsgrößenänderungen der Regler ermöglicht, indem die dynamische Simulation anhand der aus Aspen Plus exportierten stationären Ergebnisse initialisiert wird. Um eine stationäre Simulation in eine dynamische zu konvertieren, muss aber grundsätzlich in Aspen Plus zunächst eine Eingabe von zusätzlichen Informationen in Form der physikalischen Abmessungen für die verschiedenen Anlagenteile erfolgen. Diese Informationen sind für eine stationäre Simulation in Aspen Plus nicht notwendig, stellen aber in einer nachfolgenden dynamischen Simulation Speichergrößen dar, welche das dynamische Verhalten stark beeinflussen ([31], [18]).

Des Weiteren ist vor dem Exportieren der Aspen Plus Simulation zwischen einer „flow-driven“ und „pressure-driven“ Simulation zu wählen. Bei einer pressure-driven Simulation wird die Auswirkung des stromabwärtigen Drucks auf die Durchflussraten der Stoffströme berücksichtigt. Sind z.B. zwei mit Gas gefüllte Behälter über ein Ventil miteinander verbunden, so bestimmt der Druck in den beiden Behältern den Durchfluss durch das Ventil. Steigt der Druck im nachgeschalteten Behälter, dann nimmt der Durchfluss zwischen den beiden Behältern ab. Für eine pressure-driven Simulation gilt insbesondere: [5]

- Der Druck ist für alle Feed- und Produktströme fixiert.
- Die Durchflussraten der Feedströme sind nicht fixiert.
- Alle Durchflussraten der Stoffströme werden anhand der Drücke und der Druck/Durchfluss-Beziehungen im gesamten Fließbild bestimmt.

Hingegen werden, wie in einer stationären Aspen Plus Simulation, beim einfacheren flow-driven Ansatz die Ausgangsdrücke und die Durchflussraten der Produktströme eines Blocks anhand der Eintrittsbedingungen sowie Spezifikationen für diesen Block bestimmt. Weder die Ausgangsdrücke noch die Durchflussraten werden durch den Druck in einem nachgeschalteten Block beeinflusst, wodurch praktisch vollkommene Durchflussregelung unterstellt wird. [5]

In einer flow-driven dynamischen Simulation werden also zur Ermittlung der Ausgangsdrücke und Durchflussraten von Produktströmen feste Regeln bei gegebenen Eintrittsbedingungen verwendet. In einigen Fällen werden jedoch die austretenden Durchflussraten mittels Druck- oder Füllstandregler

ermittelt, welche beim Erstellen einer dynamischen Simulation automatisch hinzugefügt werden. [5] Auf diese Thematik wird im Abschnitt 4.3.1 etwas näher eingegangen.

4.2 Dynamische Simulationsanforderungen für den Absorber

Wie bereits angedeutet, sind zur Berechnung der Holdup-Werte für alle Anlagenteile mit beträchtlicher Dynamik zusätzliche Informationen in Form der physikalischen Abmessungen bereitzustellen. Für den Absorber sind der Sumpf- bzw. Kolonnendurchmesser und die Sumpfhöhe sowie Daten bezüglich der Packungsgeometrie zu definieren. Obwohl der „Pack Sizing“ Modus in Aspen Plus zur Abschätzung des Durchmessers genutzt werden kann, wird im Folgenden eine Möglichkeit zur Berechnung des Kolonnendurchmessers anhand der Daten aus Aspen Plus Simulation kurz erläutert und das Ergebnis überprüft.

Die Berechnung des Kolonnendurchmessers erfolgt nach dem Ansatz von Kister [20], wobei das Flutungspunktkriterium in Kombination mit der verallgemeinerten Druckverlustkorrelation nach Kister und Gill für strukturierte Packungen (GPDC-SP) zur Anwendung kommt. Der Durchmesser der Kolonne wird dabei nach der theoretischen Stufe bemessen, die den größten Massenstrom für die Gas- und Flüssigkeitsphase aufweist. In Bezug auf das Flutungspunktkriterium wird die Kolonne so bemessen, dass eine maximale Leerrohrgeschwindigkeit¹⁴ von 75% der Geschwindigkeit am Flutungspunkt¹⁵ zugelassen wird. Darüber hinaus wird ein anwendungsbedingter Sicherheitsfaktor berücksichtigt, der bei Absorptions- und Desorptionsprozessen i.d.R. 0,85 beträgt. [33], [36], [20]

Über den Strömungsparameter F_{LV} , der sich aus den maximalen Massenströmen für die Gas- und Flüssigkeitsphase berechnet, und unter Zuhilfenahme der Druckverlustkorrelation für die gewählte strukturierte Packung nach Kister und Gill kann der Kapazitätsfaktor C ermittelt werden. [33]

$$F_{LV} = \frac{\dot{m}_{L,max}}{\dot{m}_{G,max}} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad (4.1)$$

Zusammen mit der Dichte der Gas- und Flüssigkeitsphase sowie dynamischen Viskosität aus dem Simulationsergebnis, wird dann zur Berechnung der Leerrohrgeschwindigkeit u_s der Kapazitätsfaktor C und Packungsfaktor F_p genutzt. [33]

$$u_s = 0.75 \cdot 0.85 \frac{C(F_{LV})}{F_p^{0.5}} \left(\frac{\rho_L}{\eta_L} \right)^{0.05} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} \quad (4.2)$$

Mit dem maximalen Volumenstrom des Gases $\dot{V}_{G,max}$ kann schließlich die Querschnittsfläche und der Durchmesser der Kolonne ermittelt werden. [33]

$$A = \frac{\dot{V}_{G,max}}{u_s} ; \quad D = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (4.3)$$

¹⁴ Die Leerrohrgeschwindigkeit ist definiert als Verhältnis von Durchflussmenge zu Querschnittsfläche der leeren Kolonne [14].

¹⁵ Flutung in einer Packungskolonne wird nach Ansicht von [20] durch einen starken Anstieg des Druckverlustes bei gleichzeitigem Verlust von Stofftransporteffizienz charakterisiert.

Die ausführliche Berechnung für die in dieser Arbeit betrachteter Absorptionskolonne ist im Anhang A.3.1 zu finden. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit dem Wert aus [37] wird an dieser Stelle lediglich die Vorgehensweise zur Berechnung der Kolonnenhöhe kurz erläutert und mit guter Näherung die von [37] ermittelte Kolonnenhöhe für die weitere Betrachtung übernommen. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnung ist der Literatur wie z.B. [1] zu entnehmen.

Die Berechnung der Kolonnenhöhe basiert auf der Film-Theorie, bei der zwischen einer flüssigen und gasförmigen Kernphase sowie einer Phasengrenzfläche zwischen den beiden Phasen unterschieden wird. Die Höhe der theoretischen Stufe ist vor allem von dem Massentransfer zwischen der Gas und Flüssigphase abhängig, wobei die treibende Kraft des Stoffübergangs der Unterschied im CO₂-Partialdruck in den beiden Phasen ist. Diese CO₂ partielle Druckdifferenz kann aus den Ergebnissen der Prozesssimulation in Aspen Plus gewonnen werden. Durch die Ermittlung des gesamten Stoffübergangskoeffizienten kann die benötigte Packungsoberfläche für jede theoretische Stufe berechnet werden. Aus der Summe aller Stufen ergibt sich die benötigte Gesamtoberfläche der Packung. Schließlich wird die Gesamthöhe der Kolonne durch Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 25% des Kolonnendurchmessers sowie Einbeziehung des zusätzlichen Platzbedarfs für Flüssigkeitsverteiler, weitere Kolonneneinbauten und Inspektionsschächte ermittelt. [33], [36] Der Platzbedarf wird von [37] durch 2 Meter abgeschätzt, wodurch sich eine Gesamtkolonnenhöhe von 31,4m ergibt.

Für die Packungsgeometrie ist im Konzept der Gleichgewichtsstufen noch der HETP-Wert (Height Equivalent to a Theoretical Stage) festzulegen, der die Packungshöhe angibt, die der Trennleistung einer theoretischen Stufe entspricht. Damit folgt für die Kolonnenhöhe mit Packungen als Einbauten: [14]

$$H = n_{th} \cdot HETP \quad (4.4)$$

Die Gesamtkolonnenhöhe abzüglich des zusätzlichen Platzbedarfs von 2m stellt in diesem Fall die Kolonnenhöhe dar, die zur Erreichung von Gleichgewichtsbedingungen auf jeder Stufe benötigt wird. Mit zwanzig Gleichgewichtsstufen ergibt sich unter Zuhilfenahme obere Gleichung ein HETP-Wert von 1,47 m. Einhergehend wird die „Simple Packing“ Option in Aspen Dynamics zur Modellierung der Hydraulik und den Druckverlust für die Stufe im Absorber verwendet.

Die einzig verbleibende Größe ist die Höhe des Sumpfes der Kolonne, die über eine häufig verwendete Heuristik ermittelt wird. Dabei wird der Sumpf der Kolonne so ausgelegt, dass auf der Grundlage der gesamten eintretenden Flüssigkeit ein Holdup von 5 Minuten bei einer 50%igen Flüssigkeitsfüllmenge gewährleistet wird. Bei einem Füllstand von 50% für den stationären Zustand dauert es somit 5 Minuten, um den Sumpf vollständig zu entleeren oder füllen, wenn der Zu- oder Abfluss gegen Null geht [30], [31].

Mit einem Volumenstrom auf der untersten Stufe des Absorbers von 1,624 m³/s sollte sich damit ein Volumen von 1,624 m³/s *(60s/min)*(2*5min)= 974,4m³ ergeben. Bei gleichem Durchmesser des Sumpfes wie die Kolonne (17,4 m) errechnet sich die Höhe des Sumpfes über einfacher Formel für das Volumen eines Zylinders.

In Tabelle 4-1 sind die für die dynamischen Untersuchungen des Absorbers zusätzlichen Daten zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Dynamischen Simulationsanforderungen für den Absorber

Dimensionen des Sumpfs		Hydraulik und Druckverlust	Simple Packing
Form	elliptisch	Anfangsstufe	1
Höhe	4,1 m	Endstufe	19
Durchmesser	17,4 m	Durchmesser des Abschnitts	17,4 m
		HETP	1,47 m

Anzumerken sei noch, dass der Wärmeverlust an die Umgebung im Absorber aufgrund der relativ niedrigen Betriebstemperatur vernachlässigt wird.

4.3 Darstellung des vereinfachten Absorbermodells mit Regelkonzept

Um ein möglichst einfaches Modell des Absorbers aus Abschnitt 3.4.2 zu erhalten, welches den Einstieg in Aspen Plus Dynamics erleichtern und als Basis für die späteren Untersuchungen des gesamten Absorptionsprozess fungieren soll, werden folgende Annahmen bezüglich die dem Absorber angeschlossenen Blöcke getroffen:

- Die Modellierung der Rauchgaskühlung, des Gebläses sowie der Aufteilung des Rauchgases wird nicht beachtet, sodass das Rauchgas (FLUE-TRA) mit den gleichen Eintrittsbedingungen für den Absorber im Sinne der Temperatur, des Massenstroms und des Drucks wie der Rauchgasstrom (FLUE-COO) im stationären Modell angenommen wird;
- Die Waschsektion nach dem Absorber wird vernachlässigt.

Nach der Simulation des Absorbers im stationären Zustand mit Aspen Plus und Eingabe der für die dynamische Simulation erforderlichen Informationen, wird das Modell des Absorbers als eine einfache flow-driven Simulation exportiert. Abbildung 4-1 zeigt das Modell des Absorbers mit zugehörigem Regelkonzept für die dynamische Untersuchung.

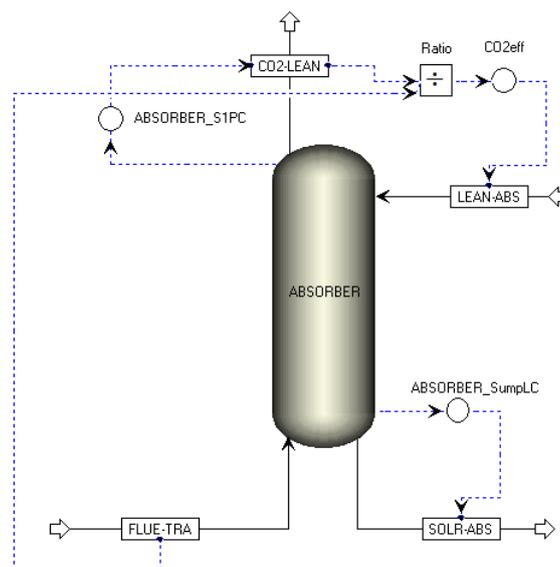


Abbildung 4-1: Einfaches dynamisches Modell des Absorbers mit Regelkonzept

Bei der dargestellten CO₂-Regelstruktur als Festwertregelung soll der CO₂-Abtrenngrad unabhängig von Störungen auf einen konstanten Wert von 90% gehalten werden. Dabei stellt das im Block „Ratio“ gebildete Verhältnis von CO₂-Stoffmengenstrom im Abgas (CO₂-LEAN) zu CO₂-Stoffmengenstrom im Rauchgas (FLUE-TRA) die Prozessvariable bzw. Regelgröße dar, die den vorgegebenen Sollwert von 10% einhalten soll. Die Regelgröße wird vom Regler „CO₂eff“ geregelt, indem der teilweise regenerierte Lösungsmittelmassenstrom (LEAN-ABS) als Stellgröße des Systems entsprechend angepasst wird.

Anzumerken sei in diesem Zusammenhang, dass diese CO₂-Regelung eine „ideale“ Regelstruktur ohne Berücksichtigung einer Totzeit für die Messung der Zusammensetzung des Abgases darstellt, die vorerst eine Einschätzung des dynamischen Prozessverhaltens ermöglichen soll.

4.3.1 Besonderheiten der Modellierung

Eine Besonderheit der Modellierung entsteht durch die automatische Generation von Druck- und Füllstandregler beim Importieren der Simulation in Aspen Plus Dynamics, welche vom Anwender entweder akzeptiert oder gelöscht werden können.

Im vorliegenden Fall muss allerdings der Druckregler übernommen werden, da im Gegensatz zu Aspen Plus der Druck auf der obersten Stufe der Kolonne in Aspen Plus Dynamics stets aus der vorliegenden Temperatur und Zusammensetzung ermittelt wird [5]. Zur Erhaltung eines konstanten Drucks von 1,01325 bar auf der obersten Stufe des Absorbers, muss somit unter Zuhilfenahme des Druckreglers „ABSORBER_S1PC“ der Massen- oder Stoffmengenstrom des Abgases (CO₂-LEAN) entsprechend beeinflusst werden. Zum anderen wird eine konstante Füllstandhöhe im Sumpf des Absorbers erzielt, indem der beladene Lösungsmittelmassenstrom (SOLR-ABS) durch den Regler „ABSORBER_SumpLC“ reguliert wird. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei Entfernen eines Reglers die entsprechende Stellgröße für die Simulation in Aspen Plus Dynamics fixiert wird.

Für alle Regler in der Simulation wird das „PIDIncr“ Modell verwendet, weil dieses Modell das Verhalten eines tatsächlichen industriellen Reglers am ehesten beschreibt und eine eingebaute Selbsteinstellfunktion „Automatic Controller Tuning“ besitzt [5]. Zur Bestimmung der für den PID-Regler notwendigen Regelparameter K_p , T_N und T_V wird über die Automatic Controller Tuning Funktion auf empirische Einstellregeln zurückgegriffen, wobei noch zwischen der „Open-Loop“ und „Closed-Loop-ATV“ Methode zu wählen ist.

- Beim Open-Loop-Test wird der Regler auf manuell gestellt und die Stellgröße sprunghaft geändert. Dabei ist anzugeben, ob der Stellgrößensprung nach oben oder unten erfolgt, und die Höhe des Sprungs als Prozentsatz des festgelegten Regelbereichs für die Stellgröße. Der Ansatz geht davon aus, dass der Prozess durch ein Verzögerungsglied 1. Ordnung plus Totzeit approximiert werden kann. Anhand des Prozessverhaltens wird der Verstärkungsfaktor, die Zeitkonstante und die Totzeit grob approximiert, aus denen wiederum nach Wahl der Einstellregel (z.B. Ziegler-Nichols, Cohen-Coon etc.) die entsprechenden Regelparameter ermittelt werden. [5] (vgl. Abschnitt 2.3.1.1)
- Beim Closed-Loop-ATV-Test werden durch einen Zweipunktregler Dauerschwingungen im geschlossenen Regelkreis erzeugt. Wird die Regelgröße größer bzw. kleiner als der Sollwert, dann wird die Stellgröße durch den Regler angepasst, indem die vorgegebene Stellamplitude zur Anfangsstellgröße addiert bzw. subtrahiert wird. Mit dieser Methode lassen sich die

kritische Verstärkung und kritische Periode bestimmen, aus denen sich die Regelparameter entweder nach Ziegler-Nichols oder Tyreus-Luyben errechnen. Zu beachten ist, dass diese Methode in Aspen Plus Dynamics nur bei erheblich modellierter Totzeit im Regelkreis anwendbar ist. [5] (vgl. Abschnitt 2.3.1.2)

Für die CO₂-Regelung entsteht aufgrund des zusätzlichen Druckreglers ein Regelsystem mit einer Hilfsregelgröße, bei der neben der eigentlichen Regelgröße eine Zwischengröße, d.h. der Druck, gemessen und als Hilfsregelgröße benutzt wird. Da eine Überlagerung der Regelkreise vorliegt und vor allem eine insignifikante Totzeit mit diesem Regelkreis einhergeht, wird zunächst die von Aspen Plus Dynamics empfohlene Open-Loop Methode herangezogen [5]. Damit ist allerdings eine Verwendung der Einstellregel nach Tyreus-Luyben ausgeschlossen, welche sich laut [32] eher für die Anwendung bei der chemischen Prozessregelung eignet.

4.3.2 Simulation eines Teillastbetriebs

Vor dem Hintergrund der Verwendung des Absorbermodells innerhalb der Gesamtprozesssimulation soll vorausgehend in diesem Abschnitt eine rampenförmige Störgrößenbeaufschlagung als Szenario für den Teillastbetrieb eines Kraftwerks betrachtet werden. Dabei wird angenommen, dass sich der Rauchgasmassenstrom von der REA, d.h. FLUE-TRA, linear über einem Zeitintervall von 30min um 50% reduziert und eine geringe Veränderung in der Zusammensetzung des Rauchgasstroms vernachlässigt werden kann.

Dieses Szenario wird durch Implementierung eines „Tasks“ in Aspen Plus Dynamics realisiert, wonach zur Kontrolle zunächst die Simulation in einem definierten Zeitintervall von 6 Minuten ohne Störgrößenbeaufschlagungen laufen gelassen wird. Nach diesem ersten Zeitabschnitt im stationären Zustand wird dann der Rauchgasmassenstrom um 50% über einen Zeitraum von 30min reduziert und die Simulation fortgesetzt. Die Änderung der für die Visualisierung der CO₂-Regelung notwendigen Regel- und Stellgröße ist in unterer Abbildung 4-2 dargestellt.

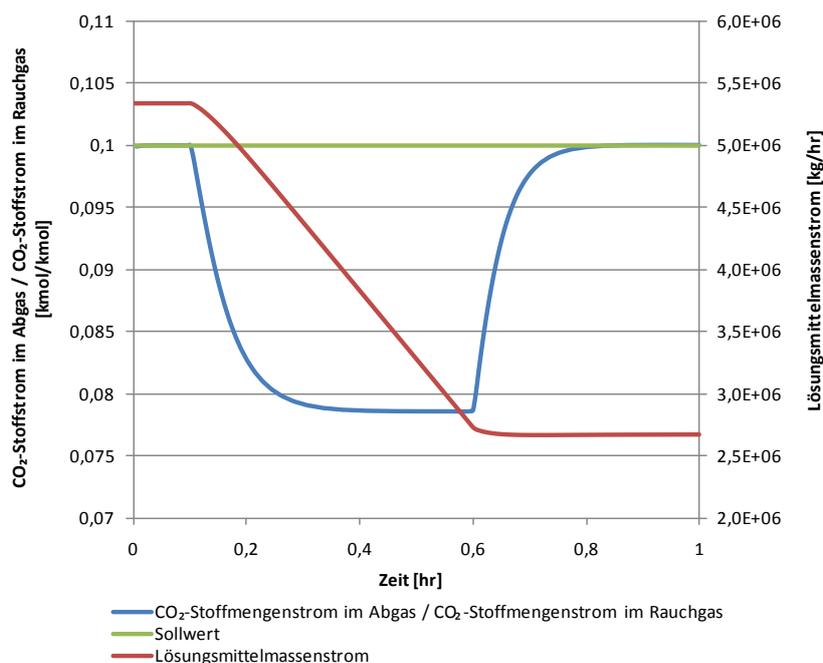


Abbildung 4-2: Rampenförmige Versorgungsstörgröße im Rauchgas

Der Abbildung kann entnommen werden, dass die im Rahmen der Automatic Controller Tuning vorgenommene Reglereinstellung nach der Open-Loop Methode und Ziegler-Nichols-Einstellregel¹⁶ kein zufriedenstellendes Ergebnis liefert, denn die Regelgröße geht in einen stationären Zustand über und es bildet sich ein Knickpunkt im Verlauf der Regelgröße. Infolgedessen soll ein Versuch zur Verbesserung der Reglereinstellung in Aspen Plus Dynamics vorgenommen werden, indem die Regelparameter analytisch ermittelt werden. Dabei soll zunächst von einer sprungförmigen Störgrößenbeaufschlagungen ausgegangen werden, bei der sich das Rauchgas um 10% reduziert.

Um eine mögliche Koppelung der Regler untereinander identifizieren und gezielt eine Korrektur der Reglereinstellung in Aspen Plus Dynamics durchführen zu können, muss zuvor ein mathematisches Modell der Regelung erstellt werden.

4.4 Mathematische Modell der CO₂-Regelung

Die Bildung eines mathematischen Modells sollte nach Ansicht von [11] als Grundlage der weiteren Untersuchungen so einfach und übersichtlich wie nur möglich gestalten sein. Somit sei bereits an dieser Stelle angemerkt, dass entsprechende Annahmen im Rahmen der Modellvereinfachung im folgenden Abschnitt vorgenommen werden.

4.4.1 Mathematische Beschreibung der Regelstrecke

Bei der Regelung des CO₂-Abtrenngrades am Absorber soll von einer klassischen Eingrößenregelung ausgegangen werden, bei der die Regelstrecke mit einer Ein- und einer Ausgangsgröße geregelt wird.

Die gleichungsmäßige Beschreibung des Übertragungsverhaltens der Regelstrecke erfolgt durch eine Differentialgleichung, wobei der Absorber weitestgehend als „Black-Box“ betrachtet wird (Abbildung 4-3).

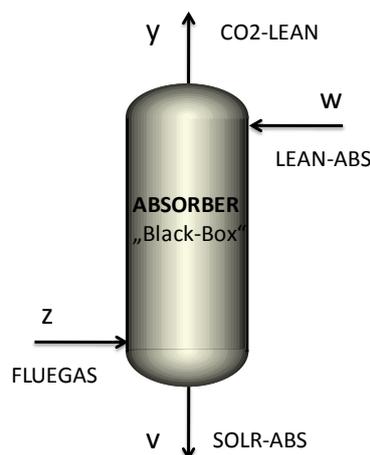


Abbildung 4-3: Ersatzdarstellung des Absorbers

Darin sind y die Stoffmenge CO₂ im Abgas (CO₂-LEAN), z die Stoffmenge CO₂ im einströmenden Rauchgas (FLUEGAS), w die Stoffmenge CO₂ im teilweise regenerierten Lösungsmittel (LEAN-ABS) und v die Stoffmenge CO₂ im beladenen Lösungsmittel (SOLR-ABS).

¹⁶ Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Open- und Closed-Loop Methode in Aspen Plus Dynamics unter Verwendung unterschiedlicher Einstellregeln für eine rampenförmige Störgrößenbeaufschlagung beobachtet.

Die Grundgleichung für die Beschreibung des Absorbers ist die Stoffbilanz der Komponente CO₂:

$$z + w - y - v = 0 \quad (4.5)$$

Da die Karbamatreaktion von Monoethanolamin mit CO₂ (4.6) im Absorber stattfindet und auch Reaktionsgleichgewicht erreicht, ist zusätzlich eine Gleichgewichtsbeziehung einzubeziehen, die das Reaktionsgleichgewicht beschreibt. Mit anderen Worten gilt für die CO₂ Stoffmenge die Stoffbilanz gemäß Gleichung (4.5) nicht und muss durch eine geeignete Ersatzbeziehung ergänzt werden.



Da die obige chemische Gleichung keine algebraische Gleichung darstellt und somit für eine quantitative Beschreibung ungeeignet ist, wird der Reaktionsfortschritt herangezogen. Dieser ermöglicht ein Modellansatz, indem der Umsatz an Stoffmenge einer Komponente auf ihre stöchiometrischen Koeffizienten bezogen wird [39].

