

Ludwig Stangel

Graz-Cycle mit Kohlevergasung

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

Studienrichtung: Energie- und Umwelttechnik im Maschinenbau

Institut für Thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik
Technische Universität Graz

Vorstand:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Franz HEITMEIR

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfgang SANZ
Institut für thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik

Graz, im April 2014

Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als angegebene Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit bisher weder im In- noch im Ausland einem Beurteiler oder einer Beurteilerin in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Graz, März 2014

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meines Studiums unterstützt haben. Besonderer Dank gebührt dabei meinen Eltern Marianne und Ludwig Stangel, die mir mein Studium ermöglicht und immer an mich glaubt haben.

Bei meiner Freundin Birgit Reich und meiner Schwester Birgit Stangel bedanke ich mich für deren Bereitschaft meine Diplomarbeit gegenzulesen.

Abschließend möchte ich mich noch bei meinem Betreuer Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfgang Sanz bedanken, der mir stets mit gutem Rat zur Seite stand und immer ein offenes Ohr für auftretende Fragen hatte.

Kurzfassung

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit der Simulation eines Kohlevergasungsprozesses in Kombination mit dem Graz-Cycle, wobei die Simulationssoftware IPSEpro verwendet worden ist. Der Graz-Cycle ist ein fossil befeuerter Oxyfuel-Kraftwerksprozess mit CO₂-Rückhaltung, welcher am Institut für Thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik der Technischen Universität Graz entwickelt wird.

Ziel der Arbeit ist es, die Kohlevergasung mit realistischen Anlagebedingungen zu simulieren, wobei die Wahl des Prozesses auf den häufig verwendeten Shell-Flugstromvergaser gefallen ist. Dabzu werden Prozessdaten einer Publikation der *Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development (ENEA)* verwendet und die Ergebnisse validiert. Ein wichtiger Punkt dabei ist die Berücksichtigung des Schwefelanteils der Kohle am Vergasungsprozess sowie die Abscheidung desselbigen aus dem entstehenden Synthesegas.

Weiters werden aktuelle Synthesegasbehandlungsverfahren sowie Verfahren zur CO₂-Abscheidung diskutiert, was zur Entwicklung von neuen, wie auch zu Änderungen an bestehenden Modulen der verwendeten Simulationssoftware IPSEpro geführt hat.

Abschließend werden die Simulationsergebnisse einer herkömmlichen CO₂-Abscheidungsvariante, in der das CO₂ vor der Verbrennung in der Gasturbinenbrennkammer abgeschieden wird, mit jenen des Graz-Cycles verglichen. Dabei zeigen sich die Vorteile des Graz-Cycles mit Sauerstoffverbrennung in dessen Effizienz sowie Emissionsfreiheit.

Abstract

The diploma thesis focuses on the simulation of a coal gasification process in combination with the Graz-Cycle by using the simulation software IPSEpro. The Graz-Cycle is a fossil fuel fired oxy-fuel power plant process with CO₂ sequestration developed at the Institute for Thermal Turbomachinery and Machine Dynamics at the Graz University of Technology.

The objective is to simulate a coal gasification process under realistic plant conditions. For this the often used Shell entrained flow gasification process was used. Process data of a publication from the *Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development (ENEA)* have been used to validate the results. An important point of this diploma thesis has been the consideration of the sulfur content on the gasification process as well as its sequestration out of the formed synthesis gas.

Furthermore, synthesis gas treating processes are discussed. As a result, some new models, as well as adoptions on existing models of the simulation software IPSEpro, have been developed.

Finally, the simulation results of a pre-combustion CO₂-capture process are compared to the results of the Graz-Cycle. The analysis of this comparison clearly shows the advantages of the Graz-Cycle with oxygen combustion concerning efficiency and emissions.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Nomenklatur..... | IX |
| 1. Einleitung..... | 1 |
| 1.1. Allgemeines..... | 1 |
| 1.2. Ziele..... | 1 |
| 1.3. Aufbau der Arbeit..... | 1 |
| 2. Energiesituation..... | 2 |
| 2.1. Kohle als Energieressource..... | 2 |
| 2.2. CO ₂ -Abtrennung und Speicherung (CCS)..... | 3 |
| 2.2.1. CO ₂ Abtrennung..... | 3 |
| 2.2.2. CO ₂ -Verdichtung und Transport..... | 5 |
| 2.2.3. CO ₂ Speicherung..... | 6 |
| 3. Kohle..... | 8 |
| 3.1. Bildung von Kohle..... | 8 |
| 3.2. Chemischer Aufbau..... | 9 |
| 3.3. Heizwert und Brennwert..... | 10 |
| 3.4. Asche- und Schlackeeigenschaften..... | 13 |
| 4. Thermo-chemische Umwandlung..... | 16 |
| 4.1. Begriffe..... | 16 |
| 4.2. Kohlevergasung..... | 18 |
| 4.2.1. Reaktionen..... | 18 |
| 4.2.2. Berechnung der Synthesegaszusammensetzung..... | 20 |
| 4.2.3. Druckeinfluss..... | 20 |
| 4.2.4. Temperatureinfluss..... | 22 |
| 4.2.5. Wirkungsgrade und Optimierungsparameter..... | 22 |

| | | |
|--------|--|----|
| 5. | Kohle-Vergaserbauarten | 24 |
| 5.1. | Vergasertypen | 24 |
| 5.1.1. | Festbettvergaser | 25 |
| 5.1.2. | Wirbelschichtvergaser | 25 |
| 5.1.3. | Flugstromvergaser | 25 |
| 5.2. | Kohlebeförderung | 28 |
| 5.2.1. | Trockene Beförderung mit Schleusen | 28 |
| 5.2.2. | Nassförderung als Kohle-Wasser-Paste..... | 30 |
| 6. | IGCC-Prozess..... | 31 |
| 6.1. | IGCC-Prozess ohne CO ₂ -Abscheidung | 31 |
| 6.2. | IGCC-Prozess mit CO ₂ -Abscheidung..... | 33 |
| 7. | Synthesegasbehandlung | 34 |
| 7.1. | Wasserwäscher..... | 34 |
| 7.2. | Absorptionsverfahren..... | 36 |
| 7.2.1. | Chemische Wäscher | 38 |
| 7.2.2. | Physikalische Wäscher | 40 |
| 7.2.3. | Physikalisch-chemische Wäscher..... | 43 |
| 7.3. | Adsorptionsverfahren..... | 44 |
| 7.3.1. | Molekularsiebe | 45 |
| 7.3.2. | Druckwechsel-Adsorption..... | 45 |
| 7.3.3. | Zinkoxid / Kupferoxid..... | 46 |
| 7.4. | Membranverfahren..... | 46 |
| 7.5. | Heißgasreinigung | 48 |
| 7.6. | CO-Shift..... | 48 |
| 7.7. | COS Hydrolyse | 48 |
| 7.8. | Claus-Prozess..... | 49 |