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{|v_{\text{CO}_2}|} = \frac{dn_{\text{MEA}}}{|v_{\text{MEA}}|} = \frac{dn_{\text{MEACOO}^-}}{|v_{\text{MEACOO}^-}|} = \frac{dn_{\text{MEAH}^+}}{|v_{\text{MEAH}^+}|} = d\varepsilon \quad (4.7)$$

Mit den stöchiometrischen Koeffizienten:

$$|v_{\text{CO}_2}| = 1; |v_{\text{MEA}}| = 2; |v_{\text{MEACOO}^-}| = 1 \text{ und } |v_{\text{MEAH}^+}| = 1$$

Auf der Grundlage, dass der maßgebliche Reaktionsweg bei der Absorption die Karbamatreaktion von MEA mit CO₂ ist und das Karbamat damit den größten Anteil der Gesamtstoffmenge von CO₂ im beladenen Lösungsmittel darstellt (siehe Abschnitt 2.1.3), kann mit guter Näherung das Karbamat als Variable v aufgefasst werden. Infolgedessen lässt sich eine Beziehung zwischen einer differentiellen Änderung der Stoffmenge MEA und der Stoffmenge MEACOO⁻ bzw. der Variable v herstellen.

$$\frac{dn_{\text{MEA}}}{|v_{\text{MEA}}|} = \frac{dn_{\text{MEACOO}^-}}{|v_{\text{MEACOO}^-}|} \quad (4.8)$$

Bei vorgegebener Zusammensetzung des teilweise regenerierten Lösungsmittels (LEAN-ABS) kann dann wiederum mit Hilfe nachstehender Beziehungen die Stoffmenge MEA über die CO₂ Stoffmenge im Lösungsmittel, d.h. in Variable w, ausgedrückt werden. Für die Zusammensetzung wird auf Tabelle 3-4 verwiesen.

$$x_{\text{MEA}} = \frac{n_{\text{MEA}}}{n_{\text{ges}}} \quad \text{bzw.} \quad n_{\text{MEA}} = x_{\text{MEA}} \cdot n_{\text{ges}} \quad (4.9)$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{ges}}} \quad \text{bzw.} \quad n_{\text{ges}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2}} \quad (4.10)$$

Durch das Einsetzen der Gesamtstoffmenge von Gleichung (4.10) in Gleichung (4.9) ergibt sich die gesuchte Beziehung zu:

$$n_{\text{MEA}} = \frac{x_{\text{MEA}}}{x_{\text{CO}_2}} \cdot n_{\text{CO}_2} \quad (4.11)$$

bzw. die differentielle Änderung der Stoffmengen dieser Beziehung

$$dn_{MEA} = \frac{x_{MEA}}{x_{CO_2}} \cdot dn_{CO_2} + n_{ges} \cdot dx_{MEA} - n_{ges} \cdot \frac{x_{MEA}}{x_{CO_2}} \cdot dx_{CO_2} \quad (4.12)$$

Bei gleichbleibender Zusammensetzung des regenerierten Lösungsmittels gilt:

$$dn_{MEA} = \frac{x_{MEA}}{x_{CO_2}} \cdot dn_{CO_2} \quad (4.13)$$

Die Verknüpfung von Gleichung (4.8) und (4.13) liefert den Zusammenhang zwischen einer differentiellen Änderung des Karbamats bzw. der Stoffmenge CO₂ im beladenen Lösungsmittel (v) und der Änderung der Stoffmenge CO₂ im regenerierten Lösungsmittel (w).

$$dn_{MEACOO^-} = \frac{|v_{MEACOO^-}|}{|v_{MEA}|} \cdot \frac{x_{MEA}}{x_{CO_2}} \cdot dn_{CO_2} \quad (4.14)$$

Mit der vereinfachten Annahme, dass die Stoffmenge CO₂ (v) lediglich eine Funktion der Zeit und Variable w ist, kann schließlich geschrieben werden:

$$v = v(w(t)) = \frac{1}{2} \cdot \frac{x_{MEA}}{x_{CO_2}} \cdot w(t) \quad (4.15)$$

Die Rückführung der Gleichung (4.15) in Gleichung (4.5) und Zusammenfassung der Stoffmenge CO₂ im regenerierten Lösungsmittel ergibt nachstehende Gleichung (4.16):

$$y = z + K_1 \cdot w \quad (4.16)$$

mit Konstante K₁

$$K_1 = \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{x_{MEA}}{x_{CO_2}} \right)$$

Somit folgt für den Stoffmengenstrom pro Zeiteinheit:

$$\dot{y} = \dot{z} + K_1 \cdot \dot{w} \quad (4.17)$$

Zur Zwischenkontrolle werden Werte für den Stoffmengenstrom von CO₂ im Abgas aus oberer Differentialgleichung mit ermittelten Werten aus einer Aspen Plus Simulation bei variierendem CO₂-Stoffmengenstrom im teilweise regenerierten Lösungsmittel (\dot{w}) verglichen. Dabei wird der CO₂-Stoffmengenstrom im Rauchgas (\dot{z}) auf einen konstanten Wert von 9369,63 kmol/hr gehalten.

Abbildung 4-4 zeigt bei Reduktion des Lösungsmittelmassenstroms (LEAN-ABS) mit Schrittweite von 5% die gute Übereinstimmung zwischen den mit der Differentialgleichung ermittelten Werten und den Werten aus Aspen Plus.

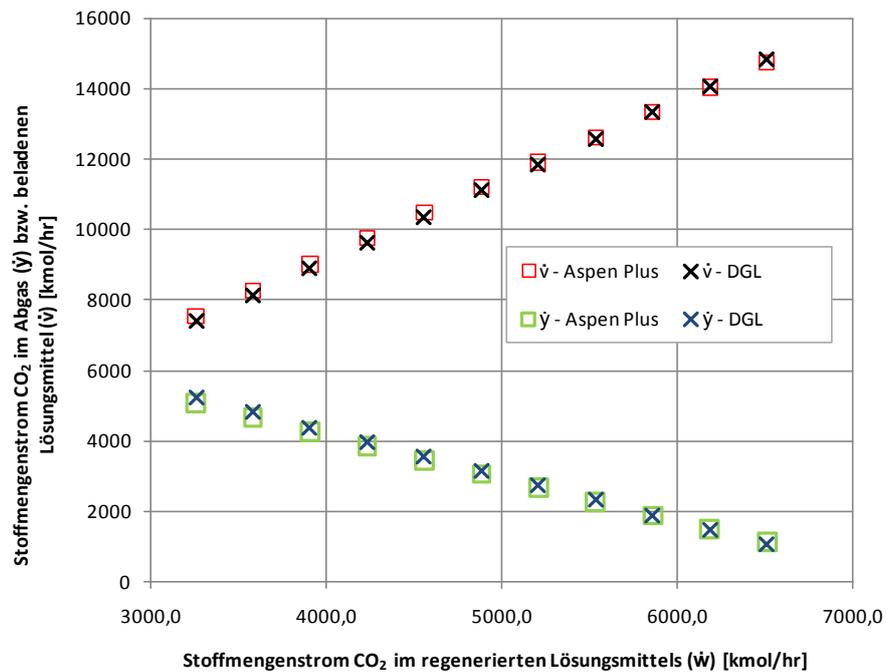


Abbildung 4-4: Überprüfung der Differentialgleichung mit Hilfe von Werten aus Aspen Plus

Um letztendlich zum Ein-/Ausgangsmodell der Regelstrecke zu gelangen, muss die Stoffmenge CO₂ im regenerierten Lösungsmittel (\dot{w}) noch in den Massenstrom des regenerierten Lösungsmittels, welcher als Eingangsgröße bzw. Stellgröße fungiert, umgerechnet werden. Hierzu werden folgende Beziehungen verwendet:

$$\dot{w} = x_{CO_2} \cdot \dot{n}_{LEAN-ABS} \quad (4.18)$$

$$\dot{m}_{LEAN-ABS} = \dot{n}_{LEAN-ABS} \cdot M_w \quad (4.19)$$

Darin sind $\dot{n}_{LEAN-ABS}$ und $\dot{m}_{LEAN-ABS}$ der Gesamtstoffmengenstrom und Massenstrom des regenerierten Lösungsmittels entsprechend sowie M_w das Massenmittel der molaren Masse des regenerierten Lösungsmittels.

Somit folgt mittels Gleichung (4.18) und (4.19) aus Gleichung (4.17):

$$\dot{y} = \dot{z} + \frac{K_1 \cdot x_{CO_2}}{M_w} \cdot \dot{m}_{LEAN-ABS} \quad (4.20)$$

Durch Umformen von (4.20) und Einführen zwei neuer Variablen ergibt sich schließlich die resultierende Differentialgleichung des Absorbers zu:

$$\dot{r} = 1 + \frac{K_1 \cdot x_{CO_2}}{M_w} \cdot \dot{s} \quad (4.21)$$

mit

$$\dot{r} = \frac{\dot{y}}{\dot{z}} \quad \text{und} \quad \dot{s} = \frac{\dot{m}_{LEAN-ABS}}{\dot{x}}$$

Eingangsgröße bzw. Stellgröße (\dot{s}) ist der Quotient des regenerierten Lösungsmittelmassenstroms und CO₂-Stoffmengenstrom im Rauchgas. Die Ausgangsgröße bzw. Regelgröße (\dot{r}) wird über das

Verhältnis von CO₂-Stoffmengenstrom im Abgas zu CO₂-Stoffmengenstrom im Rauchgas definiert. Der einströmende Rauchgasmassenstrom bzw. der CO₂-Stoffmengenstrom im Rauchgas wird als die auf den Absorber wirkende Störgröße aufgefasst.

Die Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Absorbers durch obige resultierende Differentialgleichung (4.20) bzw. (4.21) wird in die nachstehende Beschreibung durch mehrere Übertragungsfunktionen überführt. Dabei wird mit z.B. $Y(s)=\mathcal{L}\{y(t)\}$ die Laplace-Transformierte Größe von $y(t)$ bezeichnet.

$$Y(s) = G_{sz}(s) \cdot Z(s) + G_{sy}(s) \cdot M_{LEAN-ABS}(s) \quad (4.22)$$

bzw.

$$R(s) = G_{sz}(s) \cdot Z(s) + G_{sy}(s) \cdot S(s) \quad (4.23)$$

mit

$$G_{sz}(s) = 1$$

$$G_{sy}(s) = \frac{R(s)}{S(s)} = \frac{K_I \cdot x_{CO_2}}{M_w}$$

Die Ersatzdarstellung des Absorbers in Abbildung 4-3 kann somit durch die Blockdarstellung mit den entsprechenden Übertragungsfunktionen nach Abbildung 4-5 dargestellt werden, welche die soeben beschriebenen Zusammenhänge nochmals verdeutlicht.

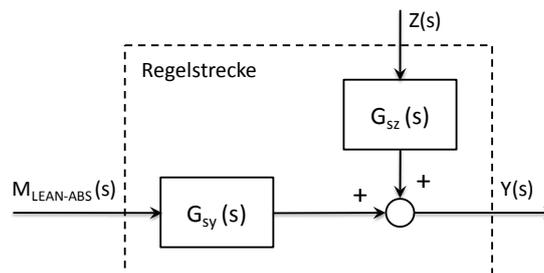


Abbildung 4-5: Blockdarstellung mit Übertragungsfunktion für die CO₂-Regelung

Die obige Blockdarstellung lässt sich nach Rückführung der Regelgröße und Zuführung des Reglers mit der Übertragungsfunktion $G_R(s)$ sowie der Führungsgröße $Y_s(s)$ in die Standarddarstellung eines einschleifigen Regelkreises nach Abbildung 4-6 überführen.

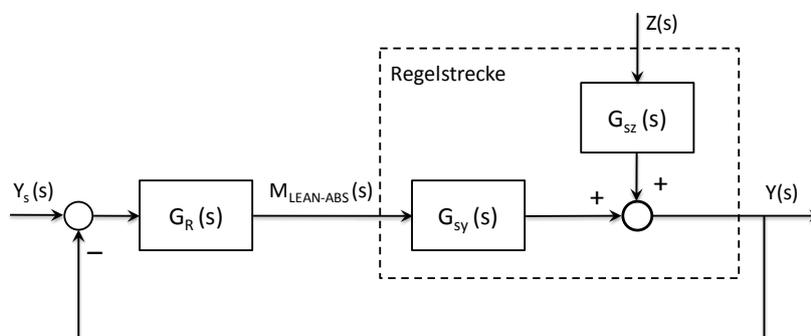


Abbildung 4-6: Einschleifiger Regelkreis für die Regelung der CO₂-Abscheidung

4.4.2 Reglerentwurf für den CO₂-Regelkreis

Um die Anforderung der stationären Genauigkeit zu erfüllen, muss der Regler einen I-Anteil aufweisen, weil die Regelstrecke reines P-Verhalten¹⁷ besitzt [11]. Daher beschränkt sich die Auswahl zunächst auf einen PI oder PID-Regler.

4.4.2.1 Polvorgabe

Für den Reglerentwurf wird wie beim Wurzelkurvenverfahren der Zusammenhang zwischen der Lage der Pole des offenen Regelkreises und dem dynamischen Verhalten des geschlossenen Kreises genutzt. Dazu wird angenommen, dass sich der geschlossene Regelkreis näherungsweise als PT₂-Glied beschreiben lässt. Die Führungsübertragungsfunktion hat somit die folgende Form. [27]

$$G_w(s) \approx \hat{G}_w(s) = \frac{1}{T^2 s^2 + 2T\zeta s + 1} \quad (4.24)$$

Der Grundgedanke des Entwurfsverfahrens besteht darin, dass dem geschlossenen Regelkreis durch die Auswahl eines geeigneten Reglers bestimmte Pole zugewiesen werden. Da diese Pole das Übertragungsverhalten des Regelkreises maßgebend beeinflussen, kann auf diese Weise ein Regler gefunden werden, der die vorgegebenen Güteforderungen im Zeitbereich erfüllt. [27]

Diese Näherung ist besonders gut, wenn der geschlossene Kreis ein dominierendes Polpaar besitzt, d.h., wenn im Pol-Nullstellen-Bild ein konjugiert komplexes Polpaar weit rechts von allen anderen liegt. Für eine Dämpfung $\zeta < 1$ liegen die dominierenden Pole bei: [27]

$$s_{1/2} = -\delta_e \pm j\omega_e \quad (4.25)$$

mit

$$\delta_e = \omega_0 \zeta \quad \text{und} \quad \omega_e = \omega_0 \sqrt{1 - \zeta^2}$$

Abbildung 4-7 zeigt die Lage der Pole in der komplexen Ebene.

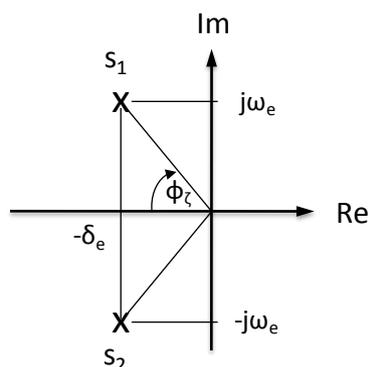


Abbildung 4-7: Lage der Pole in der komplexen Ebene [27]

Vor diesem Hintergrund soll zunächst der Zusammenhang zwischen den Polen des geschlossenen Regelkreises und den das Zeitverhalten betreffenden Güteforderungen kurz erläutert werden.

¹⁷ Eine Regelstrecke mit reinem P-Verhalten ist nur theoretisch möglich, da es immer eine Verzögerung zwischen Eingang und Ausgang geben wird.

Da man ähnliche Gebiete für die Lage des dominierenden Polpaares erhält, wenn die Güteforderungen nicht an die Führungsübergangsfunktion, sondern an das Störverhalten gestellt werden, wird hier angesichts der einfacheren Handhabung die Führungsübergangsfunktion verwendet. Für eine ausführliche Darstellung dieses Zusammenhangs muss auf [27] verwiesen werden.

Das Näherungsmodell 2. Ordnung besitzt die folgende Führungsübergangsfunktion (Sprungantwort), woraus sich wichtige Kenngrößen wie die Überschwingweite und Ausregelzeit berechnen lassen [27].

$$\hat{h}_w(t) = 1 - \frac{1}{\sqrt{1-\zeta^2}} e^{-\zeta \cdot \omega_0 t} \sin(\omega_0 \sqrt{1-\zeta^2} t + \arccos \zeta) \quad (4.26)$$

Der Zeitpunkt des ersten Maximums von $\hat{h}_w(t)$, also die Überschwingzeit, berechnet sich zu

$$T_m = \frac{\pi}{\omega_0 \sqrt{1-\zeta^2}} = \frac{\pi}{\omega_e} \quad (4.27)$$

Damit folgt für die Überschwingweite

$$\Delta h = \hat{h}_w(T_m) - 1 = e^{-\pi \cdot \cot \varphi_\zeta} \quad (4.28)$$

mit der Beziehung zur Berechnung der Dämpfung

$$\cos \varphi_\zeta = \zeta \quad (4.29)$$

Eine weitere Güteforderung stellt die Ausregelzeit $T_{2\%}$ dar, die den Zeitpunkt beschreibt, von dem ab sich die Übergangsfunktion in einem 2% breiten Bereich um den stationären Endwert befindet. Für $\zeta < 0,8$ gilt: [27]

$$T_{2\%} = \frac{4,5}{\delta_e} = \frac{4,5}{\omega_0 \zeta} \quad (4.30)$$

Der Regler für die in Abschnitt 4.4.1 definierte Strecke wird nun so entworfen, dass die Pole des offenen Regelkreises in den geforderten Gebieten liegen. Dazu wird zunächst die Lage des dominierenden Polpaares aus den Güteforderungen im Zeitbereich abgeleitet. Für eine angenommene Überschwingweite von 5% und Ausregelzeit von 60 Minuten ergeben sich unter Zuhilfenahme obiger Gleichungen folgende Größen:

$$\varphi_\zeta = 46,361^\circ; \quad \zeta = 0,69; \quad \omega_0 = 1,811 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$

Die Regelparameter werden demnach so bestimmt, dass der geschlossene Regelkreis ein komplexes Polpaar mit der vorgegebenen Eigenkreisfrequenz ω_0 und Dämpfung ζ besitzt. Zu beachten ist, dass angesichts des reinen P-Verhaltens der Regelstrecke für den geschlossenen Regelkreis ein den obigen Vorgaben entsprechendes dominierendes Polpaar strukturell nur mit Hilfe eines PID-Reglers möglich ist. Die P-Regelstrecke wird demzufolge durch einen PID-Regler mit Parallelschaltung geregelt:

$$G_R(s) = K_p \left(1 + \frac{1}{T_N \cdot s} + T_v \cdot s \right) \quad (4.31)$$

Die PID-Regelparameter K_p , T_N und T_v werden durch einen Koeffizientenvergleich mit dem charakteristischen Polynom der Führungs- bzw. Störübertragungsfunktion ermittelt:

$$P(s, K_P, K_S, T_N, T_V) = K_P K_S T_N T_V s^2 + (T_N + K_P K_S T_N) s + K_P K_S = s^2 + 2\zeta\omega_0 s + \omega_0^2 \quad (4.32)$$

$$K_P = -2,18 \cdot 10^{-3}; \quad T_N = 4,167 \cdot 10^{-5} \text{ min}; \quad T_V = 2,032 \cdot 10^6 \text{ min}$$

Nach Identifizierung der Übertragungsfunktion und Festlegung der Regelparameter, kann die Überprüfung der Reglereinstellung auf einfacher Weise anhand einer Simulation des Regelkreises mit MATLAB / Simulink erfolgen. Nachstehende Abbildung 4-8 illustriert den Wirkungsplan des CO₂-Regelkreises zur Überprüfung des Reglerentwurfs, wobei im Zuge einer einfacheren Realisierung die Differentialgleichung (4.20) zur Beschreibung des Prozesses in Simulink verwendet wurde.

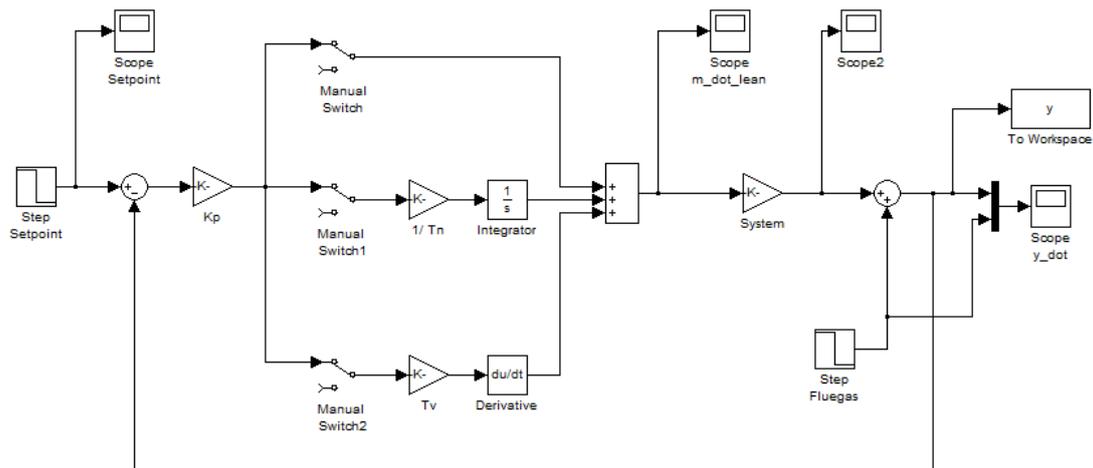


Abbildung 4-8: Wirkungsplan des CO₂-Regelkreises mit PID-Regler in Simulink

Für die dynamische Untersuchung in Simulink ist bei sprungförmiger Reduktion des Rauchgases um 10% auch der Sollwert, d.h. der CO₂-Stoffmengenstrom zur Erzielung eines CO₂-Abtrenngrades von 90%, mit einem entsprechenden Sprung zu versehen. Die einzugebenden Werte werden mit Aspen Plus ermittelt und sind in unterer Tabelle 4-2 ersichtlich.

Tabelle 4-2: Anfangs- und Endwerte für eine sprungförmige Störung in Simulink

Zustand		100% Rauchgasstrom	90% Rauchgasstrom
Massenstrom des Rauchgases	[kg/hr]	1895400	1705860
CO ₂ -Stoffstrom im Abgas (CO ₂ -LEAN)	[kmol/hr]	936,89605	843,34916
CO ₂ -Stoffstrom im Rauchgas (FLUE-TRA)	[kmol/hr]	9369,62815	8432,66534

Die Sprungantwort des Regelkreises mit eingestelltem PID-Regler nach einer sprungförmigen Störung im Rauchgas zum Zeitpunkt 6 Minuten ist in Abbildung 4-9 zu sehen.

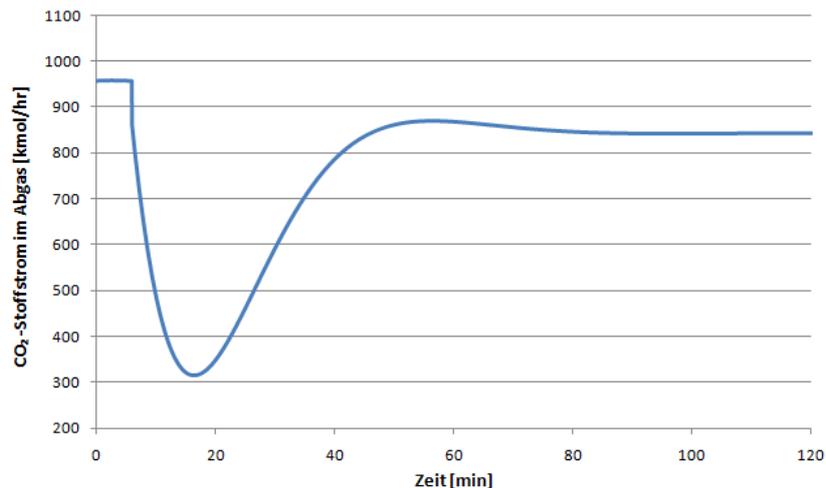


Abbildung 4-9: Regelkreisverhalten nach vorgegebenen Parameter in Simulink

Obwohl die Ausregelzeit bei der Toleranzgrenze von 2% mit etwa 80min der Vorgabe nahezu entspricht, liegt die Überschwingweite deutlich außerhalb des geforderten Bereiches. Dies begründet sich in der Tatsache, dass der ungünstigste Fall der Störgrößenbeaufschlagung vorliegt, bei dem das Störsignal sprunghaft additiv auf den eingeschwungenen Zustand der Regelgröße wirkt. Da bereits an dieser Stelle die berechneten Regelparameter zum Teil nicht in Aspen Plus Dynamics überführt werden können¹⁸ und nicht näherungsweise dieselben Ergebnisse wie in Simulink liefern, wird auf eine komplexe Weiterentwicklung des mathematischen Modells der Regelstrecke verzichtet und in einem neuen Schritt unter Verwendung einer Schnittstelle zwischen Aspen Plus Dynamics und Simulink ein weiterer Entwurfsversuch unternommen.

Der vermutete Grund für die erfolglose Implementierung der Parameter in Aspen Plus Dynamics liegt darin, dass die differentielle Wirkung des Reglers wegen der extrem schnellen dynamischen Natur des Regelkreises ungeeignet ist. Dabei ist jedoch für den geschlossenen Regelkreis ein den Vorgaben entsprechendes dominierendes Polpaar strukturell nur durch Einsatz eines PID-Reglers aufgrund des durch die Modellbildung bedingten reinen P-Verhaltens der Regelstrecke möglich.

4.4.2.2 Schnittstelle zwischen Aspen Plus Dynamics und Simulink

Angesichts der erfolgreichen Simulation von (nichtlinearen) Destillationskolonnen über die ATV Methode und Einstellregel nach Tyreus-Luyben mit Aspen Plus Dynamics in [30], soll über eine Schnittstelle zwischen Aspen Plus Dynamics und Simulink auf diese Einstellregel zurückgegriffen werden. Aufgrund der insignifikanten Totzeit verbunden mit dem CO₂-Regelkreis, wird die Ziegler-Nichols Methode, d.h. der Schwingversuch, zur Ermittlung der kritischen Reglerverstärkung und Periode verwendet. Diese Parameter werden dann zur Bestimmung der Regelparameter nach der Ziegler-Nichols und Tyreus-Luyben Einstellregel in Tabelle 2-2 genutzt.

Die Schnittstelle ermöglicht die Verwendung einer Aspen Plus Dynamic Prozesssimulation als Block innerhalb eines Simulink Modells. Das bedeutet, dass eine Überprüfung der Regelung anhand des rigorosen, nichtlinearen dynamischen Modells des Prozesses durchgeführt werden kann.¹⁹

¹⁸ Die untere Grenze für die Nachstellzeit des PIDIncr Modells in Aspen Plus Dynamics beträgt 0,06 Sekunden.

¹⁹ Vgl. http://www.mathworks.com/products/connections/product_detail/product_35756.html (24.05.2010)

Vor diesem Hintergrund wird ein Modell in Simulink erstellt, bei dem das Aspen Plus Dynamics Fließbild des vereinfachten Absorbers als ein „Aspen Modeler Simulation Block“²⁰ genutzt wird. Dabei wird das gesamte Regelkonzept in Aspen Plus Dynamics entfernt, wodurch die zuvor kontrollierten Variablen (Stellgrößen) zu fixierten Variablen werden. Diese Variablen werden nun durch Simulink verstellt, indem allgemeine PI-Regler als Submodelle in Simulink zur Regelung des Drucks auf der obersten Stufe des Absorbers, des Füllstands für den Kolonnensumpf und der CO₂-Abscheidung aufgebaut werden (vgl. Abbildung 4-10).