| | |
|--|-----|
| 7.8.1. Shell's SCOT-Prozess | 50 |
| 8. Stoffdatenvergleich | 51 |
| 9. Simulationsmodule..... | 52 |
| 9.1. Vergasungsreaktor - Gibbs-Modul | 52 |
| 9.2. Shift-Reaktoren..... | 54 |
| 9.3. Synthesegasreinigung MDEA..... | 58 |
| 9.4. Synthesegasreinigung Selexol | 59 |
| 9.5. Sauerwasser-Stripper | 60 |
| 10. IGCC ohne CO ₂ -Abscheidung | 61 |
| 10.1. Prozessbeschreibung | 61 |
| 10.2. Ausführung und Validierung | 64 |
| 10.2.1. Vergasungsprodukte..... | 66 |
| 10.2.2. Vergasungsprodukte | 69 |
| 10.2.3. Synthesegasbehandlung..... | 71 |
| 10.2.4. Schaltung des Abhitzedampferzeugers..... | 75 |
| 10.3. IGCC_S+ | 80 |
| 11. IGCC mit CO ₂ -Abscheidung | 83 |
| 11.1. Prozessbeschreibung..... | 83 |
| 11.2. Ausführung und Validierung | 85 |
| 11.2.1. Vergasungsprodukte..... | 87 |
| 11.2.2. Vergasungsprodukte | 87 |
| 11.2.3. Synthesegasbehandlung..... | 88 |
| 11.2.4. Schaltung des Abhitzedampferzeugers..... | 94 |
| 11.3. IGCCpre_S+ | 98 |
| 12. Graz-Cycle mit Kohlevergasung..... | 101 |
| 12.1. Prozessbeschreibung..... | 101 |

| | |
|--|-----|
| 12.2. Ausführung und Ergebnisse..... | 103 |
| 12.2.1. Vergasungsprodukte..... | 105 |
| 12.2.2. Vergasungsprodukte | 106 |
| 12.3. Vergleich von IGCC_GC mit IGCCpre_S+ | 111 |
| 13. Zusammenfassung..... | 114 |
| Abbildungsverzeichnis | 116 |
| Tabellenverzeichnis..... | 118 |
| Literaturverzeichnis..... | 121 |
| Anhang A | 124 |

Nomenklatur

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|--|
| AGR | Acid Gas Removal |
| ASU | Air Separation Unit |
| bzw. | beziehungsweise |
| ca. | cirka |
| CCS | Carbon Capture and Storage |
| CGE | Cold Gas Efficiency |
| d.h. | das heißt |
| el. | elektrisch |
| Glg. | Gleichung |
| IGCC | Integrated Gasification Combined Cycle |
| K | Kelvin |
| k.A. | keine Angabe |
| max. | Maximum |
| min. | Minimum |
| mech. | mechanisch |
| ppm | parts per million |
| spez. | spezifisch |
| u.a. | unter anderem |
| z.B. | zum Beispiel |
| °C | Grad Celcius |

Formelzeichen

| Bezeichnung | Größe | Einheit |
|-------------|---|------------------------|
| c_p | spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck | [kJ/kgK] |
| H_o | Brennwert, früher auch als „oberer“ Heizwert bezeichnet | [kJ/kg] oder [kJ/kmol] |
| H_u | Heizwert, auch als „unterer“ Heizwert bezeichnet | [kJ/kg] oder [kJ/kmol] |
| m | Masse | [kg] |
| p | Druck | [bar] |
| t | Temperatur | [°C] |
| T | Temperatur | [K] |
| w | Wassergehalt | [mass%] |
| λ | Luftüberschusszahl oder Luftzahl | - |
| η | Wirkungsgrad | [%] |

Chemische Kurzzeichen

| Zeichen | Bedeutung |
|--------------------------------|-------------------------|
| Al_2O_3 | Aluminiumoxid |
| Ar | Argon |
| C | Elementarer Kohlenstoff |
| CO | Kohlenstoffmonoxid |
| CO ₂ | Kohlenstoffdioxid |
| COS | Kohlenstoffoxidsulfid |
| CaO | Calciumoxid |
| CH ₄ | Methan |
| C ₃ H ₈ | Propan |
| Fe ₂ O ₃ | Eisentrioxid |
| H | Elementarer Wasserstoff |
| H ₂ | Molekularer Wasserstoff |
| HCl | Chlorwasserstoff |
| HCN | Cyanwasserstoff |
| H ₂ O | Wasser |
| H ₂ S | Schwefelwasserstoff |
| K ₂ O | Kaliumoxid |
| MgO | Magnesiumoxid |
| N | Elementarer Stickstoff |
| N ₂ | Molekularer Stickstoff |
| Na ₂ O | Natriumoxid |
| NH ₃ | Ammoniak |
| NO _x | Stickoxide |
| O | Elementarer Sauerstoff |

| | |
|----------|------------------------|
| O_2 | Molekularer Sauerstoff |
| S | Elementarer Schwefel |
| SO_2 | Schwefeldioxid |
| SO_3 | Schwefeltrioxid |
| SiO_2 | Siliziumdioxid |
| TiO_2 | Titanoxid |
| P_2O_5 | Diphosphorpentoxid |

Indexverzeichnis

| | |
|--------|-----------------------------|
| ch | chemisch |
| el | elektrisch |
| gem | Gemisch |
| gen | Generator |
| is_C | isentrop Verdichter |
| is_T | isentrop Turbine |
| is_HDT | isentrop Hochdruckturbine |
| is_NDT | isentrop Niederdruckturbine |
| krit | kritisch |
| m | mechanisch |
| tr | Transformator |
| ph | physikalisch |
| th | thermisch |

1. Einleitung

1.1. Allgemeines

Das Institut für Thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik der TU Graz beschäftigt sich seit 1995 mit der Entwicklung eines fossil befeuerten Oxy-fuel Kraftwerkprozesses mit CO₂-Rückhaltung, dem sogenannten Graz-Cycle. Der S-Graz-Cycle, welcher Methan als Brennstoff verwendet, zeigte bereits äußerst gute Ergebnisse im Vergleich zu alternativen Kraftwerksprozessen.

1.2. Ziele

Ziel dieser Arbeit ist es, den bestehenden Kraftwerksprozess Graz-Cycle mit einer Kohlevergasung zu kombinieren. Dabei sollen dessen Vorteile im Vergleich zu herkömmlichen CO₂-Abtrennverfahren aus dem Synthesegas erarbeitet werden.