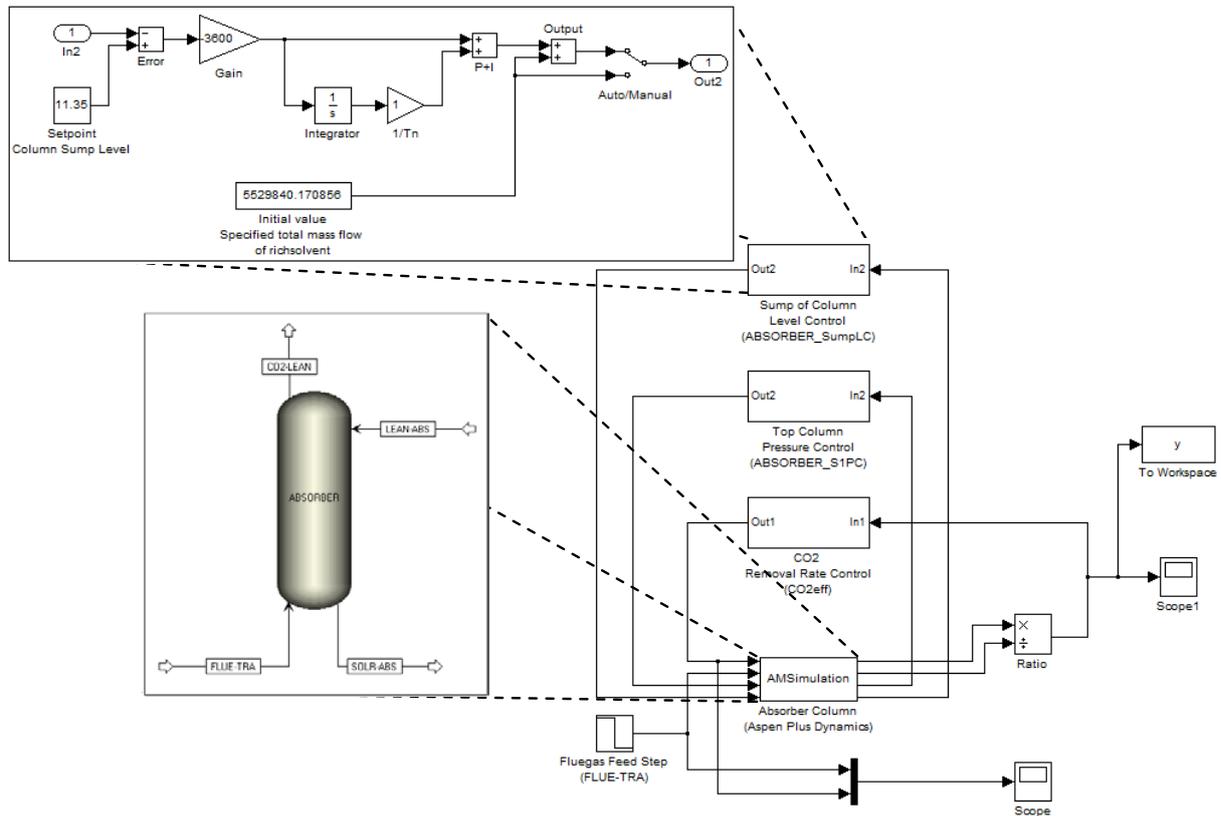


Abbildung 4-10: Aspen Modeler Prozessblock Modell in Simulink mit Submodelle

Die Ein- und Ausgangsvariablen für die Konfiguration des externen Modellblocks (AMSimulation) sind zum Überblick in nachstehender Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3: Konfiguration des Aspen Modeler Prozessblocks

Eingang			Ausgang		
Port	Variable	Einheit	Port	Variable	Einheit
1	Massenstrom des Lösungsmittels (LEAN-ABS)	kg/hr	1	CO ₂ -Stoffmengenstrom des Abgases (CO ₂ -LEAN)	kmol/hr
2	Massenstrom des Rauchgases (FLUE-TRA)	kg/hr	2	CO ₂ - Stoffmengenstrom des Rauchgases (FLUE-TRA)	kmol/hr
3	Gesamtstoffmengenstrom des Abgases (CO ₂ -LEAN)	kmol/hr	3	Druck auf oberster Stufe des Absorbers	bar
4	Massenstrom des beladenen Lösungsmittels (SOLR-ABS)	kg/hr	4	Füllstand im Sumpf der Kolonne	m

²⁰ Vgl. Thema „Using Aspen Plus Dynamics within Simulink“ in der Aspen Plus Dynamics Hilfe

In Tabelle 4-4 sind die aus dem Schwingversuch resultierenden Kennwerte der Dauerschwingung und Reglereinstellungen nach Tabelle 2-2 für den CO₂-Regelkreis dargestellt.

Tabelle 4-4: Kennwerte der Dauerschwingung und Reglereinstellungen für den CO₂-Regelkreis

Kennwerte der Dauerschwingung		Reglereinstellungen	K _p	T _N [hr]
K _p krit	-16580000	Ziegler-Nichols	-7461000	0,017
T _{krit} [hr]	0,02	Tyresus-Luyben	-5181250	0,044

Zum Zeitpunkt 6 Minuten wird durch das Simulink Modell das Rauchgas mit einer sprunghörmigen Störung (Reduktion um 10%) beaufschlagt, um das Verhalten des nach der Einstellregel von Tyresus-Luyben entworfenen Simulink-Reglers zu überprüfen (siehe Abbildung 4-11).

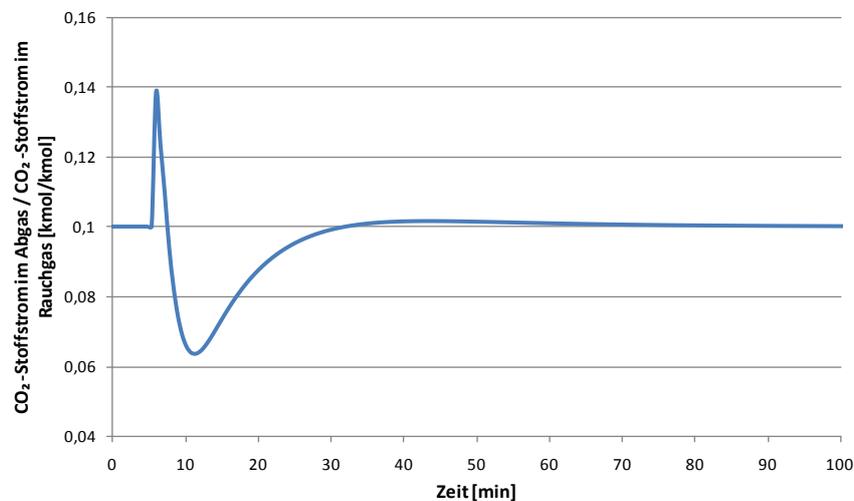


Abbildung 4-11: Regelkreisverhalten nach der Tyresus-Luyben Einstellregel in Simulink

Zu vermuten ist, dass die problematische Erhöhung der Regelgröße (d.h. das Verhältnis von CO₂-Stoffmengenstrom im Abgas zu CO₂-Stoffmengenstrom im Rauchgas) zum Zeitpunkt der Störung im Rauchgas nicht durch das gebildete Verhältnis entsteht, sondern auf die verhältnismäßig großen Stoffströme und der damit verbundenen Variabilität zurückzuführen ist. Denn bei einfacher Änderung der Regelstruktur im Sinne des Molenbruches von CO₂ im Abgas als Regelgröße ist eine ähnliche Erhöhung der Regelgröße zu verzeichnen (siehe Anhang A.6). Auch in Bezug auf die Reglereinstellung in Aspen Plus Dynamics können angesichts der hohen Reglerverstärkung keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, sodass eine Einstellung des Reglers mit der Automatic Controller Tuning Funktion für die weiteren Betrachtungen genügen muss.

4.5 Vergleich der Simulationsergebnisse

Um dennoch eine möglichst gute Reglereinstellung zu erhalten, wird eine Wiederholung der Untersuchung in Aspen Plus Dynamics bei unterschiedlichen Regelparametern und bei einem anderen Regelkonzept vorgenommen.

Die Regler CO₂eff und CO₂_CC des entsprechenden Regelkonzepts werden jeweils über die Open- und Closed-Loop Methode unter Anwendung der Einstellregel nach Ziegler-Nichols sowie Tyresus-Luyben eingestellt, wobei zum Einsatz der Closed-Loop Methode eine Totzeit von 1 Minute für die

Regel- und Stellgröße die Reglereinstellung mit Hilfe der Automatic Controller Tuning Funktion beeinflussen [5].

Tabelle 4-5: Einstellparameter der Regler bei unterschiedlichem CO₂-Regelkonzept

	Open-Loop Methode	Closed-Loop Methode	Closed-Loop Methode
	Ziegler-Nichols	Ziegler-Nichols	Tyresus-Luyben
Regelkonzept (Standardregelung)			
CO ₂ eff			
Regelgröße	Verhältnis von CO ₂ -Stoffmengenstrom im Abgas zu Rauchgas		
Stellgröße	Lösungsmittelmassenstrom = 5342640 kg/hr		
Sollwert		0,1	
Regelverhalten		Direkt	
Regelbereich der Regelgröße		0 bis 1	
Regelbereich der Stellgröße		0 bis 10685280 kg/hr	
Reglerverstärkung (K _P)	0,67127 %/%	0,537375 %/%	0,369445 %/%
Nachstellzeit (T _N)	1,998001 Minuten	2 Minuten	5,28 Minuten
Totzeit	-	1 Minute	1 Minute
Regelkonzept (Kaskadenregelung)			
CO ₂ _CC ²³			
Regelgröße	Molenbruch von CO ₂ im Abgas		
Stellgröße	Verhältnis von Lösungsmittel zu Rauchgas = 3,60277		
Sollwert		0,01426	
Regelverhalten		Direkt	
Regelbereich der Regelgröße		0 bis 0,146	
Regelbereich der Stellgröße		0 bis 10	
Reglerverstärkung (K _P)	0,9248 %/%	0,818086 %/%	0,562434 %/%
Nachstellzeit (T _N)	1,997999 Minuten	2 Minuten	5,28 Minuten
Totzeit	-	1 Minute	1 Minute

Abbildung 4-13 zeigt den allgemeinen Verlauf der Regel- und Stellgröße für das entsprechende Regelkonzept bei einer sprunghaftigen Reduktion des Rauchgasmassenstroms um 10% zum Zeitpunkt 6 Minuten, wobei die Verläufe für die Closed-Loop Methode unter Verwendung der Ziegler-Nichols-Einstellregel angesichts der vergleichsweise schlechten Ergebnisse nicht dargestellt werden. Diese Ergebnisse können dem Anhang A.4 entnommen werden.

²³ Für den Hilfsregler „LEAN_FC“ der Kaskadenregelung werden die Standardeinstellungen aus Aspen Plus Dynamics (d.h. eine Verstärkung von 1 und Nachstellzeit von 20 Minuten) übernommen [18].

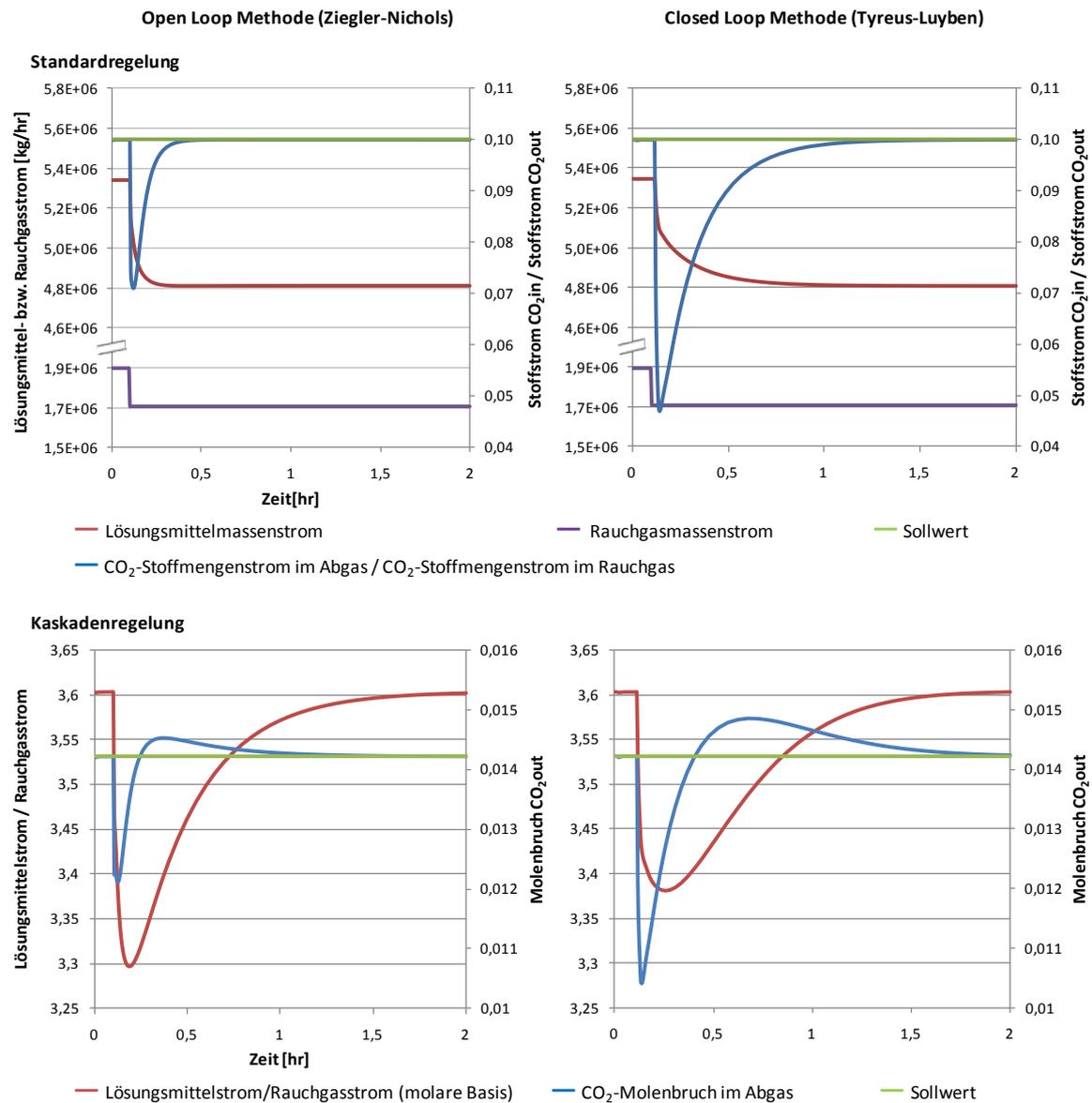
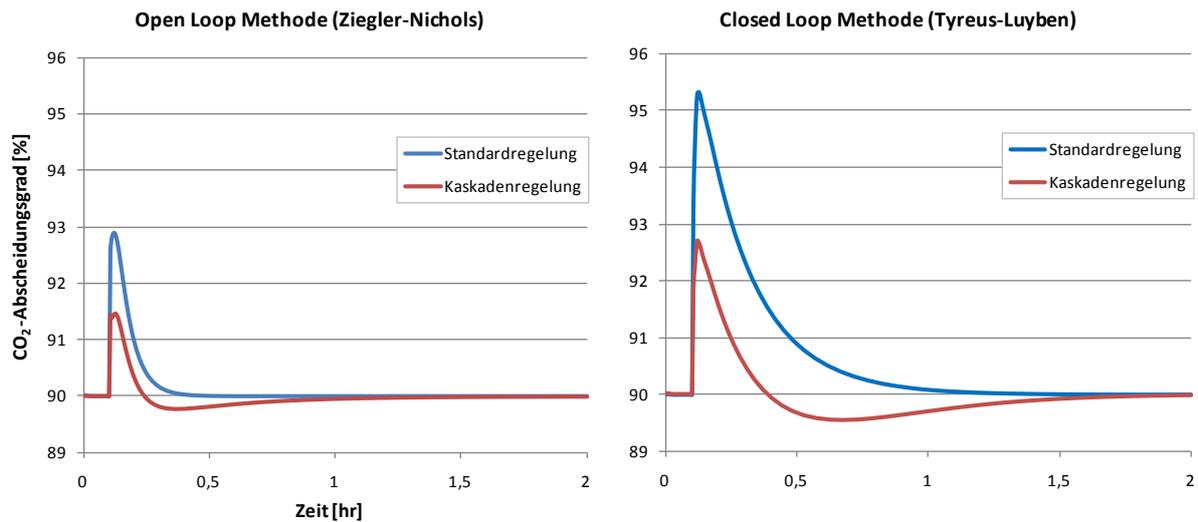


Abbildung 4-13: Vergleich der Standard- und Kaskadenregelung bei verschiedenen Einstellregeln

Trotz der ähnlichen Parameter bei Anwendung der gleichen Einstellmethode und -regel, ergeben sich aufgrund des verwendeten Regelkonzepts unterschiedliche Verläufe für Regel- und Stellgröße des CO₂-Regelkreises. Abbildung 4-14 verdeutlicht diesen Unterschied anhand des Verlaufs für die Abscheiderate von Kohlendioxid.

Abbildung 4-14: Verlauf der CO₂-Abscheiderate bei Standard- und Kaskadenregelung

Erwartungsgemäß steigt in allen Fällen die Abtrennungsrates von CO₂ an, wobei eher konservative Reglereinstellungen und damit auch langsamere Reaktionen auf eine sprunghafte Veränderung im Rauchgas durch die Tyreus-Luyben-Einstellregel erzielt werden. Andererseits wird jedoch der neue stationäre Zustand bei den zwei Regelkonzepten zum Teil in sehr verschiedenen Zeitabständen erreicht. Ohne entsprechende, experimentelle Daten einer Pilot-Anlage ist eine genaue Aussage diesbezüglich nur schwer möglich. Die Untersuchung von [41] zur physikalischen Absorption von CO₂ mittels Selexol zeigen aber, dass sich bei einer sprunghaften Störung im Rauchgas von 10% ein neuer stationärer Endwert innerhalb von etwa 2 Stunden einstellt. Angesichts dieses Richtwertes bietet die über die Kaskadenregelung erzielte Ausregelzeit von 2 Stunden im Vergleich zur Standardregelung eine realistische Einschätzung des dynamischen Prozessverhaltens.

Ein weiterer Vergleich des Verlaufes wichtiger Größen wie z.B. das Verhältnis von Lösungsmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom und die Beladung der CO₂-reichen Lösung illustriert die Verbesserung des dynamischen Regelverhaltens, die mit einer konventionellen PI-Regelstruktur durch Einsatz einer Kaskadenregelung realisiert wird (Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16).

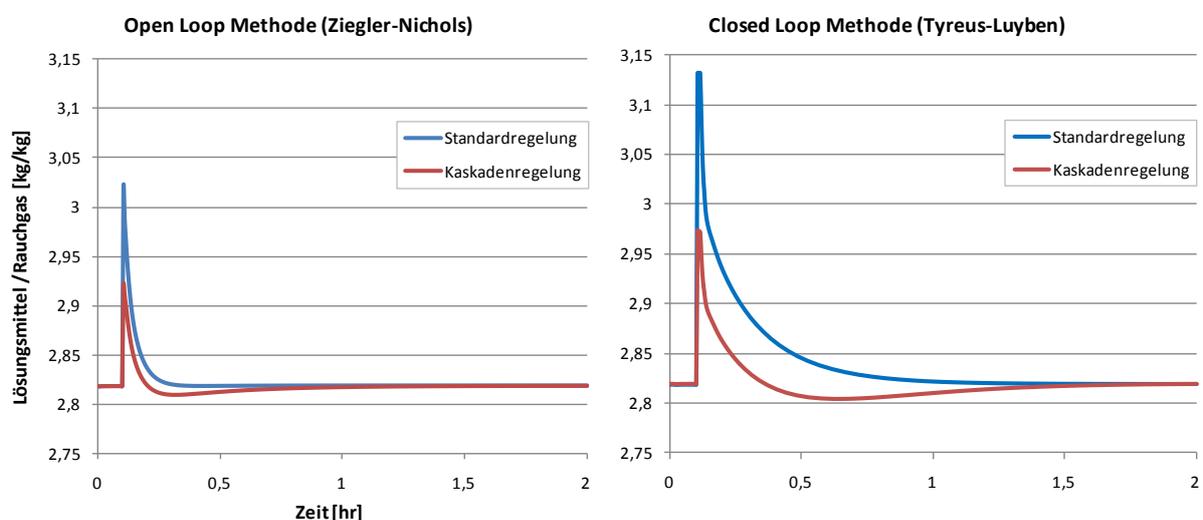


Abbildung 4-15: Verlauf des Verhältnisses von L/G bei Standard- und Kaskadenregelung

Das Verhältnis von Lösungsmittelumlaufmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom (L/G) nimmt bei sprungförmiger Reduktion des Rauchgasmassenstroms wie erwartet zunächst zu und dann als Folge der Reduktion des Lösungsmittelmassenstroms durch den Regler ab, wobei das ursprüngliche L/G-Verhältnis angesichts der konstanten Beladung der CO₂-armen Lösung nach der Reduktion des Rauchgases wieder erreicht wird.

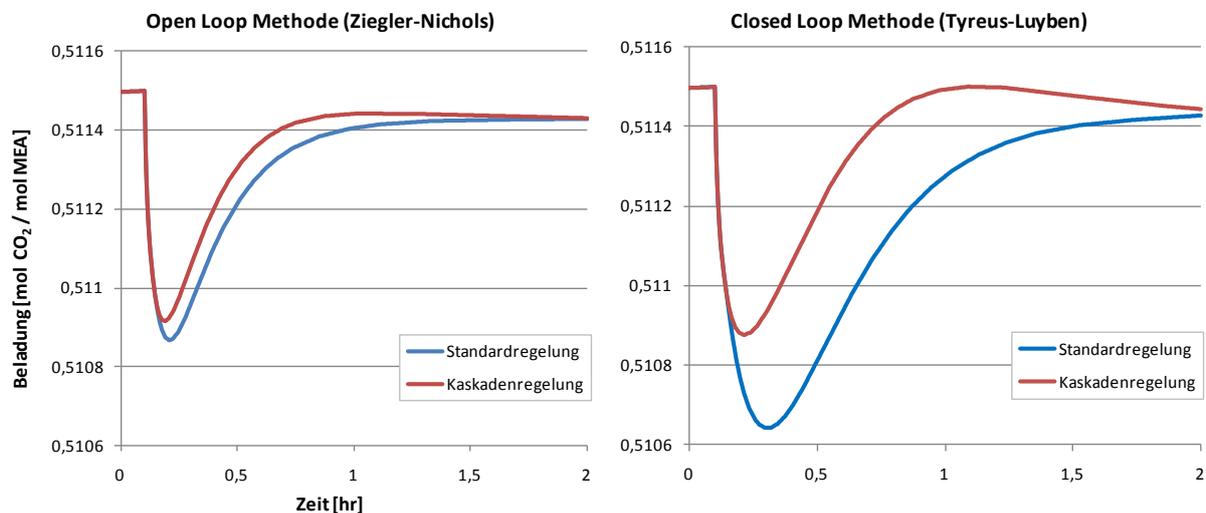


Abbildung 4-16: Verlauf der Lösungsmittelbeladung bei Standard- und Kaskadenregelung

In Abbildung 4-16 ist schließlich die Abnahme der Beladung der CO₂-reichen Lösung im Zeitverlauf aufgrund der Zunahme des Verhältnisses von Lösungsmittelmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom ersichtlich. Zum Zeitpunkt der Störung ist das Lösungsmittel mit deutlich weniger CO₂ im Rauchgas in Berührung und dadurch wird weniger CO₂ absorbiert, was letztendlich zu einer niedrigeren Beladung der CO₂-reichen Lösung führt. In Bezug auf die Überschwingweite ist ein merklicher Unterschied zwischen den beiden Regelkonzepten zu erkennen.

4.6 Schlussfolgerungen

Aus den vorangegangenen Abschnitten lassen sich für das weitere Vorgehen bereits folgende Erkenntnisse gewinnen:

- Mit den einfachen Entwurfsversuchen kann auf die Reglereinstellung in Aspen Plus Dynamics im Sinne der Überschwingweite und Ausregelzeit nicht zielgerichtet Einfluss genommen werden. Insofern ist eine Einstellung der Regler über die Automatic Controller Tuning Funktion in Aspen Plus Dynamics vorzunehmen.
- Eine alternative Möglichkeit der dynamischen Simulation des Absorptionsprozesses mit dem rigorosen Stofftransportmodell bietet eventuell der Aspen Modeler Prozessblock in Simulink. Hierbei ist allerdings noch eine Anwendung des Prozessblocks in Zusammenhang mit Aspen Plus zu prüfen.
- Im Gegensatz zur Standardregelung bietet die Kaskadenregelung bessere Kontrolle mit geringerer Überschwingweite. Da die Ziegler-Nichols-Einstellungen vor allem in Bezug auf die Ausregelzeit als übermäßig aggressiv für den CO₂-Regelkreis betrachtet werden, wird die

Einstellregel nach Tyreus-Luyben in dieser Arbeit verwendet. Dabei ist eine Totzeit in den Regelkreis zu integrieren, so dass realistische Reglereinstellungen verwendet werden und das prognostizierte dynamische Verhalten nicht allzu optimistisch ist [30], [31].

- Die über die Automatic Controller Tuning Funktion vorgenommenen Reglereinstellungen nach der Open- und Closed-Loop Methode mit den verschiedenen Einstellregeln liefern bei rampenförmige Störungen im Rauchgas keine zufriedenstellende Ergebnisse für die Regelung der CO₂-Abscheidung. Dies gilt auch bei einer Variation der Steigung der rampenförmige Störgrößenbeaufschlagungen sowie bei einer Änderung des Regelkonzepts.

5 Dynamische Prozesssimulation

Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, ist eine Untersuchung der Auswirkung von Prozessstörungen (z.B. eine Änderung der Betriebsbedingungen) oder An- und Abfahrvorgängen sowie des Einflusses eines spezifischen Aufbaus des Absorber/Stripper-Systems auf den optimalen Betrieb der Anlage unter solchen Bedingungen wichtig. Dafür ist laut [23] ein dynamisches Modell des gesamten Absorptionsprozesses einschließlich Prozessleitsystem erforderlich, bei dem dann auch gleichzeitig die Regelbarkeit des Prozesses überprüft werden kann.

5.1 Dynamische Simulationsanforderungen

Im Gegensatz zum einfachen Modell des Absorbers soll der Gesamtabsorptionsprozess als eine rigorose pressure-driven Simulation ausgeführt werden, weil diese eine wesentlich genauere Repräsentation des realen Prozessverhaltens ermöglicht, bei dem Hydraulik und Strömungsmechanik von entscheidender Bedeutung sind [31]. Dafür ist zum einen der Einsatz von Pumpen und Kompressoren an bestimmten Stellen in der Simulation unerlässlich, um den für den Materialfluss erforderlichen Druckverlust sicherzustellen. Zum anderen sind Regelventile an geeigneten Stellen einzuführen, welche für die stationäre Simulation nicht notwendig, aber für eine realistische dynamische Simulation entscheidend sind [30].

5.1.1 Dimensionierung der Anlagenteile

Die Vorgehensweise zur Auslegung der Kolonne im Sinne des Durchmessers und der Höhe wurde bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert. Die ausführliche Berechnung des Durchmessers für die Stripperkolonne ist wiederum im Anhang A.3.2 vorzufinden. Für die Gesamthöhe des Strippers von 21m^{24} ergibt sich bei Abzug des zusätzlichen Platzbedarfs von 2m und mit 12 theoretischen Trennstufen ein HETP-Wert von 1,58m.

Neben diesen Informationen müssen für die Stripperkolonne noch die physikalischen Abmessungen des Sumpfes und des Desoberkopfkondensators angegeben werden. Während aus stationärer wirtschaftlicher Sicht diese Abmessungen zur Minimierung der Kapitalinvestitionen so gering wie möglich sein sollten, wird aus dynamischer Sicht eine hohe Spitzenkapazität angestrebt, sodass Störungen im Durchfluss abgeschwächt und Füllstände erhalten werden können. Vor diesem Hintergrund erfolgt die Berechnung der Abmessungen wie in Abschnitt 4.2 nach der häufig verwendeten Heuristik, bei der auf Grundlage der gesamten ein- oder austretenden Flüssigkeit ein Holdup von 5 Minuten bei 50% Flüssigkeitsfüllmenge gewährleistet wird. Für den Rücklaufbehälter wird dabei von einem üblichen Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis von 2 ausgegangen [30]. [31]

In Bezug auf Wärmeübertragungsdaten sind sowohl der Desoberkopfkondensator als auch Reboiler in der dynamischen Simulation mit einer spezifizierten Wärmeleistung²⁵ definiert, welche zunächst gleich dem stationären Wert ist und dann mit Hilfe eines Temperaturreglers manipuliert wird. Dies gilt auch für alle Wärmetauscher mit Ausnahme des Kreuzstromwärmeübertragers. Einhergehend

²⁴ Der Wert wird angesichts der guten Übereinstimmung beim berechneten Durchmesser des Strippers von [37] übernommen.

²⁵ Diese Wärmeübertragungsoption wird in Aspen Plus Dynamics als „Constant duty“ bezeichnet und stellt eine nützliche Approximation für viele Simulationen dar [5].

werden alle weiteren Anlagenteile wie Pumpen, Wärmetauscher und Mischer, welche zum Teil keine beträchtliche Dynamik aufweisen, als unverzögert angenommen, d.h. ohne dynamische Effekte modelliert. Für den Wäscher wird eine Höhe von 3 Meter angenommen [1]. Trotz der relativ hohen Betriebstemperatur des Strippers wird für beide Kolonnen davon ausgegangen, dass keine Wärme an die Umgebung verloren geht.

In Tabelle 5-1 sind die für die dynamischen Untersuchungen des Gesamtprozesses notwendigen Daten zusammengefasst.

	Absorber	Stripper
Dimensionen des Wäschers / Kondensators		
Orientierung / Form	vertikal / elliptisch	vertikal / elliptisch
Höhe	3 m	6,8 m
Durchmesser	17,4 m	3,4 m
Dimensionen des Sumpfs²⁶		
Form	elliptisch	elliptisch
Höhe	5,1 m	12 m
Durchmesser	17,4 m	15,8 m
Hydraulik und Druckverlust		
	Simple Packing	Simple Packing
Anfangsstufe	1	2
Endstufe	19	11
Durchmesser des Kolonnenabschnitts	17,4 m	15,8 m
HETP	1,47 m	1,58 m

Tabelle 5-1: Dynamischen Simulationsanforderungen für den Gesamtprozess

5.1.2 Auslegung der Regelventile

Ein weiterer wesentlicher Aspekt der pressure-driven Simulation ist die geeignete Positionierung²⁷ und Auslegung der Regelventile, d.h. die Festlegung des Prozentsatzes der Ventilöffnung und des Druckverlusts über das Ventil bei stationären Auslegungsbedingungen. Die meisten Regelventile werden mit einer Ventilöffnung von 50% ausgelegt, wobei Regelventile, die einen signifikanten Anstieg im Durchfluss ermöglichen müssen, mit entsprechend kleineren Öffnungen auszulegen sind. Der Druckverlust eines Ventils ist bei der Auslegung ein klassisches Beispiel für den stets präsenten Kompromiss zwischen dynamischer Steuerbarkeit und stationärer Wirtschaftlichkeit. Je höher der Druckverlust über das Ventil, desto mehr lässt sich der Durchfluss durch das Ventil verändern (verbesserte Regelverhältnisse). Dies bedeutet wiederum bessere dynamische Kontrolle, da eine größere Veränderung der Durchflussmenge zur schnellen Beseitigung von Störungen genutzt und eine Aussteuerung (Sättigung) des Regelventils vermieden werden kann. Andererseits erfordern größere Druckverluste über Regelventile auch Pumpen mit höherem Ausgangsdruck, was einen höheren Energieverbrauch zur Folge hat. [31]

An dieser Stelle wird von einer detaillierten Auslegung aller Regelventile für die anlagenweite Simulation abgesehen und auf einen Erfahrungswert von Luyben [31] für den Druckverlust über die Regelventile zurückgegriffen, der effektive Kontrolle bieten soll. Dieser Wert von 2 bar ist aber für die Regelventile in den Gassträngen angesichts der höheren Kosten für die Kompression zu hoch [31].

²⁶ Im Modellierungsansatz von Aspen Plus Dynamics wird das Volumen des Sumpfes mit dem Volumen des Reboilers zusammengefasst, was bei der Dimensionierung des Strippersumpfes zu berücksichtigen ist [5].

²⁷ Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass ein Regelventil einer Zentrifugalpumpe nachgelagert und einem Kompressor vorgelagert werden sollte [31].

Für diese Ventile wird daher ein Druckverlust von 0,105 bar angenommen, der knapp über dem von Aspen Plus Dynamics geforderten Wert von 0,1 bar liegt und damit gute Kontrolle ermöglichen soll [18], [5]. Durch den Einsatz der Regelventile wird die in Abschnitt 3.3 vorliegende Prozesssimulation in folgenden Punkten ergänzt:²⁸

- Der Druck des Rauchgases (FLUEGAS) wird um 0,105 bar auf 1,11825 bar erhöht, so dass der Rauchgasstrom (FLUEGAS1) nach dem Ventil VALVE1 wieder bei Atmosphärendruck vorliegt. Analog wird der Druck auf der obersten Stufe des Absorbers um 0,105 bar zzgl. 0,01 bar für den Druckverlust über den Wärmetauscher COOL-ABS auf 1,12825 bar erhöht.
- Der Ausgangsdruck des Gebläse BLOWER wird angesichts eines Druckverlusts von 0,01bar über den Rauchgaskühler FLUE-COO auf 1,21825 bar erhöht, so dass der Druck des aus dem Rauchgaskühler austretenden Stoffstroms genau gleich dem Druck auf der Stufe ist, wo dieser dem Absorber zugeführt wird [30].
- Der Ausgangsdruck der Lösungsmittelpumpe PUMP-RIC ist auf 4,355 bar zu erhöhen, so dass der Druck der CO₂-reichen Lösung nach einem Druckverlust von 2 bar über das Regelventil VALVE2 und 0,25 bar über den Kreuzstromwärmeübertrager HEATX gleich dem Druck auf der Stufe ist, wo dieser dem Stripper zugeführt wird.
- In Analogie ist der Ausgangsdruck der Lösungsmittelpumpe PUMP-LEA auf 3,62825 bar zu erhöhen, so dass der Druck der CO₂-armen Lösung nach einem Druckverlust von jeweils 0,25 bar über den Kreuzstromwärmeübertrager und Lösungsmittelkühler COOLER sowie 2 bar über das Regelventil VALVE5 gleich dem Druck auf der obersten Stufe des Absorbers ist.
- Für das als Make-up hinzugefügte MEA und Wasser wird ein Druck von 5,37825 bar angenommen, so dass die beiden Stoffströme nach einem Druckverlust von 2 bar über den entsprechenden Regelventilen beim gleichen Druck wie der CO₂-armen Lösungsmittelstrom (SOLL-HEA) im Mischer MAKE-UP vorliegen.
- Im Rücklauf von dem Wäscher und Rücklaufbehälter ist der Ausgangsdruck der Pumpe so anzupassen, dass der Druckverlust von 0,01 bar über den Wärmetauscher COOL-ABS bzw. COND-STR und Verlust von 2 bar über das jeweilige Regelventil kompensiert wird.

Da das Regelventil VALVE7 im regenerierten Lösungsmittelstrom bei Störungen eine entscheidende Änderung im Durchfluss zur Erhaltung der CO₂-Abtrennungsrates ermöglichen muss, wird das Stellverhältnis zuvor überprüft. Aus den im Anhang A.5 vorliegenden Berechnungen geht hervor, dass das Stellverhältnis für eine Ventilöffnung von 50% und einen Druckverlust von 2 bar dem System eine Bewältigung von größeren Störungen ohne eine Aussteuerung des Regelventils ermöglichen kann. Obwohl sich der Lösungsmittelvolumenstrom bei der Simulation einer 10%igen Reduktion im Rauchgasmassenstrom lediglich um 10% reduziert (vgl. Abschnitt 4.5), erscheint die Verwendung eines Druckverlusts von 2 bar über das Regelventil VALVE7 für den Fall eines Auftretens von größeren Störungen als angemessen.

²⁸ Die aufgeführten Druckverluste für Kreuzstromwärmeübertrager, Rauchgas- und Lösungsmittelkühler sind in der gleichen Größenordnung wie die von [47] verwendeten Werte, wobei in dieser Arbeit geringfügig konservative Druckverluste unterstellt werden.

5.2 Gesamtprozessdarstellung mit Regelkonzept

Nach Festlegung der physikalischen Abmessungen bzw. Behältervolumina und Positionen der Regelventile mit entsprechendem Druckverlust wird die stationäre Aspen Plus Simulation des Gesamtprozesses als eine rigorose pressure-driven Simulation in Aspen Plus Dynamics exportiert.

Da in großtechnischen Anlagen die kontinuierliche Messung und Regelung der Beladung der CO₂-armen Lösung nicht möglich ist, wird stattdessen häufig der Lösungsmittelumlaufmassenstrom so variiert, dass der Wärmebedarf minimal wird. Dabei wird die Wärmezufuhr im Reboiler ständig nachgeführt, um eine konstante CO₂-Abtrennungsrage zu erzielen.²⁹ [35]

Ein Beispiel eines solchen Regelkonzepts ist für den gesamten Prozess aufgebaut. Zweck ist es hier einfach zu zeigen, dass eine dynamische Simulation des Gesamtprozesses mit Hilfe von Aspen Plus Dynamics möglich ist. Es besteht kein Anspruch darauf, dass das Prozessleitsystem eine optimale Regelung bietet. Abbildung 5-1 zeigt den Aufbau der anlagenweiten PI-Regelstruktur zur Aufrechterhaltung eines 90%igen CO₂-Abscheidungsgrads. Die einzelnen Regelkreise sind im Anschluss näher beschrieben: [41]

²⁹ Alternativ könnte laut [35] der Lösungsmittelumlaufmassenstrom bei einer konstanten Wärmezufuhr am Reboiler so variiert werden, dass sich ein maximaler CO₂-Abscheidungsgrad einstellt.

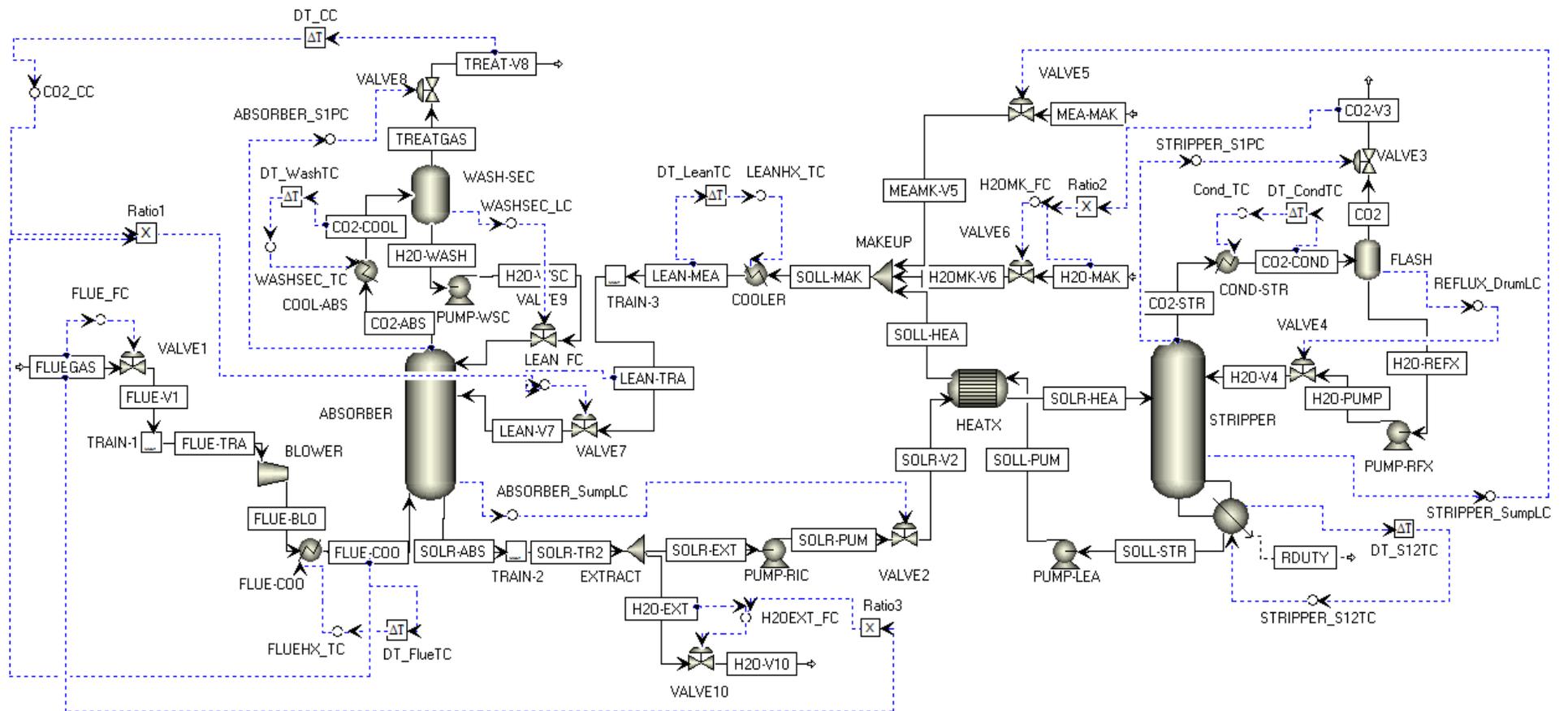


Abbildung 5-1: Dynamisches Modell des Gesamtprozesses mit anlagenweiter Regelung

- (1) Der Massenstrom des Rauchgases wird auf einen konstant Wert von 1053 kg/s gehalten, indem das Regelventil VALVE1 vom Regler FLUE_FC entsprechend betätigt wird.
- (2) Die Temperatur des Rauchgases vor Eintritt in den Absorber wird durch den Temperaturregler FLUEHX_TC geregelt, indem die Wärmeabfuhr des Rauchgaskühlers FLUE-COO geregelt wird.
- (3) Der Durchfluss des regenerierten Lösungsmittels (LEAN-TRA) wird mit dem Durchfluss des Rauchgases (FLUE-COO) im Block Ratio1 auf molarer Basis ins Verhältnis gesetzt. Dieses Verhältnis wird durch den Regler CO2_CC manipuliert, um die gewünschte CO₂-Konzentration im Abgas (TREAT-V8) mit Hilfe des Durchflussreglers LEAN_FC zu erhalten. (siehe hierzu auch Abschnitt 4.5)
- (4) Der Druck auf der obersten Stufe des Absorbers wird durch den Regler ABSORBER_S1PC kontrolliert, indem das Regelventil VALVE8 des Abgases (TREATGAS) manipuliert wird.
- (5) Die Temperatur des Abgases aus dem Absorber und damit auch die Wasserbilanz werden kontrolliert, indem die Wärmeabfuhr durch den Regler WASHSEC_TC ständig reguliert wird.
- (6) Der Füllstand in der Waschsektion und damit auch der Rücklauf in den Absorber werden geregelt, indem das Regelventil VALVE9 vom Regler WASHSEC_LC entsprechend betätigt wird.
- (7) Der Füllstand im Sumpf des Absorbers wird vom Regler ABSORBER_SumpLC durch Manipulation des Regelventils VALVE2 und damit des Durchflusses des CO₂-reichen Lösungsmittels geregelt.
- (8) Der Durchfluss des abgezogenen Lösungsmittelstroms (H2O-EXT) wird mit dem Durchfluss des Rauchgases (FLUEGAS) ins Verhältnis gesetzt. Dieses Verhältnis wird im Multiplikationsblock Ratio3 als Eingangssignal 2 eingegeben und stellt eine Konstante dar, welche mit dem variierenden Durchfluss des Rauchgases (FLUEGAS) als Eingangssignal 1 multipliziert wird. Das Produkt bildet wiederum den Sollwert für den Hilfsregler H2OEXT_FC, der das Regelventil VALVE10 und damit den Durchfluss des abgezogenen Wassers reguliert.
- (9) Der Druck auf der obersten Stufe des Strippers wird durch den Regler STRIPPER_S1PC kontrolliert, indem das Regelventil VALVE3 des CO₂-reichen Gasstroms vom Rücklaufbehälter (CO2) betätigt wird.
- (10) Die Wärmeabfuhr wird durch den Regler Cond_TC zur Aufrechterhaltung der Temperatur im Desoberkopfkondensator geregelt.
- (11) Der dem Stripper zugeführte Rücklauf wird vom Regler REFLUX_DrumLC zur Kontrolle des Flüssigkeitsfüllstands im Rücklaufbehälter genutzt.
- (12) Der Durchfluss des als Make-up hinzugefügten Wassers (H2O-MAK) wird mit dem Durchfluss des CO₂-reichen Gasstroms vom Stripper (CO2-V3) ins Verhältnis gesetzt. Dieses Verhältnis wird im Multiplikationsblock Ratio2 als Eingangssignal 2 eingegeben und stellt eine Konstante dar, welche im Lauf der Simulation mit dem variierenden Durchfluss des CO₂-reichen Gasstroms (CO2-V3) als Eingangssignal 1 multipliziert wird. Das Produkt bildet wiederum den Sollwert für den Regler H2OMK_FC, der das Regelventil VALVE6 und damit den Durchfluss des Make-up-Wassers kontrolliert.

(13) Der Füllstand im Sumpf des Strippers wird vom Regler STRIPPER_SumpLC durch Manipulation des Regelventils VALVE5 und damit des Durchflusses des als Make-up hinzugefügten MEA (MEA-MAK) geregelt.

Der Füllstand des Strippersumpfes bietet einen guten Hinweis für den Bestand an MEA im System. Da der Massenstrom des Make-up MEA im Vergleich zum Lösungsmittelumlaufmassenstrom sehr gering ist, besteht keine strenge Kontrolle des Flüssigkeitsfüllstand. Insofern muss der Sumpf des Strippers so dimensioniert sein, dass genügend Spitzenkapazität zum Ausgleich von Störungen vorhanden ist. [30], [41]

(14) Die Wärmezufuhr im Reboiler wird durch den Regler STRIPPER_S12TC zur Aufrechterhaltung der Temperatur auf Stufe 12 (d.h. im Reboiler) des Strippers ständig nachgeführt, um schließlich eine konstante CO₂-Abtrennungsrate zu erreichen.

Temperaturen werden laut [30] häufig bei Destillationskolonnen zur Regelung der Zusammensetzung genutzt, da Temperatursensoren kostengünstig, zuverlässig und nur geringe Verzögerungen in den Regelkreis einführen.³⁰ Es können mehrere alternative Kriterien bzw. Methoden zur Auswahl der Stufe für die Temperaturregelung im Stripper verwendet werden, um letztendlich die Menge an CO₂ im teilweise regenerierten Lösungsmittelstrom aus dem Strippersumpf durch Manipulation der Verdampfungswärme zu regulieren. In dieser Arbeit wird das sogenannte „Slope“-Kriterium herangezogen und für eine Zusammenfassung der Methoden auf [30] verwiesen. Der Grundgedanke des Kriteriums besteht in der Auswahl der Kolonnenstufe, bei der das Temperaturprofil die größte Steigung aufweist. Denn große Veränderungen in der Temperatur von Stufe zu Stufe deuten auf eine Region hin, in der sich die Molenbrüche wichtiger Komponenten ändern. Die Aufrechterhaltung der Temperatur auf dieser Stufe sollte infolgedessen das Konzentrationsprofil in der Kolonne erhalten. [30]

(15) Die Temperatur des regenerierten Lösungsmittels (LEAN-MEA) wird durch den Temperaturregler LEANHX_TC geregelt, indem die Wärmeabfuhr des Lösungsmittelkühlers COOLER geändert wird.

Es sei in diesem Zusammenhang nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass der Regler des Lösungsmittelstroms LEAN_FC, des abgezogenen Lösungsmittelstroms H2OEXT_FC als auch der Regler des hinzugefügten Make-up Wassers H2O-MK_FC als Kaskadenregler ausgeführt sind.

Für die Durchflussregelung des Rauchgases wird eine konventionelle Reglereinstellung verwendet, d.h. eine Verstärkung von 0,5 und Nachstellzeit von 0,3 Minuten. Da die Durchflussregelung sehr schnell ist, wird zur Unterstützung des numerischen Integrators eine geringe Filterzeitkonstante von 0,1 Minuten eingegeben. [30] Alle Temperaturregler und der Regler für die Überwachung der Zusammensetzung des Abgases haben eine Totzeit von 1 Minute [30]. Diese PI-Regler werden über die Relay-Feedback-Methode und Einstellregel nach Tyreus-Luyben eingestellt. Des Weiteren werden alle Flüssigkeitsfüllstände durch Proportionalregler kontrolliert. Die Druckregler der Kolonnen verwenden die Standardeinstellungen (d.h. eine Verstärkung von 20 und Nachstellzeit von 12 Minuten), die nach [30] für die Simulation von Kolonnen i.d.R. gut geeignet sind. Alle Hilfsregler der

³⁰ In einem binären System mit konstantem Druck besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Zusammensetzung. Das trifft in Mehrkomponentensystemen nicht zu, allerdings können Temperaturen an geeigneten Stellen in einer Destillationskolonne oft ziemlich genaue Informationen über die Konzentrationen wichtiger Komponenten geben. [30]

Kaskadenregelungen werden mit einer Verstärkung von 1 und Nachstellzeit von 20 Minuten definiert [18].

Tabelle 5-2 bietet einen Überblick über die Einstellung der Regler, wobei Druck- und Füllstandregler nicht aufgeführt sind.

Tabelle 5-2: Reglereinstellungen für die Regelung des gesamten CO₂-Abscheideprozesses

	(1) FLUE_FC	(2) FLUEHX_TC	(3) CO2_CC
Regelgröße	$\dot{m}_{\text{Rauchgas}}$	T_{Rauchgas}	y_{CO_2} im Abgas
Stellgröße	Ventilöffnung 1	Wärmeabfuhr	L/G (molare Basis)
Sollwert	3790800 kg/hr	40°C	0,0176 mol/mol
Regelverhalten	Invertiert	Invertiert	Direkt
Bereich der Regelgröße	0 – 7581600 kg/hr	0 – 80°C	0 – 0,146 mol/mol
Bereich der Stellgröße	0 – 100%	-318,49 – 0 GJ/hr	0 – 10
Reglerverstärkung (K_P)	0,5 %/%	1,147024 %/%	0,828017 %/%
Nachstellzeit (T_N)	0,3 Minuten	5,28 Minuten	7,92 Minuten
Totzeit	-	1 Minute	1 Minute
Filterzeitkonstante	0,1 Minuten	-	-
	(5) WASHSEC_TC	(8) H2OEXT_FC	(10) Cond_TC
Regelgröße	$T_{\text{Abgas vom Absorber}}$	$\dot{m}_{\text{Lösung_abgezogen}}$	$T_{\text{Kondensator}}$
Stellgröße	Wärmeabfuhr	Ventilöffnung 10	Wärmeabfuhr
Sollwert	40°C	Ratio3 _{Ausgangssignal}	40°C
Regelverhalten	Invertiert	Invertiert	Invertiert
Bereich der Regelgröße	0 – 80°C	0 – 254621,05 kg/hr	0 – 80°C
Bereich der Stellgröße	-959,03 – 0 GJ/hr	0 – 100%	-1376,27 – 0 GJ/hr
Reglerverstärkung (K_P)	0,364587 %/%	1 %/%	0,73757 %/%
Nachstellzeit (T_N)	4,62 Minuten	20 Minuten	4,62 Minuten
Totzeit	1 Minute	-	1 Minute
	(12) H2OMK_FC	(14) STRIPPER_S12TC	(15) LEANHX_TC
Regelgröße	$\dot{m}_{\text{Makeup-Wasser}}$	T_{Stufe12}	$T_{\text{Lösungsmittel}}$
Stellgröße	Ventilöffnung 6	Q_{Reboiler}	Wärmeabfuhr
Sollwert	Ratio2 _{Ausgangssignal}	124,71°C	40°C
Regelverhalten	Invertiert	Invertiert	Invertiert
Bereich der Regelgröße	0 – 20 kg/hr	0 – 249,42°C	0 – 80°C
Bereich der Stellgröße	0 – 100 %	0 – 5005,80 GJ/hr	-1767,10 – 0 GJ/hr
Reglerverstärkung (K_P)	1 %/%	22,872696 %/%	0,793934 %/%
Nachstellzeit (T_N)	20 Minuten	6,6 Minuten	4,62 Minuten
Totzeit	-	1 Minute	1 Minute

5.3 Simulation verschiedener Szenarien

Um zu demonstrieren, wie diverse Prozessstörungen und die Durchführung einer Startup-Phase die Funktionsweise der kompletten Absorptionsanlage mit Prozessleitsystem beeinflussen, werden im Folgenden vier Simulationen von unterschiedlichen transienten Szenarien durchgeführt.