Auf Basis bereits bestehender Berechnungen der Kohlevergasung soll eine möglichst realistische Simulation des Vergasungsprozesses sowie der gesamten Anlage durchgeführt werden. Dies beinhaltet die Berücksichtigung des Schwefelanteils in der Kohle sowie dessen Abscheidung aus dem Synthesegas.

1.3. Aufbau der Arbeit

Zu Beginn der Arbeit wird kurz auf die aktuelle Bedeutung von Kohle zur Energiebereitstellung sowie dessen emissionsfreier Nutzung eingegangen. Anschließend wird die Energiegewinnung aus dem Brennstoff Kohle behandelt, wobei das Hauptaugenmerk auf den Vergasungsprozess gelegt wird. In einem etwas umfassenderen Abschnitt werden Verfahren zur Synthesegasreinigung beschrieben, wobei näher auf die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid und Schwefel eingegangen wird.

Der Hauptteil dieser Diplomarbeit behandelt die Simulation des Kohlevergasungsprozesses in Kombi-Kraftwerken. Dabei wird die simulierte Kohlevergasung eines Shell-Flugstromvergasers mit einer publizierten Referenzarbeit validiert.

Anschließend werden drei verschiedene Kraftwerksvarianten simuliert wobei alle mit dem identischen Kohlevergaser betrieben werden. Die drei Varianten unterscheiden sich in deren Handhabung des CO₂ im Vergasungsproduktgas. Zuerst wird ein Standardvergaskraftwerk ohne CO₂-Abtrennung simuliert und validiert. Darauf folgend wird ein ähnliches Kraftwerk jedoch mit der CO₂-Abtrennung vor der Verbrennung untersucht. Diese Ergebnisse werden schließlich mit der CO₂-Abtrennungsvariante des Oxy-fuel Graz-Cycles verglichen und diskutiert.

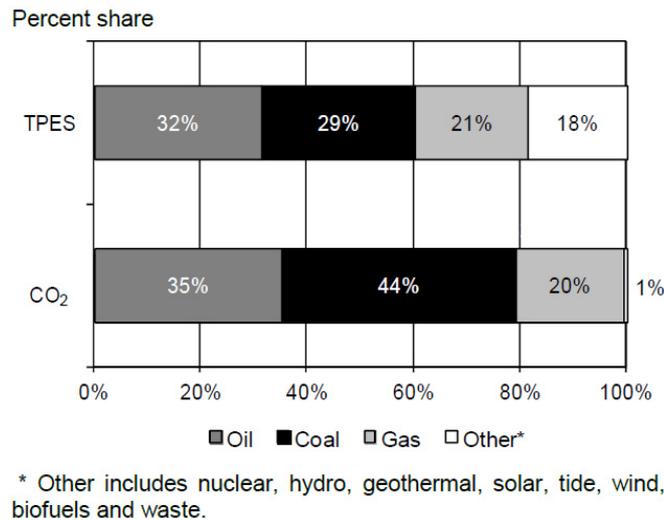
2. Energiesituation

Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über den Anteil der Kohle am weltweiten Energiemarkt zeigen. Weiters werden Verfahren besprochen, mit denen eine Reduzierung bzw. Vermeidung der mit Kohle unweigerlich verbundenen CO₂-Emissionen möglich ist.

2.1. Kohle als Energieressource

Die Bevölkerungszunahme und deren Einkommenszunahme sind momentan die ausschlaggebendsten Gründe für einen weltweit steigenden Energiebedarf. Aktuelle Prognosen von BP [1] weisen auf einen Anstieg des globalen Primärenergiebedarfs von 41% zwischen den Jahren 2012 und 2035 hin. Auf globaler Ebene betrachtet, verbleibt Kohle als die größte Energiequelle bis zum Jahr 2035. Dabei wird ein jährlicher Anstieg des Kohleverbrauchs von 1,1% zwischen den Jahren 2012 und 2035 erwartet. Den wesentlichsten Beitrag am Kohlewachstum leisten China und Indien mit 87%. Im Jahr 2035 wird China mit 51% der größte globale Kohleverbraucher sein und Indien, mit einem Anteil von 13%, die USA im Jahr 2024 vom zweiten Platz verdrängen [1].

Eine Statistik der IEA (*International Energy Agency*) [2] aus dem Jahr 2013 zeigt, dass Kohle im Jahr 2011 einen Anteil von 29% an der Gesamtbereitstellung der Primärenergie (*total primary energy supply - TPES*) hatte, und trotzdem für 44% der globalen CO₂-Emissionen pro abgegebener Energieeinheit verantwortlich war. Dies begründet sich auf den hohen Kohlenstoffanteil der Kohle. Verglichen mit Gas ist Kohle im Durchschnitt annähernd doppelt so emissionsintensiv (siehe Abbildung 2-1) [2].



**Abbildung 2-1: TPES und CO₂-Emissionen 2011
(Anteile der Brennstoffe in %) [2]**

Diese hohen CO₂-Emissionen können durch effizientere Kraftwerke verringert, sowie durch die CCS-Technologie (*carbon capture and storage*) nahezu gänzlich vermieden werden.

2.2. CO₂-Abtrennung und Speicherung (CCS)

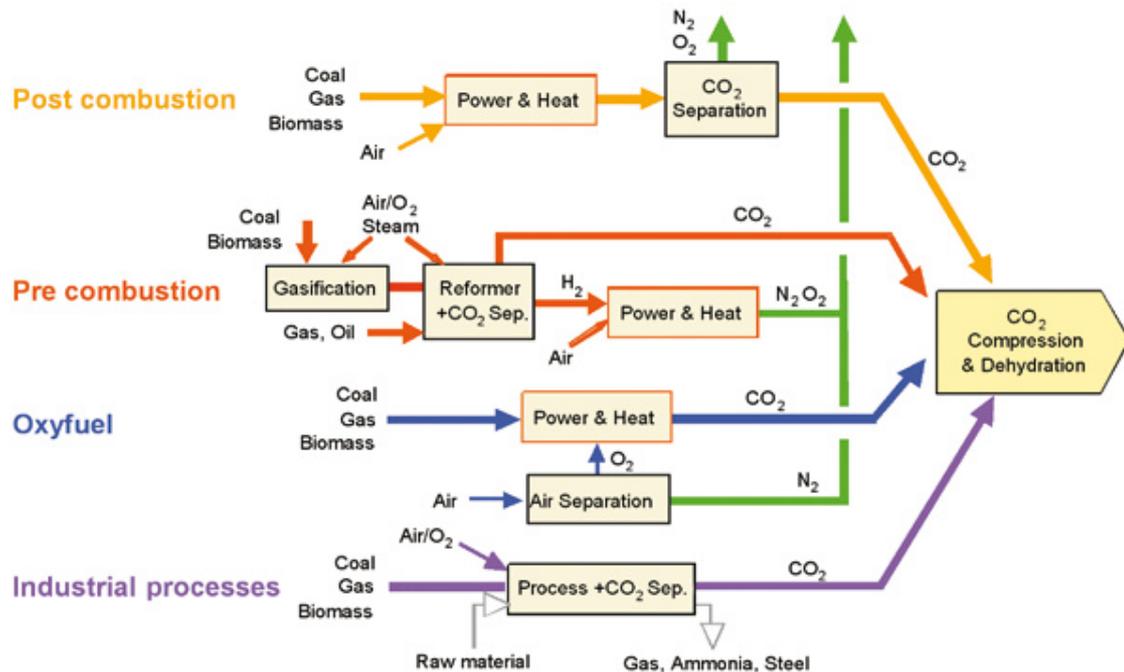
CCS (*carbon capture and storage*) beinhaltet die Zusammenführung folgender Prozesse zu einem einheitlichen Konzept [3]:

- Die Abtrennung von CO₂ aus einem Gasgemisch (z.B. das Rauchgas eines Kraftwerks oder das Abtrennen von CO₂ aus einem CO₂-reichen Erdgasstrom)
- Die Verdichtung dieses CO₂ zu einem flüssigkeitsähnlichen Zustand
- Der Transport des CO₂ zu einem geeigneten Speicherstandort
- Die Injektion des CO₂ in geologische Formationen, in denen es natürlich oder technisch eingeschlossen und wenn nötig überwacht wird

2.2.1. CO₂ Abtrennung

Es gibt vier Grundsysteme, um CO₂ bei der Verwendung von fossilen Brennstoffen und/oder Biomasse abzutrennen (siehe Abbildung 2-2) [4]:

- Die Abtrennung aus Industriezugsströmen
- *Post-combustion* Abtrennung
- *Pre-combustion* Abtrennung
- *Oxy-fuel-combustion* Abtrennung

Abbildung 2-2: CO₂-Abtrennsysteme [4]

Abtrennung aus Industrieerzeugnissen

Unter solchen Prozessströmen versteht man beispielsweise die Reinigung von Erdgas, sowie die Erzeugung von wasserstoffhaltigen Synthesegasen zur Herstellung von Ammoniak, Alkoholen oder synthetischen Flüssigbrennstoffen. Viele der CO₂-Abscheidetechniken, welche für diese Prozesse entwickelt wurden, ähneln jenen, die auch in der *pre-combustion* Abtrennung verwendet werden. Der Großteil des abgetrennten CO₂ wird bislang jedoch an die Umgebung abgegeben, da kein weiterer Bedarf bzw. Anreiz zur Speicherung besteht [4].

Post-combustion Abtrennung

Darunter wird die CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas bei Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Biomasse mit Luft verstanden. Bevor das Rauchgas an die Umgebung abgegeben werden kann, wird es in speziellen Anlagen, wobei meist chemische Lösungsmittel zum Einsatz kommen, vom CO₂ befreit. Das CO₂ kann anschließend verdichtet und gespeichert werden [4].

Oxy-fuel-combustion Abtrennung

Bei der *oxy-fuel-combustion* wird der Brennstoff mit nahezu reinem Sauerstoff verbrannt. Das dabei entstehende Rauchgas besteht zum Großteil aus CO₂ und Wasserdampf. Durch Kühlung und Verdichtung des Rauchgases kondensiert der Wasserdampf und kann somit abgeschieden werden. Im Rauchgas enthaltene nicht kondensierte Gase, wie zum Beispiel Stickstoff, können

zusätzliche Abtrennverfahren erfordern, ehe das verbleibende CO₂ zur Speicherung befördert werden kann. Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff entstehen sehr hohe Verbrennungstemperaturen, welche aber durch Rezirkulation von CO₂/H₂O-reichem Rauchgas in die Brennkammer reduziert werden können. Der benötigte Sauerstoff wird üblicherweise in einer Luftzerlegungsanlage erzeugt [4].

Pre-combustion Abtrennung

Bei der *pre-combustion* Abtrennung reagiert der Brennstoff unterstöchiometrisch mit Sauerstoff oder Luft und/oder Dampf. Dabei wird ein Synthesegas erzeugt, das zum Großteil aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) besteht. In einem katalytischen Reaktor, genannt Shift-Reaktor (siehe Kapitel 7.6), reagiert das Kohlenstoffmonoxid unter Zugabe von Dampf zu CO₂, wodurch mehr Wasserstoff entsteht. Das CO₂ wird anschließend üblicherweise durch einen chemischen oder physikalischen Absorptionsprozess (siehe Kapitel 7.2) abgeschieden, wodurch ein wasserstoffreicher Brennstoff entsteht, welcher in verschiedensten Anwendungen wie Kessel, Öfen, Gasturbinen, Motoren und Brennstoffzellen verwendet werden kann [4].

2.2.2. CO₂-Verdichtung und Transport

CO₂ kann in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand transportiert werden. Kommerziell wird heutzutage CO₂ in Tanks, Pipelines oder Schiffen in flüssigem oder gasförmigem Zustand transportiert [4].

Bei Umgebungstemperaturen und Umgebungsdrücken ist CO₂ gasförmig mit einer Dichte höher als jene von Luft. Um das CO₂ in einer Pipeline effizient transportieren zu können, muss es auf einen flüssigen Zustand verdichtet und gekühlt werden. Der Transport bei geringen Dichten (in gasförmigem Zustand) ist aufgrund des großen Volumens, das bewegt werden muß, ineffizient. Beim Transport in flüssiger Form in Pipelines variiert die Dichte zwischen 800 kg/m³ und 1000 kg/m³. Aufgrund der typischerweise langen Pipelines kann man diese als annähernd isothermes System betrachten, wobei das CO₂ dabei die Temperatur der Umgebung der Pipeline annimmt. In nördlicheren Regionen liegt die Umgebungstemperatur im Winter bei einigen Graden unter Null und steigt bis zu 6-8°C im Sommer. In wärmeren Gegenden kann sie bis auf 20°C steigen. Bei diesen Temperaturen verflüssigt sich CO₂ bei Drücken zwischen 30 und 50 bar. In hügeligen Gegenden kann der Druck von CO₂ unter 30 bzw. 50 bar sinken, wodurch sich eine 2-Phasenströmung (flüssig und gasförmig) ausbilden kann. Will man die unerwünschte 2-Phasenströmung vermeiden, kann das CO₂ über den kritischen Druck, welcher bei 73,8 bar liegt, verdichtet werden, wodurch keine 2-Phasenströmung mehr möglich ist (siehe Abbildung 2-3). Um einen flüssigen Zustand des CO₂ in einer Pipeline zu gewährleisten, wird ein Mindestdruck von 86 bar bei einer Temperatur von 4°C empfohlen [5].