5.3.1 Feedschwankung

Aufgrund der Erkenntnisse aus Abschnitt 4.6 wird von der ursprünglich geplanten Simulation eines Teillastbetriebs im Kohlekraftwerk durch rampenförmige Reduktion des Rauchgasvolumenstroms um 50% abgesehen und an dieser Stelle eine Feedschwankung im Betrieb der untersuchten Anlage simuliert.

Bei der Simulation der Feedschwankung wird unterstellt, dass sich der Rauchgasmassenstrom von der REA sprunghaft um 10% reduziert. Dabei ist die Veränderung in der Zusammensetzung des Rauchgasstroms gering und wird deshalb vernachlässigt. Die Simulation beginnt im stationären Zustand bei Grundlastbedingungen für 6 Minuten, wonach sich durch Änderung des Sollwertes des Durchflussreglers FLUE_FC der Rauchgasmassenstrom sprunghaft reduziert und die Simulation nach 5 Stunden beendet wird (Abbildung 5-2 a). Für dieses Szenario sind alle in Abschnitt 5.2 beschriebenen Regler aktiv.

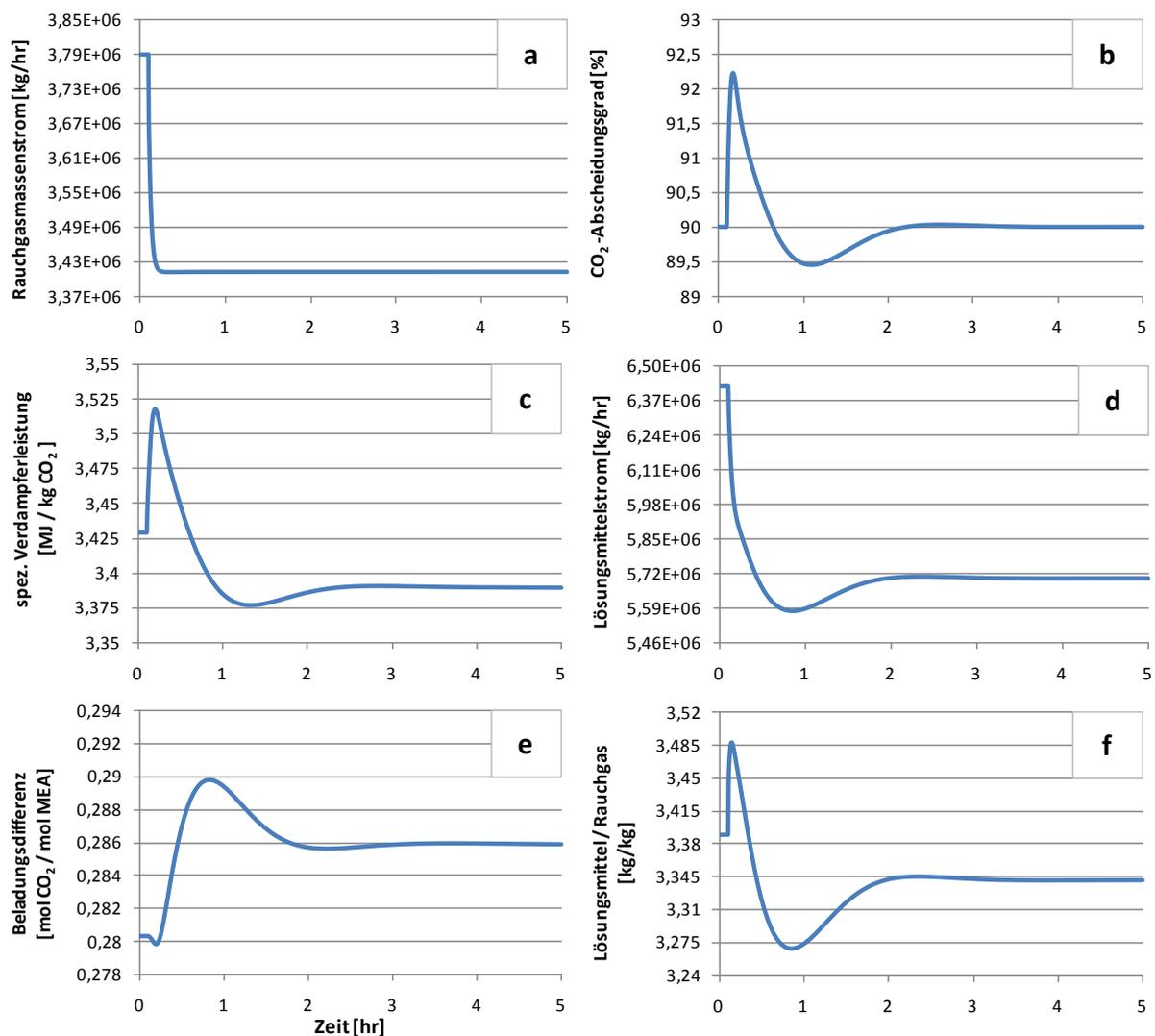


Abbildung 5-2: Dynamisches Verhalten nach sprunghaftem Abfall des Rauchgasstroms (1)

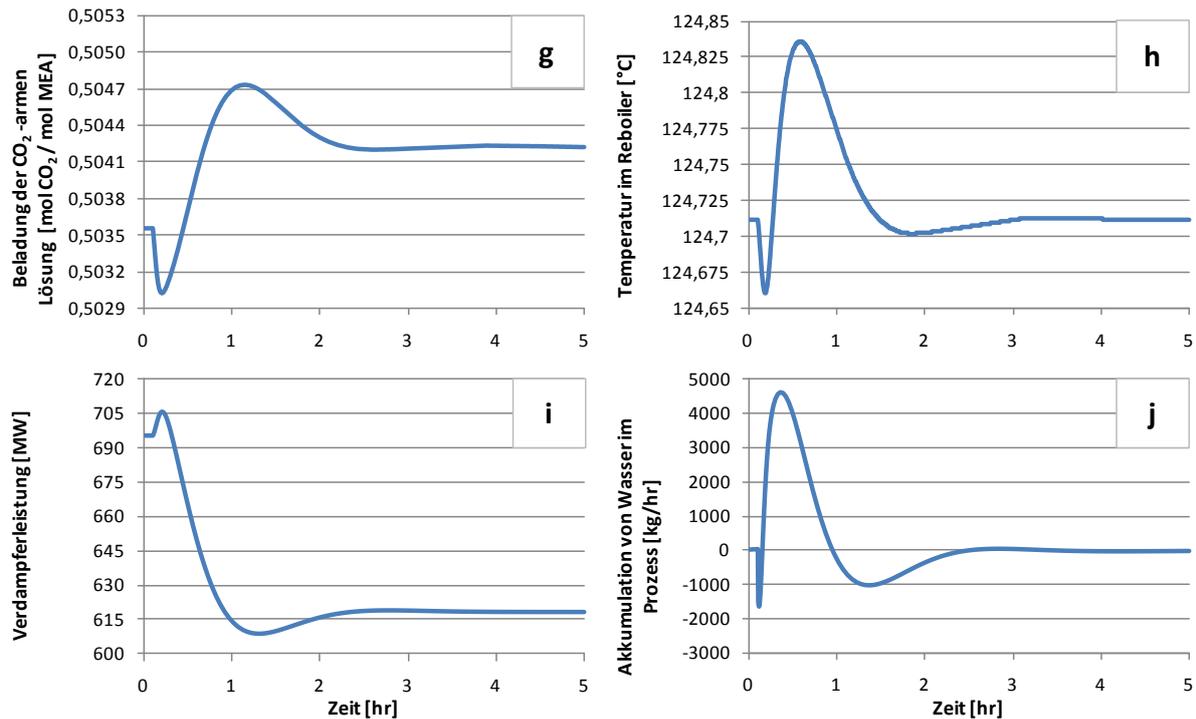


Abbildung 5-3: Dynamisches Verhalten nach sprunghaftem Abfall des Rauchgasstroms (2)

Abbildung 5-2 b zeigt die Erhaltung einer CO_2 -Absorptionsrate von 90% nach einem maximalen Anstieg zu Beginn der Störgrößenbeaufschlagung. Dies ist jedoch zunächst auf Kosten eines erhöhten Wärmebedarfs für die Abscheidung (Abbildung 5-2 c). Die benötigte Wärme zur Abscheidung von 1 kg CO_2 nimmt aber insgesamt ab, weil das regenerierte Lösungsmittel mehr Kapazität zur Aufnahme von CO_2 besitzt und damit die Gesamtmenge an umlaufenden Lösungsmittel für die geforderte CO_2 -Abtrennungsrate reduziert wird (siehe Abbildung 5-2 d). Dies ist aus Abbildung 5-2 e ersichtlich, in der die Differenz zwischen der Beladung des CO_2 -reichen und -armen Lösungsmittelstroms aus bzw. zu dem Absorber aufgetragen ist. Nach der Störung ist aufgrund des abnehmenden Verhältnisses von Lösungsmittelumlaufmassenstrom zu Rauchgasmassenstrom ein Anstieg der Beladung der CO_2 -reichen Lösung zu verzeichnen³¹ (siehe Abbildung 5-2 f und Abbildung 5-3 g). Mit der abnehmenden Gesamtmenge an zirkulierendem Lösungsmittel verringert sich die sensible Wärme zur Aufheizung der Lösung nach dem Kreuzstromwärmeübertrager auf die Temperatur im Reboiler, wodurch der Wärmebedarf im Reboiler für die Regeneration des Lösungsmittels abnimmt (Abbildung 5-3 h und i). Die benötigte Wärme zur Trennung des CO_2 vom Lösungsmittel (d.h. die Reaktionsenthalpie) bleibt dabei konstant [35].

Abbildung 5-3 j zeigt ferner, dass die Absorptionsanlage nach der Störung durch Aufrechterhaltung der Temperatur des Abgases aus dem Absorber und des Füllstands in der Waschsektion wieder bei einer neutralen Wasserbilanz betrieben wird. Die Gewährleistung einer neutralen Wasserbilanz ist wichtig, um eine signifikante Erhöhung der Konzentration von MEA im Lösungsmittel und damit schwere operative Probleme wie Korrosion zu verhindern (vgl. Abschnitt 2.1.2).

³¹ Anzumerken ist hierbei, dass laut [23] ein Anstieg der Beladung der CO_2 -reichen Lösung energetisch vorteilhaft ist, da mit zunehmender Beladung auch die treibende Kraft für die Regeneration des Lösungsmittels steigt, wodurch weniger Dampf für den Reboiler benötigt wird.

Zur Kontrolle sind in unterer Tabelle 5-3 die Werte einiger Größen des neuen stationären Zustands und die Werte der entsprechenden Größen aus einer Aspen Plus Simulation unter Verwendung eines offenen Lösungsmittelkreislaufs aufgeführt.

Tabelle 5-3: Überprüfung des neuen stationären Zustands in Aspen Plus Dynamics

	q_{Reboiler} [GJ/t CO ₂]		$\dot{m}_{\text{MEA-MAKEUP}}$ [kg/s]		$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O-EXT}}$ [kg/s]	
	Startwert	Endwert	Startwert	Endwert	Startwert	Endwert
Aspen Plus	3,4294	3,3772	9,4977	8,5480	35,364	31,828
Aspen Plus Dynamics	3,4294	3,3897	9,4977	8,5607	35,364	31,831

5.3.2 Ausfall des Reboilers

Dieses Szenario untersucht die Auswirkungen eines kurzzeitigen Ausfalls des Reboilers, in welchem die Regenerationswärme durch Fremddampf erzeugt wird. Nach Aufrechterhaltung der Bedingungen im Basiszustand für 6 Minuten wird die Verdampferleistung rampenförmig über ein Zeitintervall von 6 Minuten auf 0 MW reduziert und die Simulation für eine weitere halbe Stunde fortgesetzt. Anschließend wird die Verdampferleistung wieder rampenförmig auf den ursprünglichen Wert erhöht und die Simulation nach Erreichung eines neuen stationären Zustands beendet (siehe Abbildung 5-4). Zu beachten ist hierbei, dass es beispielsweise während eines Anfahrvorganges bei der Druckbeaufschlagung der Kolonne oder bei extremen Störungen, wie in diesem Fall beim Ausfall des Reboilers, zu einer Rückströmung des Gases auf den Stufen innerhalb der Kolonne kommen kann.³² Alle in Abschnitt 5.2 aufgeführten Regler mit Ausnahme des Reglers für die CO₂-Abscheidung (3) und die Temperatur im Reboiler (14) sind für das Szenario aktiv.

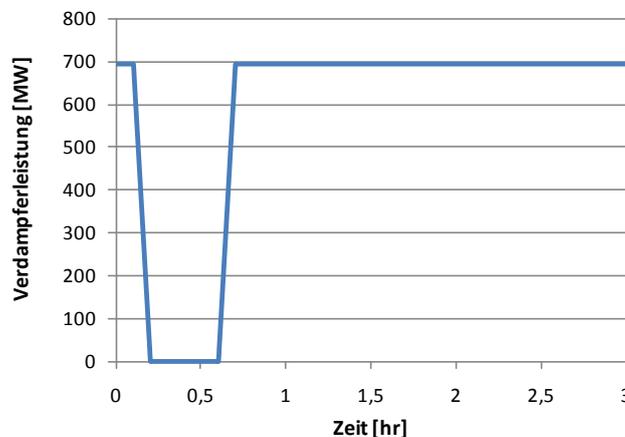


Abbildung 5-4: Zeitlicher Verlauf der Verdampferleistung bei kurzzeitigem Reboiler-Ausfall

Erwartungsgemäß ist anfangs ein signifikanter Anstieg der Beladung der CO₂-armen Lösung durch die mit dem Ausfall bedingte Abnahme der Temperatur im Reboiler zu beobachten (Abbildung 5-5 a und b). Dies hat außerdem eine beachtliche Auswirkung auf die CO₂-Abtrennungsrate im Absorber, wie in Abbildung 5-5 c zu sehen ist. Andererseits kann innerhalb von ca. 1 Stunde nach Wiederherstellung der Verdampferleistung erneut eine CO₂-Abtrennungsrate von 90% erzielt werden. Abbildung 5-5 d

³² Zur Berücksichtigung einer Rückströmung des Gases wird die „Reverse Vapor Flow“ Option verwendet, die nach dem Export zu Aspen Plus Dynamics entweder vom Konfigurationsblatt des jeweiligen RADFRAC-Modells für die einzelne Kolonne oder über die „Dynamics Options“ für alle Kolonnen aktiviert werden kann. (vgl. Thema „Using Reverse Vapor Flow in Columns“ in der Aspen Plus Dynamics Hilfe)

zeigt die Veränderungen des spezifischen Wärmebedarfs im Reboiler während dem Ausfall. Obwohl der Verlauf ein relativ unregelmäßiges Verhalten aufweist, widerspiegelt die Reaktion der Temperatur im Reboiler und der Beladung der CO₂-armen Lösung ein gleichmäßiges Verhalten des Strippers als Antwort auf den Ausfall des Reboilers. Die sprunghaften Veränderungen des spezifischen Wärmebedarfs im Reboiler nach Ausfall und Wiederherstellung der Verdampferleistung können mit der Verzögerungszeit zur Wahrnehmung von Veränderungen in der Flüssigkeit im Reboiler und des sich dadurch einstellenden Gaststroms im Stripper verbunden werden.

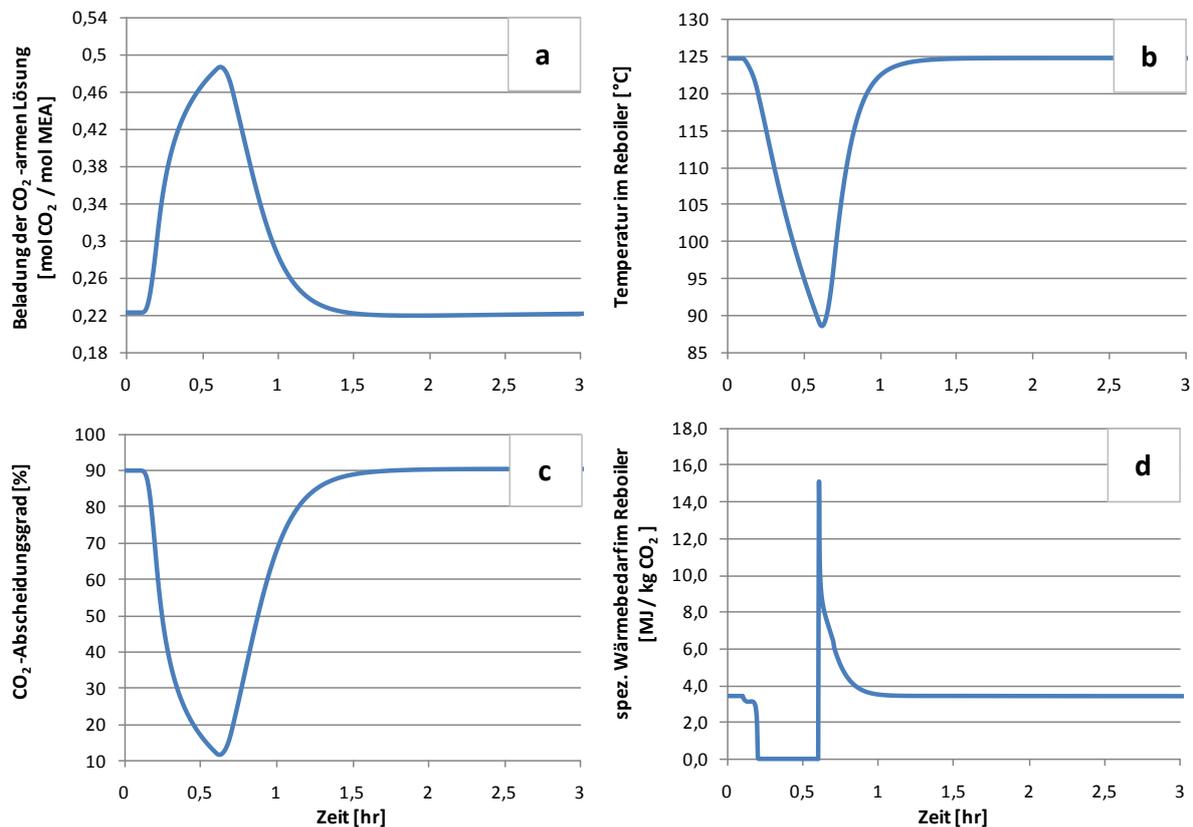


Abbildung 5-5: Dynamisches Prozessverhalten bei kurzzeitigem Ausfall des Reboilers

Es sei in diesem Zusammenhang noch anzumerken, dass neben dem Hold-up des Lösungsmittels im Absorber- und Strippersumpf einschließlich des Reboilers auch der Hold-up des Lösungsmittels im Mischungsbehälter MAKEUP und Kreuzstromwärmeübertrager HEATX zur Zeitkonstante für die Absorptionsanlage beitragen würde.

5.3.3 Änderung des Rauchgasstroms und dessen Zusammensetzung

Ein weiteres interessantes Szenario stellt die Reaktion des Prozesses auf eine sprunghafte Änderung des Rauchgasstroms und dessen Zusammensetzung dar, da diese Störung durch den Einsatz einer anderen Kohleart im Kraftwerk auftreten kann. Exemplarisch wird im Folgenden die dynamische Simulation einer sprungförmigen Reduktion des Rauchgasmassenstroms um 20% bei gleichzeitiger Abnahme des CO₂-Gehaltes um 2 Mol-% vorgenommen³³. Bei Änderung der Zusammensetzung des Rauchgases wird zur Erhaltung der Bilanz im Rauchgas der Stickstoff entsprechend erhöht. Der

³³ Bei einem Kohlekraftwerk kann nach Ansicht von [42] der CO₂-Anteil im Rauchgas typischerweise zwischen 12-16 Mol-% variieren.

Molanteil Wasser wird dabei als konstant angenommen, da der Einsatz einer der Absorptionsanlage vorgelagerten Phasentrenners unterstellt wird, welcher für eine konstante Wasserkonzentration im Rauchgas sorgt. Die Veränderungen erfolgen nach einem Zeitraum von 6 Minuten im Basiszustand und Bedingungen werden für weitere 5 Stunden erhalten (Tabelle 5-4 bzw. Abbildung 5-6 a und b). Alle in Abschnitt 5.2 beschriebenen Regler sind für dieses Szenario aktiv.

Tabelle 5-4: Neue Zusammensetzung des Rauchgases mit abnehmender CO₂-Konzentration

Komponente	Molanteil im Rauchgas [%]	
	vorher	nachher
N ₂	72,5	74,5
CO ₂	14,6	12,6
H ₂ O	9,5	9,5
O ₂	3,4	3,4

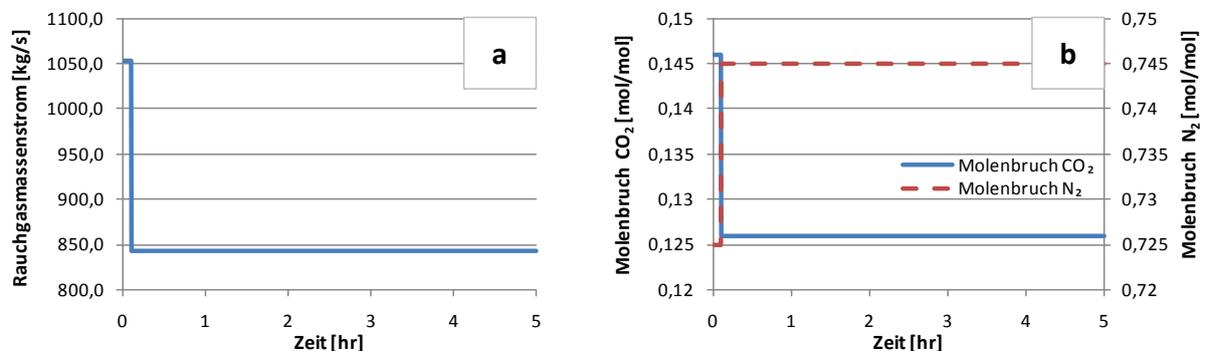


Abbildung 5-6: Rauchgasstrom und -zusammensetzung mit abnehmender CO₂-Konzentration

Es ist ein ähnliches dynamisches Prozessverhalten wie in Abschnitt 5.3.1 zu beobachten, wobei hier geringere Anforderungen zur Erreichung des geforderten CO₂-Abtrenngrades von 90% an die Post-Combustion Absorptionsanlage gestellt werden (vgl. Abbildung 5-7 h). Abbildung 5-7 c zeigt den zeitlichen Verlauf der CO₂-Abtrennungsrate nach der Störung. Die Abtrennungsrate nimmt zu Beginn der Störung zunächst zu und dann als Folge der auferlegten Reduktion des Lösungsmittelstroms durch den Durchflussregler ab, vordem sie sich auf dem gleichen Niveau wie vor der Störung stabilisiert. Trotz der geringeren CO₂-Konzentration im Rauchgas wird angesichts des verringerten Abgasstroms insgesamt weniger Lösungsmittel zur Abscheidung von Kohlendioxid benötigt (Abbildung 5-7 d und e). Dies ist ebenfalls aus der zunehmenden Beladungsdifferenz ersichtlich, die in Abbildung 5-7 g aufgeführt ist. Mit einem abnehmenden Verhältnis von Lösungsmittel- zu Rauchgasmassenstrom und einer steigenden Beladungsdifferenz wird letztendlich die im Reboiler zuzuführende Wärmemenge reduziert (Abbildung 5-7 h).