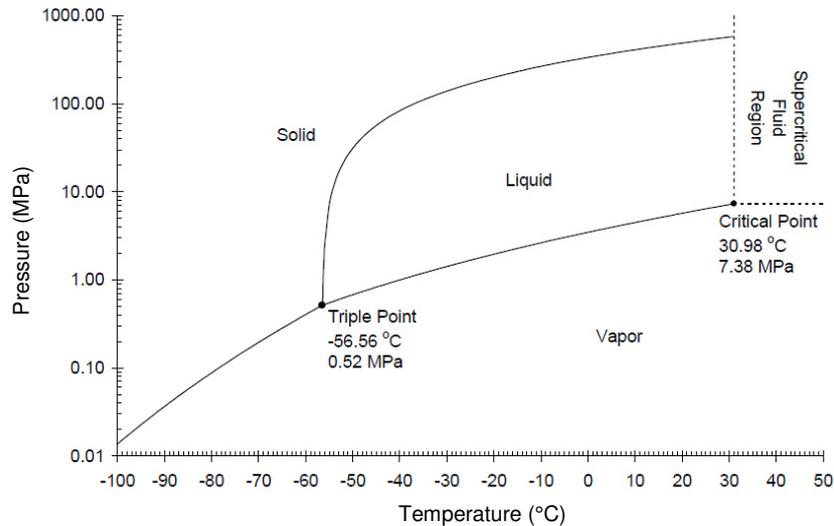


Abbildung 2-3: Phasendiagramm von CO₂ mit Sublimations-, Schmelz- und Siedekurven sowie Tripelpunkt und kritischem Punkt [5]

2.2.3. CO₂ Speicherung

Die geologische Speicherung bedeutet einerseits die Injektion von CO₂ in geeignete geologische Formationen, welche typischerweise in Tiefen von ein bis drei Kilometern unter der Erde zu finden sind, als auch die Überwachung des injizierten CO₂. Solche brauchbare geologische Formationen sind (siehe Abbildung 2-4) [3]:

1. saline Aquifere
2. Kohleflöze, welche nicht abgebaut werden können und wo durch eine CO₂-Injektion eine erhöhte Kohlebettmethanerausbeute erreicht werden kann (*enhanced coal-bed methane recovery* ECBM)
3. Erdölfelder, bei denen durch Injektion von CO₂ eine erhöhte Erdölausbeute erreicht werden kann (*enhanced oil recovery* EOR)
4. erschöpfte Erdöl und Erdgasfelder

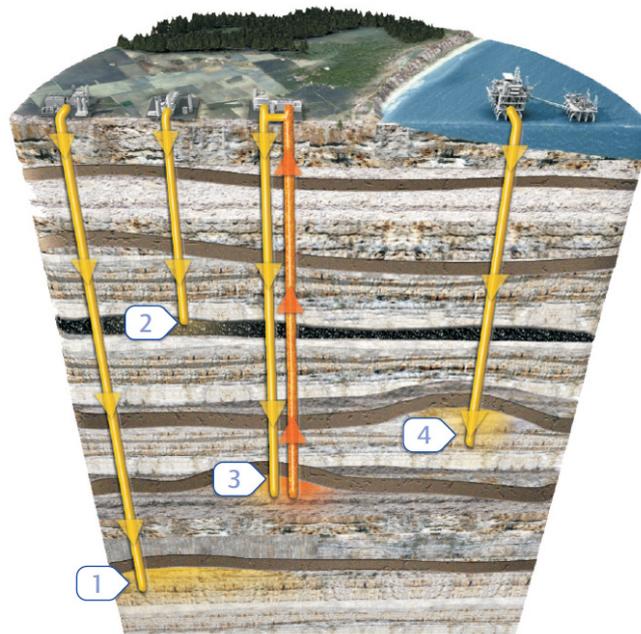


Abbildung 2-4: Geologische CO₂-Speicher [3]

Die physikalischen wie auch die technisch-konstruktiven Erfordernisse der geologischen Speicherung sind mittlerweile relativ gut untersucht und im Labor wie auch in Pilotprojekten oder analogen Prozessen erprobt worden. Die Erfahrungen daraus haben gezeigt, dass nicht nur die CO₂-Speicherung sicher unternommen werden kann, sofern eine ordnungsgemäße Standortwahl, Planung und Ausführung gewährleistet wird, sondern, dass sich auch jedes Speicherreservoir voneinander unterscheidet und somit speziell behandelt und charakterisiert werden muss [3].

3. Kohle

Ein wesentlicher Faktor zur effizienten Energieumwandlung aus den verschiedensten Kohlearten ist das Wissen über dessen chemischer Zusammensetzung sowie dessen enthaltener nutzbarer Energiemenge. Dabei spielt die in der Kohle enthaltene Asche eine wesentliche Rolle. Diese Aspekte werden im folgenden Kapitel behandelt.

3.1. Bildung von Kohle

Alle Kohlearten bildeten sich ursprünglich aus Biomasse. Diese Biomasse verwandelte sich in Torf. Wurde dieser Torf durch genügend Deckmaterial verschlossen, entstand über Millionen von Jahren durch Druck und erhöhter Temperatur Braunkohle oder Lignit. Letzteres verwandelte sich anschließend in subbituminöse Kohle, dann in bituminöse Kohle (Steinkohle) und schließlich in Anthrazit. Der Begriff Lignit (*lignite*) wird oft in den USA verwendet und ist ein Synonym für Braunkohle. Der Begriff Braunkohle (*brown coal*) hingegen wird in Europa und Australien verwendet [6].

Abbildung 3-1: zeigt die Einteilung von Kohle nach dem Kohlenstoff-/Energiegehalt und dem Feuchtigkeitsgehalt. Die Darstellung zeigt neben den weltweiten Reserven auch die jeweiligen Verwendungsbereiche der Kohle.