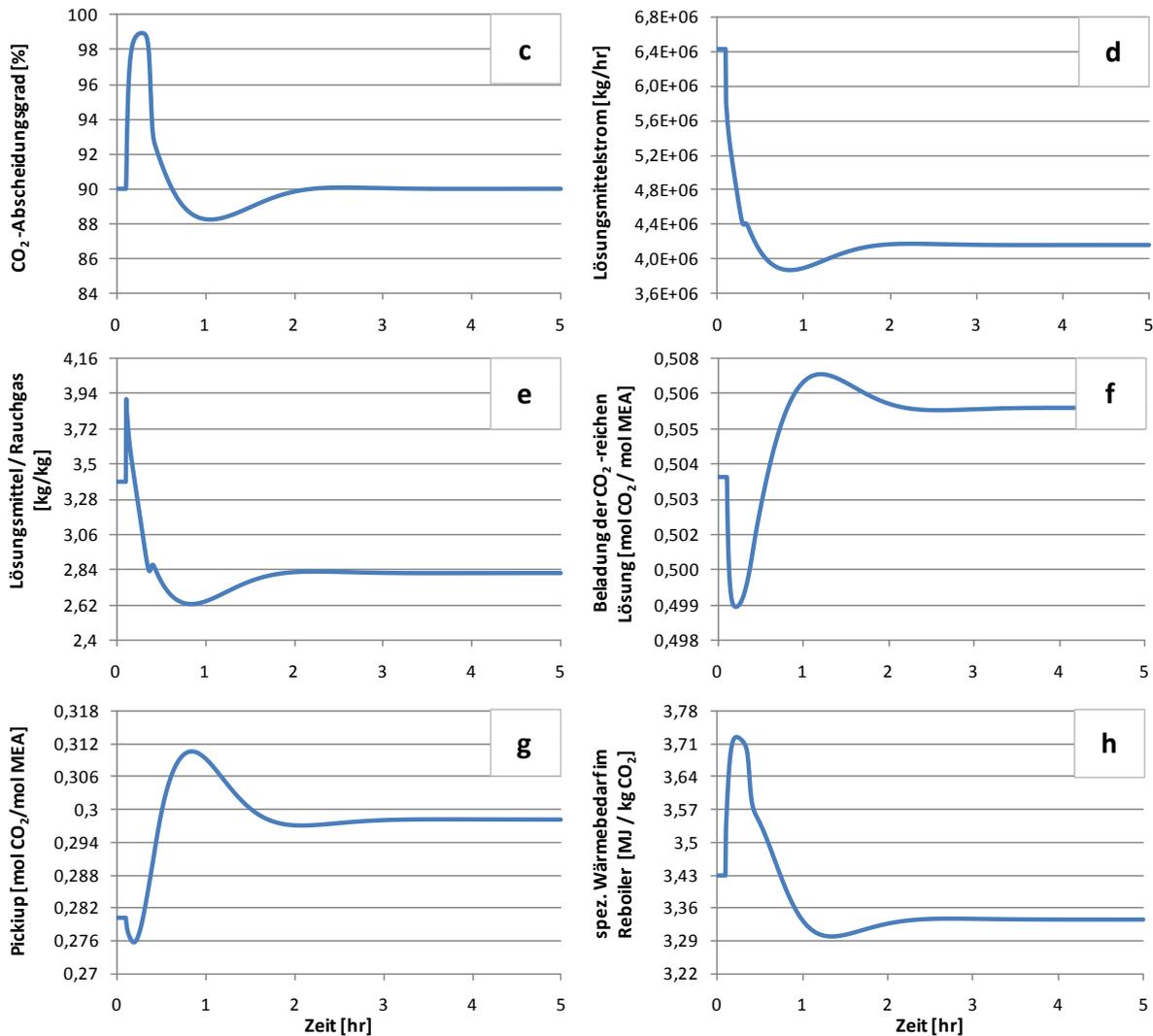


Abbildung 5-7: Dynamisches Verhalten bei Änderung des Rauchgases und der Zusammensetzung

Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei Störungen in der Zusammensetzung des Feedstroms eine Störgrößenaufschaltung selten eine Möglichkeit zur Behandlung solcher Störungen darstellt [30]. Da sich allerdings der Molanteil von Wasser im Rauchgasstrom nicht ändert, kann unter Verwendung der Störgrößenaufschaltung die Anlage bei einer nahezu neutralen Wasserbilanz betrieben werden.

5.3.4 Anfahrvorgang

Aufgrund von Schwierigkeiten mit dem nichtlinearen Solver beim Desorberkopfkondensator³⁴, wird lediglich der Absorber vom Gesamtmodell in diesem Szenario betrachtet. Im Gegensatz zu den bisherigen Modellen wird in Aspen Plus mit dem „Apparent Component Approach“ modelliert, da dieser Ansatz für eine erfolgreiche Implementierung des sogenannten „Empty“-Skripts³⁵ im Aspen

³⁴ Die Darstellung des gesamten Modells und der einhergehenden Problematik findet sich im Anhang A.7.

³⁵ Das eingebaute „Empty“-Skript wird in Aspen Plus Dynamics zur Entleerung der Kolonne verwendet, sodass die Kolonne ausschließlich mit Stickstoff gefüllt ist und bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1,01325 bar initialisiert wird. Zur Anwendung dieses Skripts muss Stickstoff in der Komponentenliste im Aspen Plus Modell enthalten sein. (vgl. Thema „Column Startup“ in der Aspen Plus Dynamics Hilfe)

- Der fixierte Lösungsmittelmassenstrom wird rampenförmig über ein Zeitintervall von 30 Minuten erhöht, wobei die gleiche Menge CO_2 im Lösungsmittel wie im normalen Betrieb (d.h. gleiche und konstante CO_2 -Beladung) unterstellt wird
- Es wird dem Absorber kein Rauchgas zugeführt, vordem der für einen CO_2 -Abtrennungsgrad von 90% geforderte Lösungsmittelmassenstrom erreicht wird
- Der fixierte Rauchgasmassenstrom wird rampenförmig über einen Zeitraum von 60 Minuten erhöht

Die oben erwähnten Veränderungen im Lösungsmittel- und Rauchgasmassenstrom während des Anfahrvorgangs sind in Abbildung 5-9 aufgeführt.

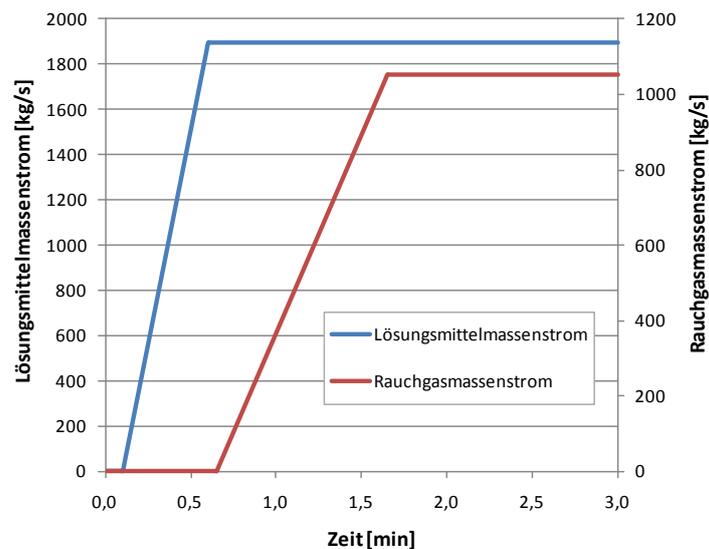


Abbildung 5-9: Lösungsmittel- und Rauchgasmassenstrom während des Anfahrvorgangs

Der Abbildung kann entnommen werden, dass zuerst der leere Absorber für einen Kontrollzeitraum von 6 Minuten simuliert wird. Danach wird das Lösungsmittel dem Absorber langsam zugeführt, bis der Endwert von 1896,725 kg/s nach 36 Minuten erreicht wird. Nach drei weiteren Minuten wird dann das Rauchgas dem Absorber langsam zugeführt, bis der Endwert von 1053 kg/s erreicht wird, was nach 99 Minuten passiert.

Abbildung 5-10 zeigt die Veränderung des Temperaturprofils im Absorber während dem Anstieg des Rauchgasmassenstroms.

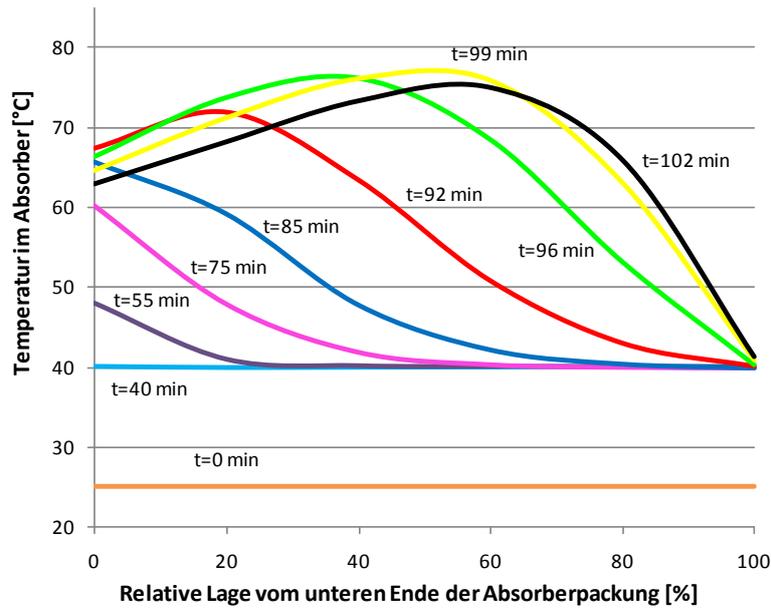


Abbildung 5-10: Veränderung des Temperaturprofils im Absorber während des Anfahrvorgangs

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sich die Position des sogenannten „T bulge“ (d.h. die bauchige Wölbung im Temperaturprofil über der Absorberhöhe) vom unteren zum oberen Ende des Absorbers mit dem zunehmenden Rauchgasmassenstrom und dem dadurch abnehmenden Verhältnis von Lösungsmittel- zu Rauchgasmassenstrom (vgl. Abbildung 5-11 a) ändert [23]. Abbildung 5-11 b zeigt dabei den Anstieg der Beladung der CO₂-reichen Lösung zufolge des fallenden Verhältnisses von L/G.

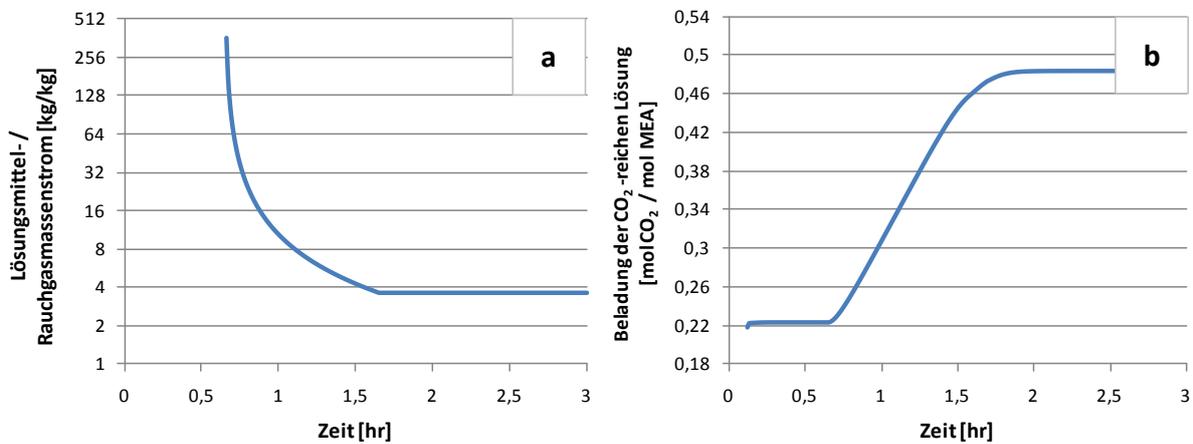


Abbildung 5-11: L/G-Verhältnis und Beladung der reichen Lösung während des Anfahrvorgangs

Auch im CO₂-Abscheidungsgrad ist angesichts des abnehmenden Verhältnisses von Lösungsmittel- zu Rauchgasmassenstrom ein entsprechender Abfall zu verzeichnen (siehe Abbildung 5-12).

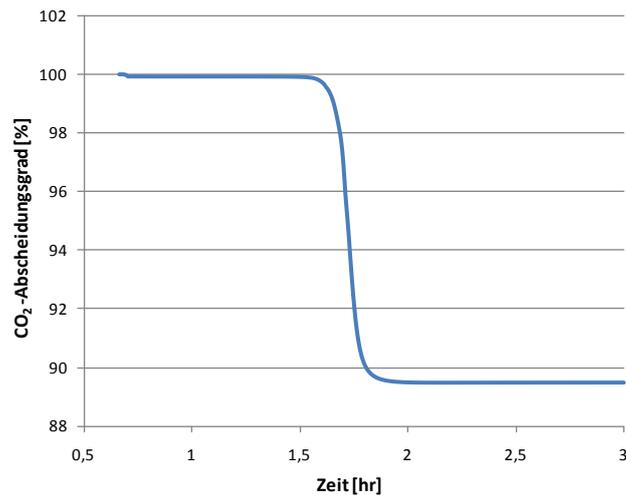


Abbildung 5-12: Abscheidungsgrad von CO₂ während des Anfahrvorgangs

Erwartungsgemäß nimmt der CO₂-Abscheidungsgrad ab, da die Menge an Rauchgas und damit auch die Menge an zu absorbierendem CO₂ im Laufe der Start-up-Phase zunimmt. So kann zu Beginn das gesamte CO₂ in das Lösungsmittel absorbiert werden, währenddessen zum Zeitpunkt 1,5 Stunden die Menge an CO₂ die Absorptionskapazität des teilweise regenerierten Lösungsmittels überschreitet und danach nur ein immer kleiner werdender Anteil an CO₂ aufgenommen werden kann [23]. Nachdem stellt sich schließlich aufgrund des zuvor festgelegten Massenstroms und der konstanten Beladung des Lösungsmittels ein CO₂-Abscheidungsgrad von ca. 90% ein.

Erwähnenswert ist noch, dass die hier beschriebenen Zusammenhänge während des Anfahrvorgangs mit den bestehenden Simulationsergebnissen von [23] konsistent sind.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Prozessmodell für die Post Combustion CO₂-Abscheidung aufgebaut und erfolgreich in Aspen Plus Dynamics zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens implementiert.

Zunächst wurde im Simulationsteil der Arbeit der Post Combustion CO₂-Absorptionsprozess mit wässriger Monoethanolaminlösung für ein Kohlekraftwerk mit einer Brutto-Leistung von 1000 MW_{el} in der Simulationssoftware Aspen Plus abgebildet, wobei zur Erhaltung einer neutralen Wasserbilanz auf einen geschlossenen Lösungsmittelkreislauf geachtet wurde. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass mit der stationären Simulation des Absorptionsprozesses, basierend auf dem Gleichgewichtsstufenmodell (ohne kinetischer Reaktionserweiterung), Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit in Bezug auf die Vorhersage des allgemeinen Prozessverhaltens wie z.B. des Wärmebedarfs im Reboiler oder der Beladung der CO₂-reichen Lösung erzeugt werden können. So konnten die bereits aus der Literatur bekannten Prozessparameter bestätigt werden.

Darauf aufbauend wurde vorerst nur das Modell des einfachen Absorbers in Aspen Plus Dynamics implementiert und das dynamische Verhalten untersucht. Die Einbeziehung einer PID-Regelung für den gewünschten CO₂-Abscheidungsgrad erforderte die Spezifikation geeigneter Regelparameter, die zunächst über die eingebaute Selbsteinstellfunktion ermittelt wurden. Da diese Reglereinstellung keine zufriedenstellenden Ergebnisse für rampenförmige Störgrößenbeaufschlagungen lieferte, wurde ein mathematisches Modell der CO₂-Regelung erstellt und die Regelparameter analytisch ermittelt. Aufgrund einer erfolglosen Implementierung der Regelparameter in Aspen Plus Dynamics, wurde eine Wiederholung der Untersuchungen bei Änderungen im Regelkonzept und in den Regelparametern vorgenommen. Die vorläufigen Simulationen zeigten, dass durch Einsatz einer Kaskadenregelung eine Verbesserung des Regelverhaltens für die CO₂-Abscheidung erzielt werden kann. Dabei wurden die Ziegler-Nichols-Einstellungen vor allem in Bezug auf die Ausregelzeit als übermäßig aggressiv betrachtet und deshalb die Einstellregel nach Tyreus-Luyben in dieser Arbeit verwendet.

Anhand der Erkenntnisse aus dem Modell des einfachen Absorbers wurde dann die gesamte Absorptionsanlage mit geschlossenem Lösungsmittelkreislauf in Aspen Plus Dynamics implementiert und ein geeignetes Prozessleitsystem entwickelt. Um eine mögliche Anwendung des Prozessmodells und -leitsystems zu demonstrieren, wurde das dynamische Modell zur Untersuchung des transienten Verhaltens der Absorptionsanlage über einen Bereich von Betriebsbedingungen verwendet. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit den Prozessstörungen, z.B. eine Schwankung im Rauchgasstrom oder der Einsatz einer anderen Kohleart gewidmet. Es konnte somit gezeigt werden, dass anhand des erstellten Prozessmodells mit zugehöriger Regelstruktur eine systematische Untersuchung des dynamischen Verhaltens des gesamten Post-Combustion CO₂-Abscheideprozesses in Aspen Plus Dynamics relativ leicht möglich ist und gleichzeitig sich die Regelbarkeit des Prozesses überprüfen lässt. Dabei ist eine Simulation des gesamten Absorptionsprozesses mit geschlossenem Kreislauf unerlässlich, weil nur dadurch eine genauere Untersuchung der dynamischen Interaktion zwischen Absorber und Stripper möglich ist. Leider konnte jedoch die Simulation eines Anfahrvorgangs für den Gesamtprozess aufgrund von Problemen mit dem nichtlinearen Solver am Desorberkopfkondensator nicht vollständig anhand dieses Modells realisiert werden, sodass lediglich der Absorber betrachtet

wurde. Gleichwohl erwiesen sich die beobachteten Zusammenhänge während des Anfahrvorgangs für den Absorber als konsistent mit bestehenden Simulationsergebnissen aus der Literatur.

Neben Untersuchungen zum Anfahrvorgang für den Gesamtprozess bestehen noch einige Aspekte des Modells, die in Bezug auf das dynamische Prozessverhalten weiter ausgewertet werden sollten:

- Validierung des Modells in Aspen Plus und Dynamics für die Absorber- und Stripperkolonne anhand realer Anlagendaten.
- Erweiterung des Gleichgewichtsmodells durch den Einsatz von kinetischen Reaktionen auf den Stufen innerhalb der Kolonne. Dies sollte eine genauere Prognose der Absorptionsrate liefern.
- Detaillierte Untersuchung der Auswirkung einer Reduktion des Druckverlustes über die Regelventile auf das dynamische Verhalten des Absorptionsprozesses und die Regelgüte.
- Es sollten außerdem noch diejenigen Elemente der Gesamtanlage in die dynamische Simulation einbezogen werden, die möglicherweise eine große Zeitkonstante aufweisen. Hierzu zählen auf der Flüssigkeitsseite der Mischungsbehälter MAKEUP für das chemische Lösungsmittel und der Kreuzstromwärmeübertrager HEATX mit zugehörigen Rohrleitungen.
- Obwohl bei einer dezentralen Regelung die Regler in der Realisierung mit mehreren unabhängigen Regelungen vergleichbar sind, muss beim Reglerentwurf darauf Rücksicht genommen werden, dass sich die einzelnen Regelkreise dynamisch beeinflussen. So sollte unter Anwendung von Methoden zur Minimierung der Interaktion zwischen den Regelkreisen eine „optimale“ dezentrale Regelung aufgebaut werden.

A Anhang

A.1 Vergleich des EMEA-Datenpakets mit experimentellen Daten

Abbildung A.1-1 bis Abbildung A.1-3 vergleichen die auf Basis des EMEA-Datenpakets und ELECNRTL-Modells berechnete Löslichkeit von CO₂ in einer 30 Ma.-% MEA-Lösung mit den experimentellen Daten von Jou et al. [19] über den relevanten Konzentrations- und Temperaturbereich.

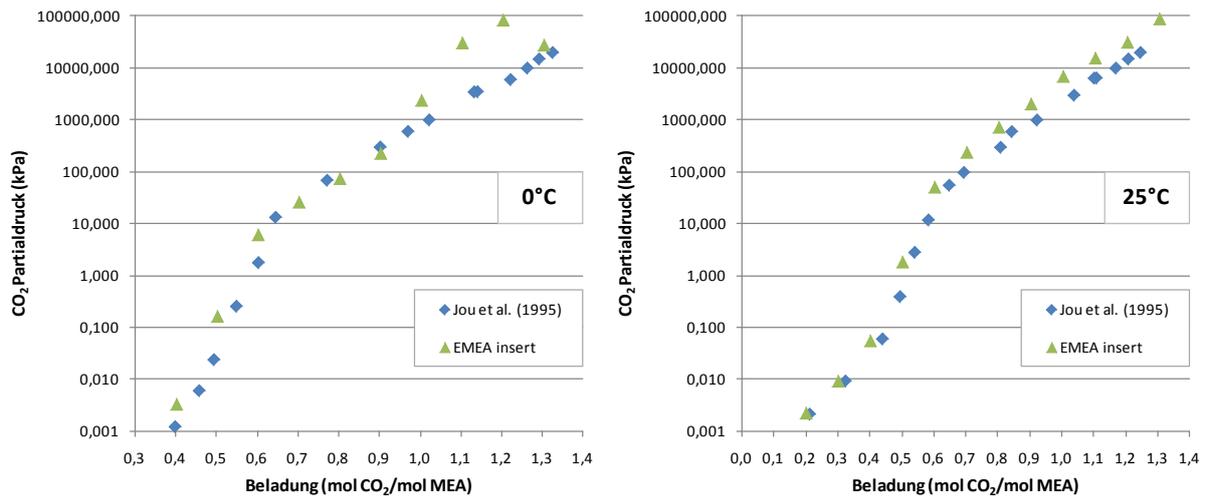


Abbildung A.1-1: Vergleich des EMEA-Datenpakets mit Daten von Jou bei 0°C und 25°C

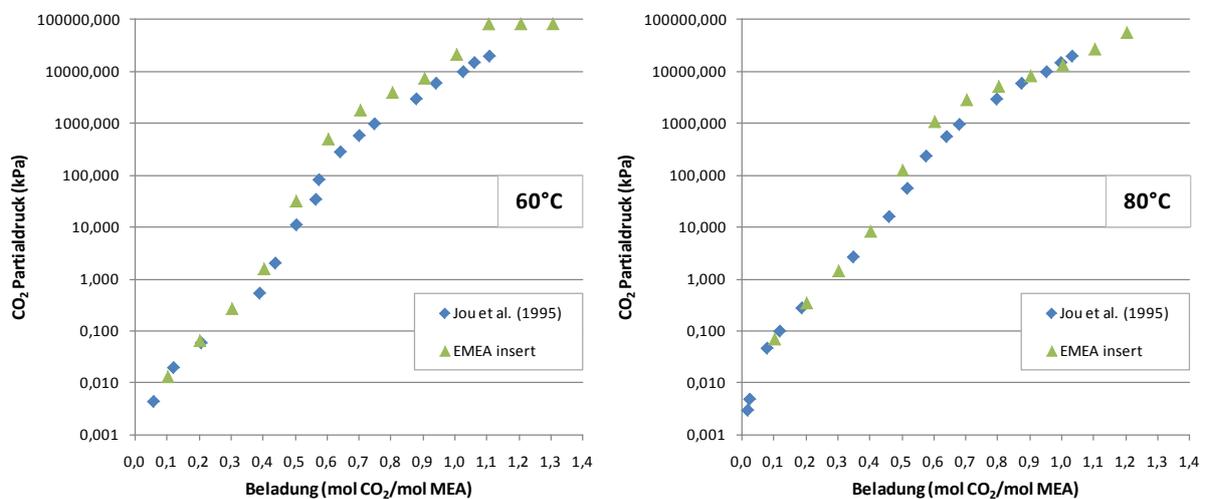


Abbildung A.1-2: Vergleich des EMEA-Datenpakets mit Daten von Jou bei 60°C und 80°C

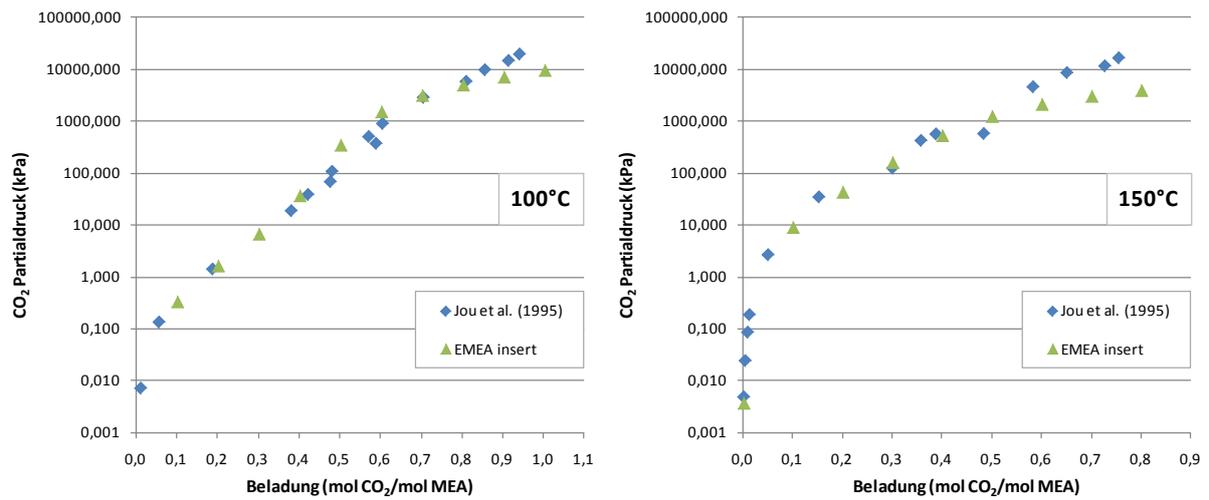


Abbildung A.1-3: Vergleich des EMEA-Datenpakets mit Daten von Jou bei 100°C und 150°C