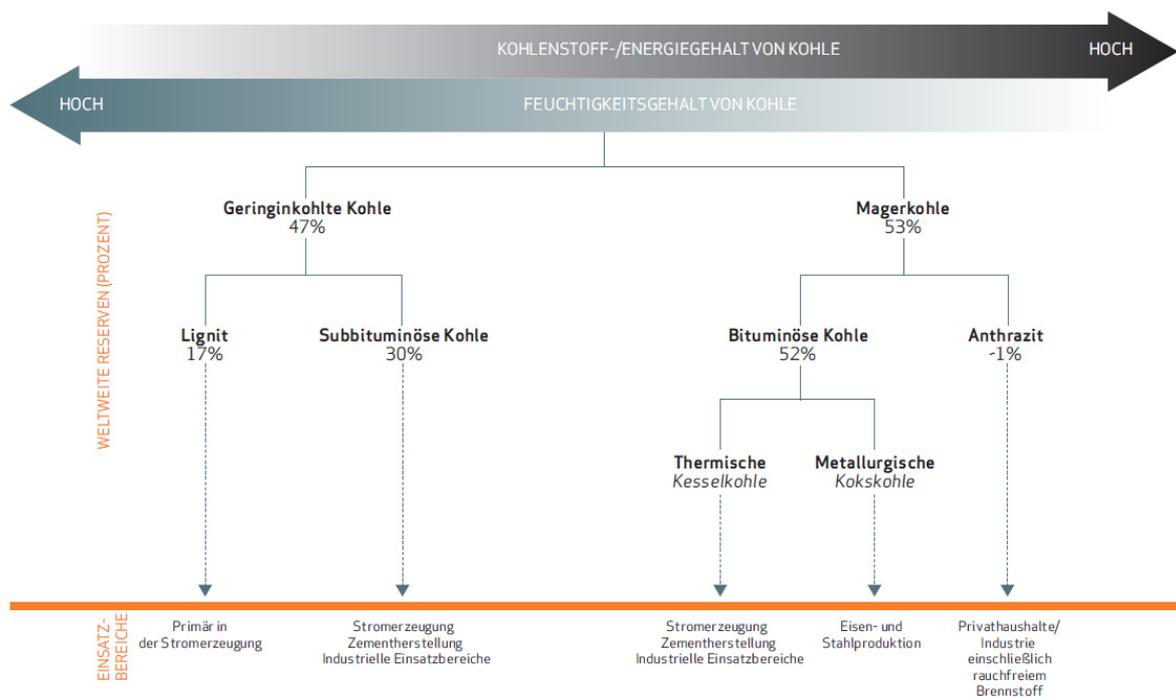


Abbildung 3-1: Kohlearten und Einsatzbereiche [7]

3.2. Chemischer Aufbau

Der chemische und kristalline Aufbau von festen Brennstoffen wie auch der Kohle ist äußerst vielseitig und nicht einfach beschreibbar. Die beste Aussage über das Gebrauchsverhalten von Kohle erhält man durch Kenntnisse ihres Gehalts an verschiedenen Bestandteilen [8]:

- Feuchtigkeit
- flüchtige Bestandteile
- „fixer“ Kohlenstoff
- Asche

Durch die Immediatanalyse (Kurzanalyse) werden dieser Bestandteile ermittelt. Dieses Verfahren ist unter anderem in DIN 51718 bis DIN 51720 beschrieben. Im Wesentlichen umfasst dieses Verfahren folgende Analyseschritte [8]:

- Trocknen
- Erhitzen unter Luftabschluss
- Veraschen

Durch das Trocknen wird der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle festgestellt. Im Verkokungsprozess entweichen durch Erhitzung und unter Luftabschluss die flüchtigen Bestandteile (verschiedene leichtsiedende Kohlenwasserstoffe) der Kohle. Übrig bleibt als Festanteil der Koks, d.h. die Summe von festem (fixem) Kohlenstoff und Asche. Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen ist für den Ablauf der Verbrennung sehr bedeutend. Die flüchtigen Bestandteile werden zuerst aus der Kohle ausgetrieben und gezündet, bevor der Feststoff verbrennt [8].

Als Grundlage der Verbrennungsrechnung dient die Elementaranalyse (z.B. DIN 51721 bis DIN 51727) [8]. Hier sind die Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel entscheidend.

In Abbildung 3-2 sind die Ergebnisse der Immediatanalyse (*proximate analysis*) und Elementaranalyse (*ultimate analysis*) von verschiedenen Kohlearten dargestellt.

| Coal | | | Proximate analysis, % mass ar | | | | Ultimate analysis, % mass on maf coal | | | | | LHV |
|-----------|--------------|----------------|-------------------------------|-----------------|-------|------|---------------------------------------|-----|------|-----|-----|----------------|
| Country | Region | Rank | Fixed carbon | Volatile matter | Water | Ash | C | H | O | N | S | maf coal MJ/kg |
| Germany | Rhein | Brown coal | 17.3 | 20.0 | 60.0 | 2.7 | 67.5 | 5.0 | 26.5 | 0.5 | 0.5 | 26.2 |
| USA | North Dakota | Lignite | 27.8 | 24.9 | 36.9 | 10.4 | 71.0 | 4.3 | 23.2 | 1.1 | 0.4 | 26.7 |
| USA | Montana | Sub-bituminous | 43.6 | 34.7 | 10.5 | 11.2 | 76.4 | 5.6 | 14.9 | 1.7 | 1.4 | 31.8 |
| USA | Illinois | Bituminous | 39.3 | 37.0 | 13.0 | 10.7 | 78.4 | 5.4 | 9.9 | 1.4 | 4.9 | 33.7 |
| Poland | Typical | Bituminous | 54.9 | 35.6 | 5.3 | 4.2 | 82.8 | 5.1 | 10.1 | 1.4 | 0.6 | 36.1 |
| S. Africa | Typical | Bituminous | 51.3 | 32.7 | 2.2 | 13.8 | 83.8 | 4.8 | 8.4 | 2.0 | 1.0 | 34.0 |
| China | Datung | Bituminous | 50.9 | 28.1 | 11.9 | 9.1 | 84.4 | 4.4 | 9.5 | 0.9 | 0.8 | 33.4 |
| India | Typical | Bituminous | 30.0 | 23.0 | 7.0 | 40.0 | 75.5 | 6.4 | 15.2 | 1.5 | 1.4 | 32.1 |
| Australia | Typical | Bituminous | 44.9 | 41.1 | 4.5 | 9.5 | 81.3 | 5.8 | 10.0 | 2.0 | 0.9 | 33.8 |
| Germany | Ruhr | Anthracite | 81.8 | 7.7 | 4.5 | 6.0 | 91.8 | 3.6 | 2.5 | 1.4 | 0.7 | 36.2 |

ar, as received; maf, moisture-and-ash-free.

Abbildung 3-2: Immediat- und Elementaranalyse verschiedener Kohlearten [6]

Diese Analyseverfahren werden von verschiedensten Normungsinstituten (z.B. ASTM, ISO, DIN, BS, usw.) verwendet und können je nach Norm voneinander abweichen. Abweichungen können beispielsweise in der Temperatur zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile liegen. Somit ist es wichtig, zu den jeweiligen Daten auch die verwendete Normung bekanntzugeben [6].

Aus den Ergebnissen der Immediat- und Elementaranalyse kann der Heizwert bzw. Brennwert errechnet werden (siehe Kapitel 3.3).

Hierbei ist darauf zu achten, auf welche Zustände sich die Wertangaben beziehen. Nachfolgend sind diese zusammengefasst und aus dem Englischen übersetzt.

| | |
|------------------------------------|---|
| <i>as-received (ar)</i> | Kohle beinhaltet Feuchtigkeit und Asche |
| <i>moisture-and-ash-free (maf)</i> | Kohle ohne Feuchtigkeit und Asche |
| <i>moisture-free (mf)</i> | Kohle ohne Feuchtigkeit |
| <i>ash-free (af)</i> | Kohle ohne Asche |

3.3. Heizwert und Brennwert

In der englischsprachigen Literatur wird der Heizwert meist als *lower heating value* bezeichnet und mit LHV abgekürzt, der Brennwert hingegen oft als *higher heating value* und mit HHV abgekürzt.

Definition Heizwert

„Unter dem Heizwert (engl. *net calorific value*, q_{net}) wird die Wärmemenge verstanden, die bei der vollständigen Oxidation eines Brennstoffs ohne Berücksichtigung der Kondensationswärme (Verdampfungswärme) des im Abgas befindlichen Wasserdampfes freigesetzt wird. Gemäß der entsprechenden Prüfnorm CEN/TS 14 918 /9-41/ ist der Heizwert konkret definiert als der absolute Wert für die in Joule angegebene spezifische Verbrennungswärme, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit des Biobrennstoffes in Sauerstoff bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck unter Bedingungen verbrannt wird, unter denen das gesamte Wasser in den Reaktionsprodukten in dampfförmigem Zustand vorliegt (hypothetisch unter einem Druck von 0,1 MPa). Würde man die Verdampfungswärme des Wasserdampfes durch Kondensation gewinnen, wäre die abgegebene Wärmemenge etwas höher. Deshalb wurde der Heizwert früher auch als "unterer" Heizwert (H_u) bezeichnet“ [9].

Definition Brennwert.

„Im Unterschied zum Heizwert ist der Brennwert H_o (engl. *gross calorific value*, q_{gr}) als die bei der vollständigen Oxidation eines Brennstoffs freigesetzte Wärmemenge definiert, die verfügbar wird, wenn auch die Kondensationswärme des bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampfes nutzbar gemacht wird. Dazu müssen die Abgase abgekühlt werden, damit der Wasserdampf kondensieren kann. Als Bezugstemperatur gilt hierfür gemäß der europäischen Bestimmungsnorm CEN/TS 14 918 /9-41/ ein Wert von 25°C. Verglichen mit dem Heizwert erhöht sich die Wärmeausbeute unter diesen Bedingungen entsprechend. Daher wurde der Brennwert früher auch als "oberer" Heizwert (H_o) bezeichnet“ [9].

Die experimentelle Bestimmung des Brennwertes erfolgt durch ein kalorimetrisches Verfahren. In einem sogenannten *Bombenkalorimeter* wird eine Brennstoffprobe unter genormten Bedingungen verbrannt und somit die bei der Verbrennung freigesetzte Wärme ermittelt [9].

Den Unterschied zwischen Heizwert und Brennwert stellt der bei der thermo-chemischen Umwandlung entstehende Wasserdampf dar. Dieser Wasserdampf entsteht einerseits bei der chemischen Reaktion des im Brennstoff gebundenen Wasserstoffs mit dem Sauerstoff und andererseits durch die Verdampfung des im Festbrennstoff freien und gebundenen Wassers [9].

Die maßgebende Größe zur Beurteilung der Energiemenge ist der Heizwert. Zur Bestimmung des Heizwertes aus dem Brennwert müssen der Wasserstoffgehalt in der Trockensubstanz sowie der freie und gebundene Wassergehalt berücksichtigt werden. Die Kondensationswärmemenge beträgt für jeden Prozentpunkt an Wasserstoffgehalt in der Trockensubstanz 218,3 J bezogen auf 1 g Brennstoff (bei 25°C). Für jeden Prozentpunkt von freiem und gebundenem Wasser beträgt die Kondensationswärme 24,43 J pro 1 g Brennstoff. Die Abweichung zwischen Brennwert und Heizwert kann somit mit diesen spezifischen Werten berechnet werden [9].

Ist es nicht möglich, den Brennwert experimentell zu ermitteln, kann der Heizwert näherungsweise aus der Elementarzusammensetzung ermittelt werden. Hier wird häufig die Näherungsgleichung nach Boie (3.1) verwendet, welche für Biomasse meist relativ genaue Werte liefert [9].

Die Heizwertberechnung nach Gleichung (3.1) gilt für biogene Festbrennstoffe in wasserfreiem Zustand ($H_{u(wf)}$). Der Heizwert wird in MJ/kg angegeben und errechnet sich demnach aus den Elementgehalten von Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H), den Hauptnährstoffen Schwefel (S) und Stickstoff (N) sowie dem Gehalt an Sauerstoff (O) in % Trockenmasse (TM). Bei Verwendung dieser Gleichung (3.1) ist mit einem mittleren Fehler von 4% zu rechnen [9].

$$H_{u(wf)} = 34,8 C + 93,9 H + 10,5 S + 6,3 N - 10,8 O \quad (3.1)$$

Der Wassergehalt von biogenen Festbrennstoffen beeinflusst den Heizwert wesentlich stärker als die Art der Biomasse. Dies ist auch der Grund, weswegen Heizwerte unterschiedlicher Brennstoffarten stets für absolut trockene Biomasse verglichen werden. Gelegentlich wird auch der wasser- und aschefreie Wert (waf) angegeben [9].