A.2 Aspen Plus Simulationsergebnisse

	CO2	CO2-ABS	CO2-COND	CO2-COOL	CO2-STR	FLUE-BLO	FLUE-COO	FLUE-TRA	FLUEGAS	H2O	H2O-EXT	H2O-MAK	H2O-WASH
Mol.-%													
H2O	0,036020	0,227076	0,472901	0,227003	0,472903	0,095	0,095	0,095	0,095	0,999136	0,882188	1	0,998663
MEA	1,75E-15	1,22E-04	4,23E-12	9,39E-06	6,17E-07	0	0	0	0	9,30E-12	5,32E-03	0	5,65E-05
CO2	0,963878	0,014689	0,52704	0,014586	0,527041	0,146	0,146	0,146	0,146	8,57E-04	3,82E-05	0	7,53E-06
HCO3-	0	0	1,63E-06	9,60E-05	0	0	2,30E-08	0	0	3,58E-06	6,12E-03	0	5,79E-04
MEACOO-	0	0	1,94E-14	6,95E-06	0	0	0	0	0	4,28E-14	0,049454	0	4,19E-05
MEA+	0	0	6,17E-07	1,05E-04	0	0	0	0	0	1,36E-06	0,056443	0	6,36E-04
CO3-2	0	0	8,41E-13	1,26E-06	0	0	3,20E-14	0	0	1,85E-12	4,33E-04	0	7,62E-06
H3O+	0	0	1,01E-06	2,84E-11	0	0	2,30E-08	0	0	2,22E-06	1,74E-10	3,06E-09	1,71E-10
OH-	0	0	1,97E-12	1,31E-08	0	0	3,40E-13	0	0	4,33E-12	1,77E-07	3,06E-09	7,92E-08
N2	9,36E-05	0,724154	5,11E-05	0,724229	5,11E-05	0,725	0,725	0,725	0,725	1,92E-09	3,01E-06	0	8,51E-06
O2	8,14E-06	0,03396	4,45E-06	0,033963	4,45E-06	0,034	0,034	0,034	0,034	3,16E-10	2,62E-07	0	7,55E-07
m [kg/hr]													
H2O	11197,3	2,63E+05	2,69E+05	2,63E+05	2,69E+05	1,10E+05	1,10E+05	1,10E+05	2,20E+05	2,58E+05	66061,37	10	1,92E+05
MEA	1,84E-09	478,0149	8,15E-06	36,83847	1,190034	0	0	0	0	8,14E-06	1349,971	0	36,77393
CO2	7,32E+05	41533,37	7,33E+05	41238,76	7,33E+05	4,12E+05	4,12E+05	4,12E+05	8,25E+05	540,3224	6,996479	0	3,53298
HCO3-	0	0	3,133096	376,2733	0	0	0,090055	0	0	3,132261	1553,106	0	376,2395
MEACOO-	0	0	6,38E-08	46,45201	0	0	0	0	0	6,38E-08	21395,69	0	46,45563
MEA+	0	0	1,209591	420,7199	0	0	0	0	0	1,208576	14566,77	0	420,6887
CO3-2	0	0	1,59E-06	4,873382	0	0	1,23E-07	0	0	1,59E-06	107,8957	0	4,873861
H3O+	0	0	0,606168	3,47E-05	0	0	0,028076	0	0	0,606219	1,37E-05	3,23E-08	3,47E-05
OH-	0	0	1,06E-06	0,014346	0	0	3,71E-07	0	0	1,06E-06	0,012512	2,89E-08	0,014348
N2	45,23689	1,30E+06	45,23766	1,30E+06	45,23766	1,30E+06	1,30E+06	1,30E+06	2,61E+06	7,70E-04	0,350791	0	2,540052
O2	4,492449	69818,37	4,492594	69818,37	4,492594	69820,38	69820,38	69820,38	1,40E+05	1,45E-04	0,034837	0	0,257478
\dot{n}_{Ges} [kmol/hr]	17255,43	64249,56	31580,92	64242,87	31580,97	64175,55	64175,54	64175,55	1,28E+05	14324,2	4156,668	0,555084	10658,01
\dot{m}_{Ges} [kg/hr]	7,43E+05	1,68E+06	1,00E+06	1,68E+06	1,00E+06	1,90E+06	1,90E+06	1,90E+06	3,79E+06	2,58E+05	1,05E+05	10	1,93E+05
V_{Ges} [m ³ /s]	58,86826	495,8495	58,94074	382,2281	128,123	448,0793	411,8679	470,5133	941,0266	0,072467	0,030946	2,80E-06	0,053921
T [°C]	40	65,92749	40	40	99,25149	57,74876	40	48,9	48,9	40	48,46748	40	40
P [bar]	2,1	1,01325	2,1	1,01325	2,1	1,09325	1,09325	1,01325	1,01325	2,1	1,09325	2,15	1,01325

	LEAN-MEA	LEAN-TRA	MEA-MAK	SOLL-HEA	SOLL-MAK	SOLL-PUM	SOLL-STR	SOLR-ABS	SOLR-EXT	SOLR-HEA	SOLR-PUM	SOLR-TR2	TREATGAS
Mol.-%													
H2O	0,887129	0,887124	0	0,887959	0,887198	0,887582	0,887582	0,882188	0,882188	0,878046	0,882187	0,882188	0,073512
MEA	0,06233	0,062328	1	0,061632	0,062438	0,062313	0,062313	5,32E-03	5,32E-03	0,018687	5,32E-03	5,32E-03	2,11E-08
CO2	4,76E-08	4,76E-08	0	2,50E-07	2,45E-07	4,54E-05	4,54E-05	3,82E-05	3,82E-05	8,04E-03	3,83E-05	3,82E-05	0,017486
HCO3-	2,75E-04	2,75E-04	0	3,87E-04	3,83E-04	9,80E-04	9,80E-04	6,12E-03	6,12E-03	3,48E-03	6,12E-03	6,12E-03	0
MEACOO-	0,024268	0,024271	0	0,024353	0,024337	0,02397	0,02397	0,049454	0,049454	0,043974	0,049454	0,049454	0
MEA+	0,025512	0,025515	0	0,025358	0,025335	0,025055	0,025055	0,056443	0,056443	0,047663	0,056443	0,056443	0
CO3-2	4,82E-04	4,82E-04	0	3,06E-04	3,06E-04	5,09E-05	5,08E-05	4,33E-04	4,33E-04	1,03E-04	4,32E-04	4,33E-04	0
H3O+	5,44E-12	5,44E-12	0	1,67E-11	1,66E-11	3,66E-10	3,66E-10	1,74E-10	1,74E-10	7,97E-10	1,74E-10	1,74E-10	0
OH-	4,37E-06	4,37E-06	0	4,58E-06	4,63E-06	3,90E-06	3,90E-06	1,77E-07	1,77E-07	6,80E-07	1,77E-07	1,77E-07	0
N2	0	0	0	0	0	0	0	1,00E-30	3,01E-06	3,01E-06	2,99E-06	3,01E-06	0,868284
O2	0	0	0	0	0	0	0	1,00E-30	2,62E-07	2,62E-07	2,60E-07	2,62E-07	0,040719
m [kg/hr]													
H2O	8,56E+06	4,28E+06	0	8,56E+06	8,56E+06	8,56E+06	8,56E+06	4,29E+06	8,52E+06	8,55E+06	8,52E+06	8,59E+06	70963,44
MEA	2,04E+06	1,02E+06	28237,96	2,02E+06	2,04E+06	2,04E+06	2,04E+06	87719,03	1,74E+05	6,17E+05	1,74E+05	1,75E+05	0,069108
CO2	1,122841	0,561518	0	5,881706	5,770425	1070,606	1070,614	454,6206	902,2446	1,91E+05	904,4086	909,2411	41235,23
HCO3-	8982,723	4491,717	0	12647,96	12508,98	32010,56	32012,08	1,01E+05	2,00E+05	1,15E+05	2,00E+05	2,02E+05	0
MEACOO-	1,35E+06	6,77E+05	0	1,36E+06	1,36E+06	1,34E+06	1,34E+06	1,39E+06	2,76E+06	2,47E+06	2,76E+06	2,78E+06	0
MEA+	8,49E+05	4,24E+05	0	8,43E+05	8,43E+05	8,33E+05	8,33E+05	9,47E+05	1,88E+06	1,60E+06	1,88E+06	1,89E+06	0
CO3-2	15508,47	7754,17	0	9846,882	9824,868	1633,915	1633,746	7010,901	13913,91	3349,319	13902,24	14021,8	0
H3O+	5,55E-05	2,77E-05	0	1,71E-04	1,69E-04	3,73E-03	3,73E-03	8,92E-04	1,77E-03	8,19E-03	1,77E-03	1,78E-03	0
OH-	39,84679	19,91981	0	41,73213	42,22279	35,49317	35,49214	0,813015	1,613519	6,251825	1,613859	1,626031	0
N2	0	0	0	0	0	0	0	1,50E-23	22,79384	45,23689	45,23689	45,58768	1,30E+06
O2	0	0	0	0	0	0	0	1,71E-23	2,263643	4,492449	4,492449	4,492449	69818,11
\dot{n}_{Ges} [kmol/hr]	5,36E+05	2,68E+05	462,2829	5,35E+05	5,36E+05	5,35E+05	5,35E+05	2,70E+05	5,36E+05	5,40E+05	5,36E+05	5,40E+05	53584,38
\dot{m}_{Ges} [kg/hr]	1,28E+07	6,42E+06	28237,96	1,28E+07	1,28E+07	1,28E+07	1,28E+07	6,83E+06	1,35E+07	1,35E+07	1,35E+07	1,37E+07	1,49E+06
V_{Ges} [m ³ /s]	3,67306	1,836475	7,79E-03	3,706901	3,715138	3,919871	3,919885	2,010803	3,99066	37,23123	3,990599	4,021605	382,1741
T [°C]	40	40	40	58,49316	58,52109	124,7274	124,7278	48,46748	48,46748	104,5413	48,49403	48,46748	40
P [bar]	1,01325	1,01325	2,15	2,15	1,01325	2,15	2,15	1,09325	1,09325	2,105	2,105	1,09325	1,01325

Tabelle A.2-1: Aspen Plus Simulationsergebnisse für den MEA basierten CO₂-Absorptionsprozess

A.3 Kolonnenauslegung

A.3.1 Berechnung des Absorberdurchmessers

Aus den Aspen Plus Simulationsergebnissen werden folgende Parameter ausgelesen, wobei die maximalen Massenströme auf Stufe 2 innerhalb des Absorbers auftreten.

Parameter der Flüssigkeitsphase: $m_{\dot{\max}_L} := 6955993.69 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} = 1.932 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

$$\rho_L := 935.336225 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \quad \eta_L := 0.00074862 \text{Pa} \cdot \text{s}$$

Parameter der Gasphase: $m_{\dot{\max}_G} := 2010556.96 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} = 558.488 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

$$\rho_G := 1.08042404 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Berechnung des Strömungsparameters: $F_{LV} := \frac{m_{\dot{\max}_L}}{m_{\dot{\max}_G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} = 0.118$

Der Kapazitätsfaktor C wird mit Hilfe des Druckverlusts und des Strömungsparameters aus dem GPDC (SP) Chart für strukturierte Packungen in [20] abgelesen.

- Mellapak Plus 252Y Packungsfaktor: [15] $F_P := 39 \frac{1}{\text{m}}$
- Flutungsdruckverlust nach Kister und Gill: [20] $\Delta P_{\text{flood}} := 0.12 \cdot (F_P)^{0.7}$

Kapazitätsfaktor C: $C_{\text{faktor}} := 1.3$

Berechnung der Leerrohrgeschwindigkeit u_s :

- Korrekturfaktor: $G_z := 0.75 \cdot 0.85 \cdot \frac{C_{\text{faktor}}}{F_P^{0.5}} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\eta_L} \right)^{0.05} = 0.074 \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}$

$$u_s := G_z \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} = 2.179 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Maximaler Volumenstrom $V_{G_{\max}}$: $V_{\dot{\max}_G} := \frac{m_{\dot{\max}_G}}{\rho_G} = 516.916 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$

Querschnittsfläche des Absorbers: $A_{\text{absorber}} := \frac{V_{\dot{\max}_G}}{u_s} = 237.274 \text{m}^2$

Durchmesser des Absorbers: $D_{\text{absorber}} := \sqrt{4 \frac{A_{\text{absorber}}}{\pi}} = 17.381 \text{m}$

Der Wert stimmt mit dem in [37] vorliegenden Wert von 17,4 m gut überein.

A.3.2 Berechnung des Desorberdurchmessers

Aus den Aspen Plus Simulationsergebnissen werden folgende Parameter ausgelesen, wobei die maximalen Massenströme auf Stufe 11 innerhalb des Strippers auftreten.

Parameter der Flüssigkeitsphase: $m_{\dot{\max}_L} := 13910434.1 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} = 3.864 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

$$\rho_L := 908.277151 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \quad \eta_L := 0.00028125 \text{Pa} \cdot \text{s}$$

Parameter der Gasphase: $m_{\dot{\max}_G} := 1097144.96 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} = 304.762 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

$$\rho_G := 1.3006407 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Berechnung des Strömungsparameters: $F_{LV} := \frac{m_{\dot{\max}_L}}{m_{\dot{\max}_G}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} = 0.48$

Der Kapazitätsfaktor C wird mit Hilfe des Druckverlusts und des Strömungsparameters aus dem GPDC (SP) Chart für strukturierte Packungen in [20] abgelesen.

- Mellapak Plus 252Y Packungsfaktor: [15] $F_P := 39 \frac{1}{\text{m}}$
- Flutungsdruckverlust nach Kister und Gill: [20] $\Delta P_{\text{flood}} := 0.12 \cdot (F_P)^{0.7}$

Kapazitätsfaktor C: $C_{\text{faktor}} := 0.75$

Berechnung der Leerrohrgeschwindigkeit u_s :

- Korrekturfaktor: $G_z := 0.75 \cdot 0.85 \cdot \frac{C_{\text{faktor}}}{F_P^{0.5}} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\eta_L} \right)^{0.05} = 0.045 \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}$

$$u_s := G_z \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} = 1.184 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Maximaler Volumenstrom $V_{G_{\max}}$: $V_{\dot{\max}_G} := \frac{m_{\dot{\max}_G}}{\rho_G} = 234.317 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$

Querschnittsfläche des Strippers: $A_{\text{stripper}} := \frac{V_{\dot{\max}_G}}{u_s} = 197.976 \text{m}^2$

Durchmesser des Strippers: $D_{\text{stripper}} := \sqrt{4 \frac{A_{\text{stripper}}}{\pi}} = 15.877 \text{m}$

Der Wert stimmt mit dem in [37] vorliegenden Wert von 15,8 m gut überein.

A.4 Graphen unter Verwendung der Ziegler-Nichols-Einstellregel

Abbildung A.4-1 bis Abbildung A.4-3 zeigen die Unterschiede im Verlauf der relevanten Größen zwischen der Standard- und Kaskadenregelung unter Verwendung der Closed-Loop Methode mit Ziegler-Nichols-Einstellregel.

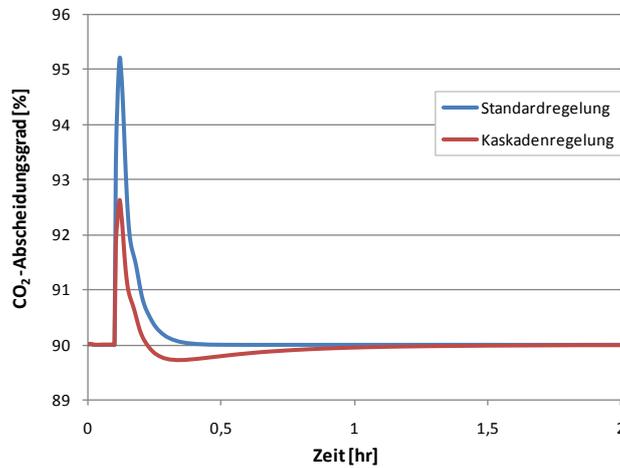


Abbildung A.4-1: Verlauf des CO₂-Abtrenngrads bei Einsatz der Ziegler-Nichols-Einstellregel

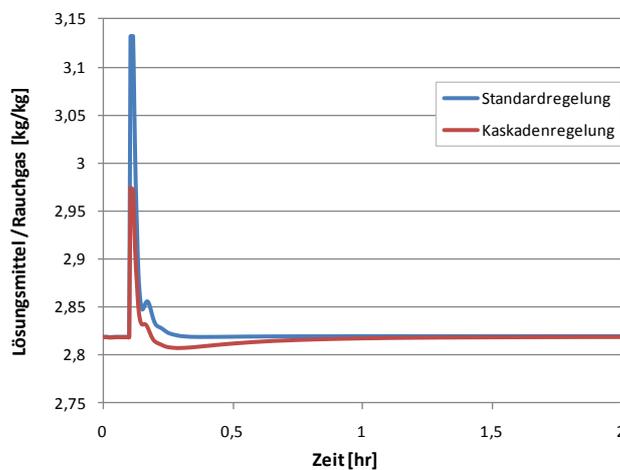


Abbildung A.4-2: Verlauf des L/G-Verhältnisses bei Einsatz der Ziegler-Nichols-Einstellregel

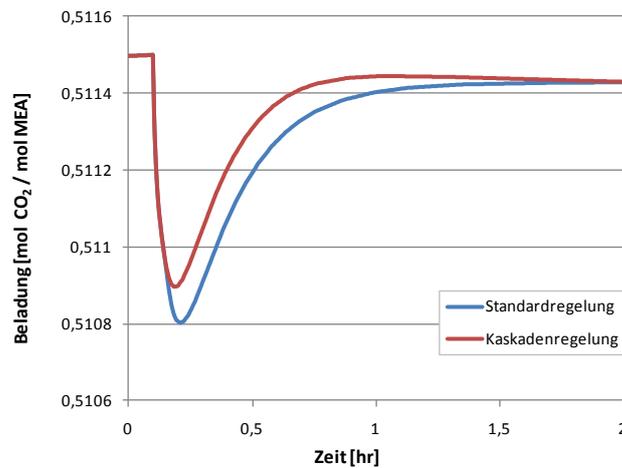


Abbildung A.4-3: Verlauf der CO₂-Beladung bei Einsatz der Ziegler-Nichols-Einstellregel

A.5 Auslegung des Regelventils im Lösungsmittelstrom

Für den teilweise regenerierten Lösungsmittelstrom zum Absorber gelten folgende Parameter:

$$m_{\text{dot_solvent}} := 11030273.7 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}; \quad \rho_{\text{solvent}} := 911.126614 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3};$$

$$V_{\text{dot_solvent}} := \frac{m_{\text{dot_solvent}}}{\rho_{\text{solvent}}} = 201.77 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$$

Für die Auslegung des Regelventils werden zwei verschiedene Fälle untersucht. Im ersten Fall wird eine häufig verwendete Heuristik herangezogen, bei welcher der Druckverlust über das Regelventil 50% des Druckverlusts vom System betragen soll. Mit anderen Worten soll der Druckverlust ΔP_V über das Regelventil gleich der Summe der Druckverluste über alle anderen Anlagenteile des Rohrleitungssystems sein. [31] Da diese Heuristik oftmals unzureichend ist, wird im zweiten Fall der von [31] empfohlene Erfahrungswert von 2 bar verwendet.

Fall 1 - $\Delta P_V = 0,5$ bar:

Druck im Absorber: $P_{\text{absorber}} := 1.11825 \text{ bar}$

Druckverlust über den Kreuzstromwärmeübertrager: $\Delta P_{\text{HEATX}} := 0.25 \text{ bar}$

Druckverlust über den Lösungsmittelkühler: $\Delta P_{\text{COOL}} := 0.25 \text{ bar}$

Druckverlust über das Regelventil (Heuristik): $\Delta P_V := \Delta P_{\text{HEATX}} + \Delta P_{\text{COOL}} = 0.5 \cdot \text{bar}$

Ausgangsdruck der Lösungsmittelpumpe:

$$P_{\text{pump}} := P_{\text{absorber}} + \Delta P_{\text{HEATX}} + \Delta P_{\text{COOL}} + \Delta P_V = 2.11825 \cdot \text{bar}$$

Annahme: Die Pumpenkennlinie wird als flach angenommen, sodass der Ausgangsdruck für alle Durchflussraten durch die Pumpe konstant ist.

- Gleichung zur Beschreibung des Durchflusses durch das Regelventil: [31]

$$F = f_{(x)} \cdot C_V \cdot \sqrt{\Delta P_V}$$

mit F als der Durchfluss durch das Ventil, $f_{(x)}$ als Prozentsatz der Ventilöffnung, C_V als der Größenbeiwert des Regelventils und ΔP_V als der Druckverlust des Regelventils.

Annahme: Das Regelventil ist beim Entwurf 50% geöffnet ($f_{(x)} := 0.5$)

Größenbeiwert des Ventils bei Auslegungsbedingungen:
$$C_V := \frac{201.77}{0.5 \cdot \sqrt{0.5}} = 570.692$$

Ermittlung der möglichen Steigerung des Durchflusses durch das Regelventil für das System, wobei der maximale Durchfluss mit F_{max} bezeichnet wird.

Annahme: Turbulenter Durchfluss, so dass der Druckverlust proportional dem Quadrat des Durchflusses ist [31].

$$\Delta P_F = \Delta P_{F \text{ bei Entwurf}} \left(\frac{F}{F_{Entwurf}} \right)^2$$

Folglich ist bei maximalem Durchfluss der Druckverlust über den Kreuzstromwärmeübertrager und Lösungsmittelkühler

$$\Delta P_{F_{max}} = \Delta P_{F \text{ bei Entwurf}} \left(\frac{F_{max}}{F_{Entwurf}} \right)^2 = (0,25 + 0,25) \left(\frac{F_{max}}{201,77} \right)^2$$

und der Druckverlust über das Regelventil, welches vollständig geöffnet ist ($f_{(x)} = 1$)

$$\Delta P_{V \text{ bei } F_{max}} = \left(\frac{F_{max}}{f_{(x)} \cdot C_V} \right)^2 = \left(\frac{F_{max}}{1 \cdot 570,692} \right)^2$$

Die Summe der Druckverluste für den Kreuzstromwärmeübertrager, Lösungsmittelkühler und das Regelventil zuzüglich des Drucks im Absorber ist gleich dem Ausgangsdruck der Lösungsmittelpumpe.

$$(0,25 + 0,25) \left(\frac{F_{max}}{201,77} \right)^2 + \left(\frac{F_{max}}{1 \cdot 570,692} \right)^2 + 1,11825 = 2,11825$$

Damit ergibt sich der maximale Durchfluss zu:

- Iteratives Vorgehen zur Berechnung

$$F_{maxstart} := 250$$

$$\text{func}(F_{max_it}) := (0.25 + 0.25) \cdot \left(\frac{F_{max_it}}{201.77} \right)^2 + \left(\frac{F_{max_it}}{570.692} \right)^2 + 1.11825 - 2.11825$$

$$F_{max} := \text{root}(\text{func}(F_{maxstart}), F_{maxstart})$$

$$F_{max} = 255.221$$

Das bedeutet, dass der Durchfluss im Vergleich zum stationären Durchfluss von 201.77 m³/min um 26,5% erhöht werden kann.

Fall 2 - $\Delta P_v = 2$ bar:

Druckverlust über das Regelventil (Erfahrungswert): $\Delta P_{v_2} := 2$ bar

Ausgangsdruck der Lösungsmittelpumpe:

$$P_{\text{pump_2}} := P_{\text{absorber}} + \Delta P_{\text{HEATX}} + \Delta P_{\text{COOL}} + \Delta P_{v_2} = 3.61825 \cdot \text{bar}$$

Größenbeiwert des Ventils bei Auslegungsbedingungen: $Cv_2 := \frac{201.77}{0.5 \cdot \sqrt{2}} = 285.346$

Damit ergibt sich der maximale Durchfluss zu:

- Iteratives Vorgehen zur Berechnung

$$F_{\text{maxstart_2}} := 250$$

$$\text{func2}(F_{\text{max_it}}) := (0.25 + 0.25) \cdot \left(\frac{F_{\text{max_it}}}{201.77} \right)^2 + \left(\frac{F_{\text{max_it}}}{285.346} \right)^2 + 1.11825 - 3.61825$$

$$F_{\text{max_2}} := \text{root}(\text{func2}(F_{\text{maxstart}}), F_{\text{maxstart}})$$

$$F_{\text{max_2}} = 319.026$$

Das bedeutet, dass der Durchfluss im Vergleich zum stationären Durchfluss von 201.77 m³/min um 58,12% erhöht werden kann.

Durch den höheren Druckverlust über das Regelventil wird auch das Stellverhältnis bei niedrigem Durchfluss verbessert. So ergibt sich für die zwei Fälle der minimale Durchfluss zu

Fall 1 - $\Delta P_v = 0,5$ bar:

$$F_{\text{minstart}} := 100$$

$$\text{func}_m(F_{\text{min_it}}) := (0.25 + 0.25) \cdot \left(\frac{F_{\text{min_it}}}{201.77} \right)^2 + \left(\frac{F_{\text{min_it}}}{0.1 \cdot 570.692} \right)^2 + 1.11825 - 2.11825$$

$$F_{\text{min}} := \text{root}(\text{func}_m(F_{\text{minstart}}), F_{\text{minstart}})$$

$$F_{\text{min}} = 55.961$$

Das bedeutet, dass der Durchfluss auf 27,74% des stationären Durchfluss von 201.77 m³/min reduziert werden kann.

Fall 2 - $\Delta P_v = 2$ bar:

$$F_{\text{minstart_2}} := 100$$

$$\text{func}_m2(F_{\text{min_it}}) := (0.25 + 0.25) \cdot \left(\frac{F_{\text{min_it}}}{201.77} \right)^2 + \left(\frac{F_{\text{min_it}}}{0.1 \cdot 285.346} \right)^2 + 1.11825 - 3.61825$$

$$F_{\min_2} := \text{root}(\text{func_m2}(F_{\min\text{start_2}}), F_{\min\text{start_2}})$$

$$F_{\min_2} = 44.893$$

Das bedeutet, dass der Durchfluss auf 22,25% des stationären Durchfluss von 201.77 m³/min reduziert werden kann. Zu beachten ist allerdings, dass ein Regelventil keine effektive Kontrolle unterhalb einer Ventilöffnung von ca. 10% ermöglicht [31].

A.6 Aspen Modeler Prozessblock Modell in the Simulink

Abbildung A.6-1 zeigt die Änderung in der Regelstruktur im Sinne des Molenbruches von CO₂ im Abgas als Regelgröße gegenüber der Regelstruktur in Abschnitt 4.4.2.2.

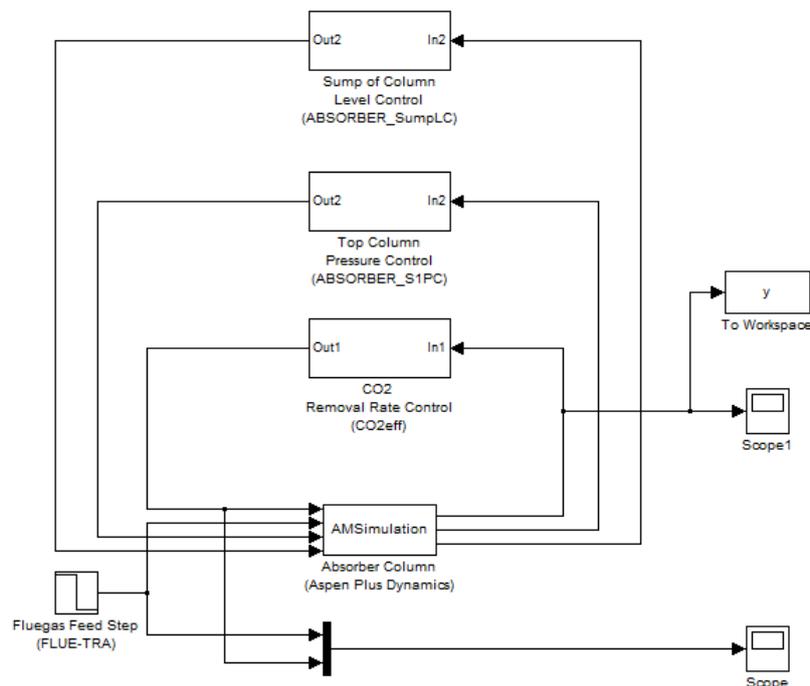


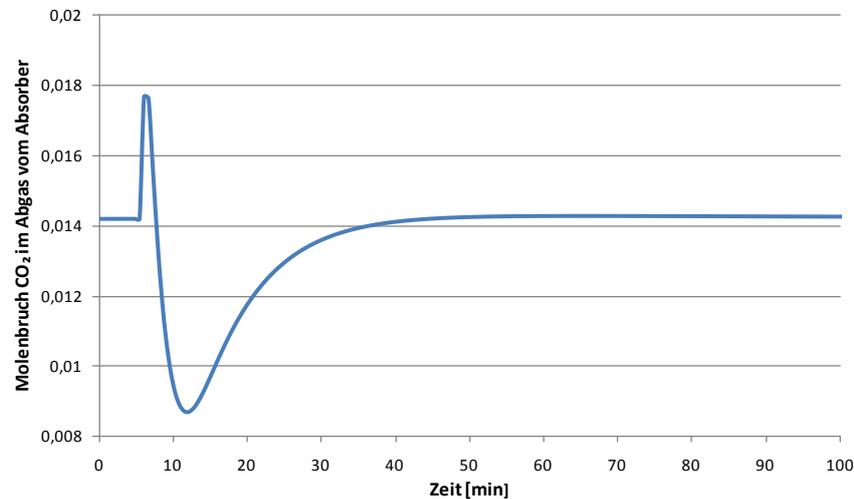
Abbildung A.6-1 Aspen Modeler Prozessblock Modell bei CO₂-Molenbruch als Regelgröße

Tabelle A.6-1: Konfiguration des Aspen Modeler Blocks bei CO₂-Molenbruch als Regelgröße

Eingang			Ausgang		
Port	Variable	Einheit	Port	Variable	Einheit
1	Massenstrom des Lösungsmittels (LEAN-ABS)	kg/hr	1	Molenbruch von CO ₂ im Abgas (CO2-LEAN)	kmol/hr
2	Massenstrom des Rauchgases (FLUE-TRA)	kg/hr	2	Druck auf oberster Stufe des Absorbers	bar
3	Gesamtstoffmengenstrom des Abgases (CO2-LEAN)	kmol/hr	3	Füllstand im Sumpf der Kolonne	m
4	Massenstrom des beladenen Lösungsmittels (SOLR-ABS)	kg/hr			

Tabelle A.6-2: Kennwerte für den CO₂-Regelkreis bei CO₂-Molenbruch als Regelgröße

Kennwerte der Dauerschwingung		Reglereinstellungen	K _p	T _N [hr]
K _p krit	-88779999	Ziegler-Nichols	-40354545	0,0167
T _{krit} [hr]	0,02	Tyres-Luyben	-27743749,6875	0,0440

Abbildung A.6-2: Regelkreisverhalten nach Tyres-Luyben bei CO₂-Molenbruch als Regelgröße

A.7 Anfahrvorgang für den Gesamtprozess

Abbildung A.7-1 zeigt das flow-driven Prozessmodell mit Regelungssystem für die Simulation eines Anfahrvorgangs.

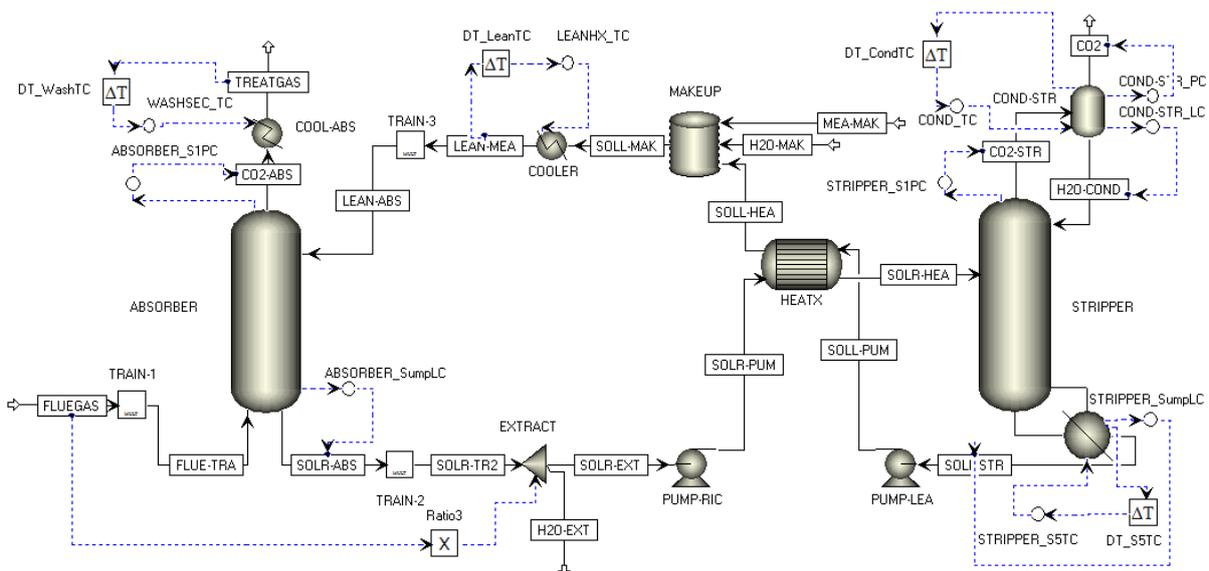


Abbildung A.7-1: Prozessmodell mit Regelungssystem für die Simulation eines Anfahrvorgangs

Das Modell wird in Aspen Plus mit dem „Apparent Component Approach“ modelliert (vgl. Abschnitt 5.3.4), wobei Absorber- und Stripperkolonne über fünf Gleichgewichtsstufen definiert werden.

Aufgrund der Verwendung des Apparent Component Ansatzes muss der Lösungsmittelkreislauf in Aspen Plus Dynamics geschlossen werden (vgl. Fußnote 12).

In Bezug auf die dynamischen Simulationsanforderungen sind für den Anfahrvorgang folgende ergänzende Punkte wichtig:

- Die Wärmetauscher und der Kondensator werden nun über die „LMTD“ Option mit einer Kühlwassertemperatur von 20°C definiert. Für den Reboiler wird dagegen die „Constant Temperatur“ Option verwendet und die Temperatur des Mediums mit 140°C angenommen, was Dampf entspricht [5].
- Für die Hydraulik und den Druckverlust in der jeweiligen Kolonne wird die „Simple Packing“ Option verwendet.
- Der Mischungsbehälter MAKEUP wird als Speichertank für das Lösungsmittel modelliert.

Die einzelnen Regelkreise sind nachstehend näher beschrieben:

(1) Der Druck auf der obersten Stufe des Absorbers wird durch den Regler ABSORBER_S1PC kontrolliert, indem der Gesamtstoffmengenstrom des Abgases (CO₂-ABS) manipuliert wird.

(2) Die Temperatur des Abgases aus dem Absorber und damit die Wasserbilanz werden kontrolliert, indem der Kühlwassersmassenstrom durch den Regler WASHSEC_TC ständig reguliert wird.

(3) Der Füllstand im Sumpf des Absorbers wird vom Regler ABSORBER_SumpLC durch Manipulation des Massenstroms der CO₂-reichen Lösung (SOLR-ABS) geregelt.

(4) Der Prozentsatz des abgezogenen Stoffstroms im Block EXTRACT wird mit dem Massenstrom des Rauchgases (FLUEGAS) ins Verhältnis gesetzt. Dieses Verhältnis wird im Multiplikationsblock Ratio3 als Eingangssignal 2 eingegeben und stellt eine Konstante dar, welche mit dem variierenden Massenstrom des Rauchgases (FLUEGAS) als Eingangssignal 1 multipliziert wird. Das Produkt bildet wiederum den Sollwert für den Prozentsatz des abgezogenen Stoffstroms im Block EXTRACT.

(5) Der Druck auf der obersten Stufe des Strippers wird durch den Regler STRIPPER_S1PC kontrolliert, indem der Gesamtstoffmengenstrom des Abgases (CO₂-STR) manipuliert wird.

(6) Der Kühlwassersmassenstrom wird durch den Regler COND_TC zur Aufrechterhaltung der Temperatur im Desoberkopfkondensator geregelt.

(7) Der Druck im Desoberkopfkondensator wird durch den Regler COND-STR_PC kontrolliert, indem der Gesamtstoffmengenstrom des CO₂-reichen Gasstroms (CO₂) manipuliert wird.

(8) Der dem Stripper zugeführte Rücklauf wird vom Regler COND-STR_LC zur Kontrolle des Flüssigkeitsfüllstands im Rücklaufbehälter genutzt.

(9) Der Füllstand im Sumpf des Strippers wird vom Regler STRIPPER_SumpLC durch Manipulation des Massenstroms des teilweise regenerierten Lösungsmittels (SOLL-STR) geregelt.

(10) Die Temperatur des Dampfes wird durch den Regler STRIPPER_S5TC zur Aufrechterhaltung der Temperatur im Reboiler ständig nachgeführt.

(11) Die Temperatur des teilweise regenerierten Lösungsmittels (LEAN-MEA) wird durch den Temperaturregler LEANHX_TC geregelt, indem der Kühlwassersmassenstrom geändert wird.

Alle Temperaturregler haben eine Totzeit von 1 Minute und werden über die Relay-Feedback-Methode mit der Einstellregel nach Tyreus-Luyben eingestellt. Des Weiteren werden alle Füllstände durch Proportionalregler kontrolliert und für die Druckregler die Standardeinstellungen verwendet.

Für die Simulation des Kaltstartvorgangs sind folgende Annahmen zu nennen:

- Die Kolonnen und der Kondensator sind zu Beginn mit Stickstoff bei einer Temperatur von 25°C gefüllt.
- Der Druck in den Kolonnen und im Kondensator beträgt Atmosphärendruck.
- Der fixierte Lösungsmittelmassenstrom (SOLL-MAK) wird rampenförmig erhöht, bis das Lösungsmittel den geforderten Massenstrom erreicht. Dabei besitzt das aus dem Speichertank MAKEUP geförderte Lösungsmittel die gleiche Menge CO₂ wie im normalen Betrieb.
- Es wird dem Absorber kein Rauchgas zugeführt, vordem die gewünschte Temperatur im Reboiler erreicht wird.
- Der fixierte Rauchgasmassenstrom wird rampenförmig über einen Zeitraum von 60 Minuten aufgegeben.

Zu Beginn werden die leeren Kolonnen für einen Kontrollzeitraum von 6 Minuten simuliert, wonach das Lösungsmittel langsam aus dem Speichertank gefördert und im Kreis gefahren wird. Sobald der Füllstand im Strippersumpf 2,5 Meter erreicht, wird die Temperatur im Reboiler durch Steigerung der Temperatur des zugeführten Dampfes über einen Zeitraum von ca. 9 Stunden erhöht (Abbildung A.7-2 a). Der entsprechende zeitliche Verlauf des Drucks im Reboiler ist in Abbildung A.7-2 b aufgeführt.

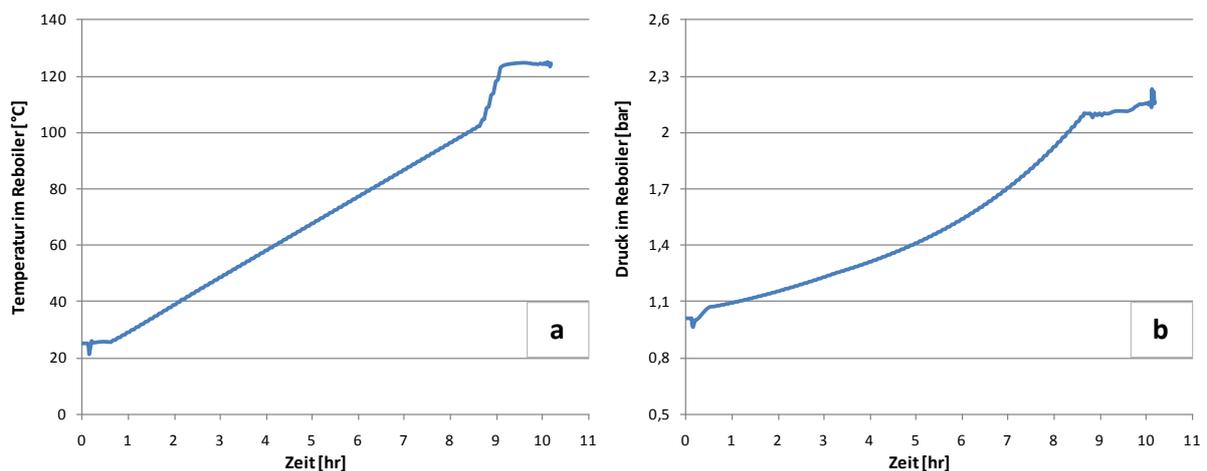


Abbildung A.7-2: Temperatur und Druck im Reboiler während des Anfahrvorganges

Aus numerischen Gründen erfolgt die Temperaturerhöhung im Reboiler in zwei Schritten. Zunächst wird bei inaktivem Regler STRIPPER_S5TC die Temperatur des Dampfes in Zeitabständen von 6 Minuten um 1°C erhöht. Sobald die Temperatur im Reboiler 100°C erreicht, wird der Regler aktiviert und der Sollwert in Zeitabständen von 6 Minuten um 5°C erhöht, bis dieser 125°C erreicht. Nach weiteren 30 Minuten wird dann das Rauchgas langsam dem Absorber zugeführt.

Wie der Abbildung A.7-3 a und b entnommen werden kann, entstehen kurz nach Zuführung des Rauchgases zum Zeitpunkt 9,5 Stunden erhebliche Schwankungen in der Druck- und der Temperaturregelung am Desorberkopfkondensator, welche zu Problemen mit dem nichtlinearen Solver und letztendlich einem Abbruch des Integrators führen.

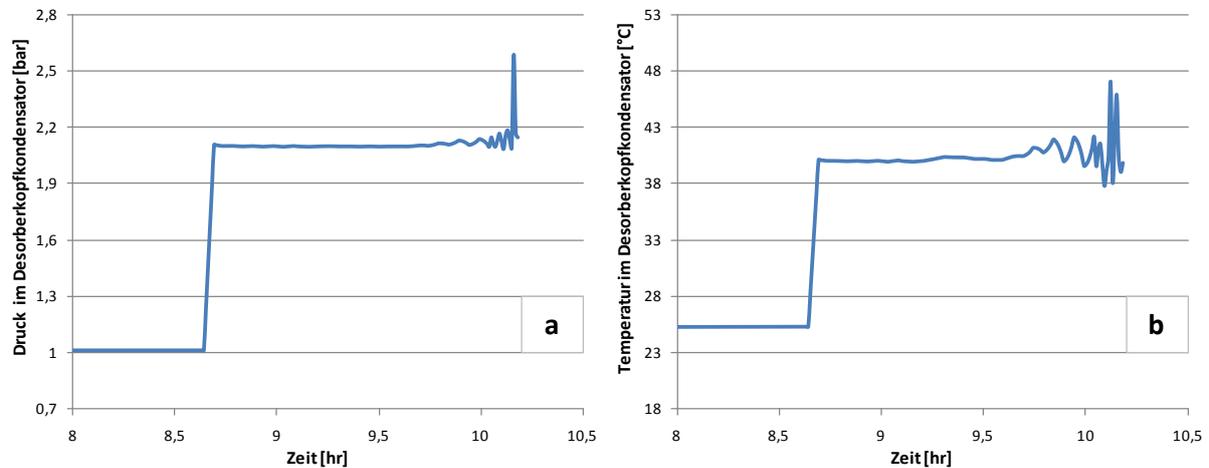


Abbildung A.7-3: Druck und Temperatur im Teilkondensator während des Anfahrvorganges

Weil Änderungen im Regelkonzept³⁸ und in den Regelparametern keine Verbesserung bewirken, liegt die Ursache möglicherweise in der Verwendung des Apparent Component Ansatzes. Laut der Aspen Plus Dynamics Hilfe kann bei Verwendung des Apparent Component Ansatzes aufgrund der Nichtidealität von elektrolytischen Systemen eine Umstellung von der Standardeinstellung „local“ auf die komplexere Methode „rigorous“ für die Berechnung der physikalischen Stoffeigenschaften erforderlich sein³⁹. Leider ist jedoch unter Anwendung dieser rigorosen Einstellung die Initialisierung für eine Simulation des Anfahrvorganges mit geschlossenem Lösungsmittelkreislaufs sehr schwierig, sodass sich die Simulation in dieser Arbeit auf den Absorber beschränken muss.

³⁸ Der Druck im Kondensator wird durch Manipulation des Kühlwassermassenstroms kontrolliert, der Füllstand wird über den Rückfluss kontrolliert und der Durchfluss des CO₂-reichen Gasstroms vom Kondensator reguliert, indem dieser mit dem Rückfluss ins Verhältnis gesetzt wird [30].

³⁹ Vgl. Thema „Electrolyte Simulations“ in der Aspen Plus Dynamics Hilfe

Literaturverzeichnis

- [1] Abu Zahra, R. M. M.: Carbon Dioxide Capture from Flue Gas - Development and Evaluation of Existing and Novel Process Concepts, Dissertation, Delft University of Technology, 2009
- [2] Alie, C.: CO₂ Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant, Master's thesis, University of Waterloo, 2004
- [3] Alie, C.; Backham, L.; Croiset, E.; Douglas, P. L.: Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method, *Energy Conversion and Management*, 46, 475-487, 2005
- [4] Aroonwilas, A.; Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P.: Behavior of the Mass-Transfer Coefficient of Structured Packings in CO₂ Absorbers with Chemical Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, No. 5, 2044-2050, 1999
- [5] Aspen Technology, Inc.: Aspen Dynamics 2004.1 - Reference Guide, Cambridge, MA, USA, 2005
- [6] Aspen Technology, Inc.: Aspen Physical Property System - Physical Property Methods and Models, Cambridge, MA, USA, 2006
- [7] Aspen Technology, Inc.: Aspen Plus – Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus, Cambridge, MA, USA, 2008
- [8] Aspen Technology, Inc.: Aspen Plus 12.1 User Guide, Cambridge, MA, USA, 2003
- [9] Bolhàr-Nordenkamp, M.; Friedl, A.; Koss, U.; Tork, T.: Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 701-715, 2004
- [10] Chakma, A.; Mehrotra, A. K.; Nielsen, B.: Comparison of chemical solvents for mitigating CO₂ emissions from coal-fired power plants, *Heat Recovery and CHP*, Vol. 15, No. 2, 231-240, 1995
- [11] Föllinger, O.: Regelungstechnik - Einführung in die Methoden und ihre Anwendung, 10. Auflage, Hüthig Verlag, Heidelberg, 2008
- [12] Freguia, S.: Modeling of CO₂ Removal from Flue Gases with Monoethanolamine, Master Thesis, University of Texas Austin, Chemical Engineering, 2002
- [13] Giesen, R.: Mathematische Modellierung des MDEA-Absorptionsprozesses, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Deutschland, 2004
- [14] Goedecke, R.: Fluidverfahrenstechnik - Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis, Band 2, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006

-
- [15] Green, D. W.; Perry, R. H.: Perry's chemical engineers' handbook, 8th Edition, McGraw-Hill, New York, 2008
- [16] Hilliard, M. D.: A Predictive Thermodynamic Modell for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas, Dissertation, University of Texas Austin, USA, 2008
- [17] International Energy Agency: Energy Technology Perspectives 2010 - Scenarios & Strategies to 2050, France, 2010
- [18] Jana, A. K.: Process Simulation And Control Using Aspen, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi, 2009
- [19] Jou, F. Y.; Mather, A. E.; Otto, F. D.: The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 73, 140–147, 1995
- [20] Kister, H. Z.: Distillation Design, McGraw-Hill, New York, 1992
- [21] Knudsen, J. N.; Jensen, J. N.; Vilhelmsen, P.; Biede, O.: First year operation experience with a 1 t/h CO₂ absorption pilot plant at Esbjerg coal-fired power plant, In: Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen, 16–20, September 2007
- [22] Kvamsdal, H. M.; Hetland, J.; Haugen, G.; Svendsen, H. S.; Major, F.; Kårstad, V.; Tjellander, G.: Maintaining a neutral water balance in a 450MW_e NGCC-CCS power system with post-combustion carbon dioxide capture aimed at offshore operation, International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(1), 613-622, 2010
- [23] Kvamsdal, H. M.; Jakobsen, J. P.; Hoff, K. A.: Dynamic modeling and simulation of a CO₂ absorber column for post-combustion CO₂ capture, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48(1), 135-144, 2009
- [24] Lawal, A.; Wang, M.; Stephenson, P.; Yeung, H.: Dynamic modeling of CO₂ absorption for post combustion capture in coal-fired power plants, Fuel, 2008
- [25] Lipták, B. G.: Instrument Engineers' Handbook: Process control and optimization, Volume 2, 4th Edition, CRC Press, 2006
- [26] Liu, Y.; Zhang, L.; Watanasiri, S.: Representing Vapor-Liquid Equilibrium for an Aqueous MEA-CO₂ System Using the Electrolyte Nonrandom-Two-Liquid Model, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 2080-2090, 1999
- [27] Lunze, J.: Regelungstechnik 1 - Systemtheoretische Grundlagen, Analyse und Entwurf einschleifiger Regelungen, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 2010
- [28] Lutz, H.; Wendt, W.: Taschenbuch der Regelungstechnik: mit Matlab und Simulink, 7. Auflage, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt am Main, 2007
- [29] Luyben, W. L.: Derivation of Transfer Functions for Highly Nonlinear Distillation Columns, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, No. 12, 1987

- [30] Luyben, W. L.: Distillation Design and Control Using Aspen Simulation, John Wiley & Sons, New York, 2006
- [31] Luyben, W. L.: Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control, Marcel Dekker Verlag, New York, 2002
- [32] Luyben, W. L.; Luyben, M. L.: Essentials of Process Control, McGraw-Hill, New York, 1997
- [33] Oexmann, J.; Hensel, C.; Kather, A.: Post-combustion CO₂-capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2(4), 539-552, 2008
- [34] Oexmann, J.; Kather, A.: Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents, International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(1), 36-43, 2010
- [35] Oexmann, J.; Kather, A.: Post-Combustion CO₂-Abtrennung in Kohlekraftwerken - Rauchgaswäschen mit chemischen Lösungsmitteln, In: VGB PowerTech 1/2, 92-103, 2009
- [36] Oexmann, J.; Kather, A.: Post-Combustion CO₂-Abtrennung in Kohlekraftwerken: Untersuchung eines Prozesses zur chemischen Absorption von CO₂ mit Kaliumkarbonat und Piperazin, 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 14.-15. Oktober 2008
- [37] Oexmann, J.; Kather, A.: Post-combustion CO₂ capture in coal-fired power plants: comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA, In: Energy Procedia, Volume 1, 799-806, 2009
- [38] Ooi, S. M. P.: Development and Demonstration of a New Non-Equilibrium Rate-Based Process Model for the Hot Potassium Carbonate Process, Dissertation, University of Adelaide, 2008
- [39] Pfennig, A.: Thermodynamik der Gemische, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 2004
- [40] Reddy, S.: Econamine FG PlusSM – Technology for Post-Combustion CO₂ Capture, Presented at: 11th Meeting of the International Post-Combustion CO₂ Capture Network May 20th-21th, Vienna, Austria, 2008
- [41] Robinson, P. J.; Luyben, W. L.: Integrated Gasification Combined Cycle Dynamic Model: H₂S Absorption/Stripping, Water-Gas Shift Reactors, and CO₂ Absorption/Stripping, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 4766–4781, 2010
- [42] Rolker, J.; Arlt, W.: Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption, Chemie Ingenieur Technik, 78, No. 4, 416-424, 2006
- [43] Schneider, R.; Sander, F.; Górak, A.: Dynamic simulation of industrial reactive absorption processes, Chemical Engineering and Processing, 42, 955-964, 2003
- [44] Strohrmann, G.: Automatisierung verfahrenstechnischer Prozesse - Eine Einführung für Techniker und Ingenieure, Oldenbourg Industrieverlag, München / Wien, 2002

-
- [45] Svrcek, W. Y.; Mahoney, D. P.; Young, B. R.: A Real-Time Approach to Process Control, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, 2006
- [46] Unbehauen, H.: Regelungstechnik I - Klassische Verfahren zur Analyse und Synthese linearer kontinuierlicher Regelsysteme, Fuzzy-Regelsysteme, 15. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden 2008
- [47] White, C. W.: ASPEN Plus Simulation of CO₂ Recovery Process, Final Report, DOE/NETL-2002/1182, 2002
- [48] Yu, C. C.: Autotuning of PID Controllers - A Relay Feedback Approach, 2nd Edition, Springer-Verlag, London, 2006
- [49] Yu, C. C.; Luyben, W. L.: Design of Multiloop SISO Controllers in Multivariable Processes, Ind. Eng. Chem. Process Des., Vol. 25, No. 2, 1986
- [50] Ziaii, S.; Rochelle, G.T.; Edgar, T.F.: Dynamic Modeling to Minimize Energy Use for CO₂ Capture in Power Plants by Aqueous Monoethanolamine, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 6105-6111, 2009