Um den eigentlichen Energieinhalt eines Biobrennstoffs ermitteln zu können, muss der tatsächliche Heizwert für den jeweiligen Wassergehalt im Anlieferungszustand errechnet werden. Dieser Heizwert kann mittels Gleichung (3.2) berechnet werden. H_u ist dabei der Heizwert der Biomasse (in MJ/kg) bei einem Wassergehalt w (in %). $H_{u(wf)}$ ist wie vorhin beschrieben der Heizwert der Trockenmasse im „wasserfreien“ Zustand. Die Konstante 2,443 resultiert aus der Verdampfungswärme des Wassers in MJ/kg, welche auf 25°C bezogen wird [9].

$$H_u = \frac{H_{u(wf)}(100 - w) - 2,443 w}{100} \quad (3.2)$$

Neben der Gleichung (3.1) nach Boie gibt es noch zahlreiche Näherungsgleichungen zur Berechnung von Heizwert und Brennwert mit unterschiedlicher Genauigkeit. Higman et al. [6] verweisen in ihrer Arbeit auf die Verwendung der Gleichung (3.3) nach Dulong:

$$HHV = 33,86 C + 144,4 * \left(H - \frac{O}{8} \right) + 9,428 S \quad (3.3)$$

HHV Brennwert [MJ/kg] wasser- und aschefrei
C, H, O, S Massenanteile der Komponenten aus der Elementaranalyse

Weiters verweisen Higman et al. [6] auf die Näherungsgleichung von Channiwala und Parikh (3.4):

$$HHV = 34,91 C + 117,83 H - 10,34 O - 1,51 N + 10,05 S - 2,11 \text{ Asche} \quad (3.4)$$

| | |
|----------------------|--|
| HHV | Brennwert [MJ/kg] wasserfrei |
| C, H, O, N, S, Asche | Massenanteile der Komponenten aus der Elementaranalyse |

Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität von Kohle kann aus den gewichteten Wärmekapazitäten der Inhaltsstoffe Trockensubstanz und Wasser nach Gleichung (3.5) errechnet werden. Der ebenfalls in Kohleporen enthaltene Luftmassenanteil ist dabei vernachlässigbar [10].

$$c_p = x_W * c_{p,W} + x_{TS} * c_{p,TS} \quad (3.5)$$

| | |
|------------|---|
| x_W | Massenanteil Wasser [%] |
| x_{TS} | Massenanteil Trockensubstanz [%] |
| $c_{p,W}$ | spezifische Wärmekapazität von Wasser [kJ/kgK] |
| $c_{p,TS}$ | spezifische Wärmekapazität der Trockensubstanz [kJ/kgK] |
| c_p | spezifische Wärmekapazität der Kohle [kJ/kgK] |

Die Wärmekapazität der Kohle ist vor allem vom Wassergehalt abhängig. Wasser hat mit 4,2 kJ/kgK im Vergleich zur festen Matrix mit Werten kleiner 1 kJ/kgK einen relativ hohen c_p -Wert [10].

3.4. Asche- und Schlackeeigenschaften

Der Aschegehalt wird als Maß für den Mineralstoffgehalt eines Brennstoffes genommen. Die Zusammensetzung der Asche kann mittels Oxidanalyse nach DIN 51729 bestimmt werden. Es werden folgende Oxide angegeben [11]:

SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , TiO_2 , K_2O , P_2O_5

Für alle Vergaserarten sind die Erweichungstemperatur, die Schmelztemperatur sowie die Fließtemperatur der Asche wichtige Variablen. Für schlackende Flugstromvergaser ist es von großer Bedeutung, das Aschefließverhalten aufrecht zu erhalten und das Zukleben des Schlackeablaufs zu verhindern. Methoden zur Feststellung dieser Temperaturen sind nach

DIN 51730, ISO 540 sowie ASTM D1857 genormt. Die Ascheschmelzcharakteristik kann unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen bestimmt werden. Unter oxidierenden Bedingungen sind die Werte meist niedriger. Für Vergasungsanwendungen ist es wichtig, die Ascheschmelzcharakteristik unter reduzierenden Bedingungen zu bestimmen [6].

Eine wichtige Eigenschaft in schlackenden Flugstromvergasern stellt das Viskositäts-Temperatur-Verhältnis der Schlacke dar. Man ist sich einig, dass für einen zuverlässigen kontinuierlichen Schlackenablauf eine Viskosität der Schlacke von unter 25 Pa*s (250 *poise*) erforderlich ist. Die Temperatur bei der diese Viskosität erreicht wird, bezeichnet man meist als T_{25} (oder T_{250}). Die Viskosität der Schlacke steigt linear mit dem Logarithmus der sinkenden Temperatur. Als kritische Temperatur (T_{krit}) wird jene Temperatur bezeichnet, bei der Komponenten der Schlacke zu kristallisieren beginnen und die Schlacke sich in einer plastischen Zwischenzone zwischen flüssiger und fester Phase befindet. Um schlackende Vergaser bei vernünftigen Temperaturen zu betreiben ist eine kritische Temperatur von $T_{krit} < 1400^{\circ}\text{C}$ erforderlich. In Abbildung 3-3 ist eine vereinfachte Beziehung zwischen den Fließeigenschaften der Asche und deren chemischer Zusammensetzung abgebildet. Dabei sind typische T_{25} -Temperaturen gegenüber dem Basen-Säuren Verhältnis $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ dargestellt [6].

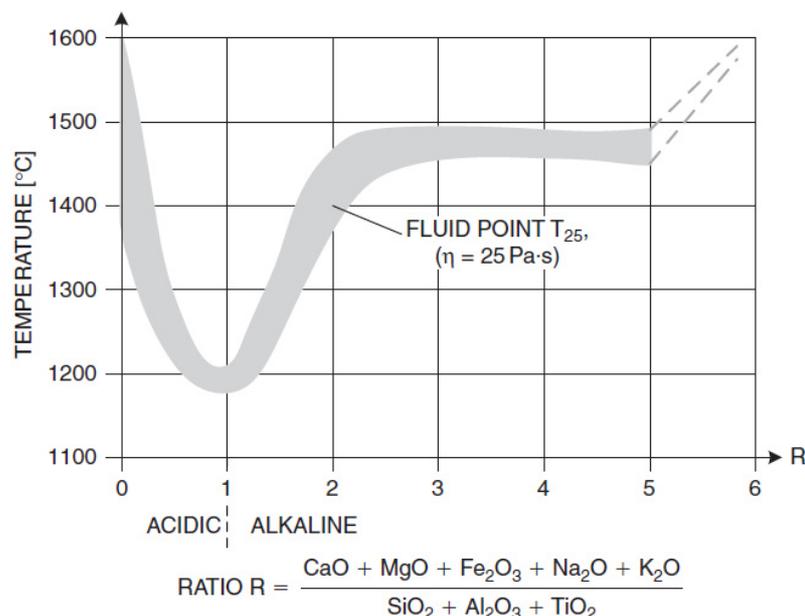


Abbildung 3-3: Fluidtemperatur der Schlacke als Funktion des Basen-Säure-Verhältnisses [6]

Die tiefsten Schlackentemperaturen werden dann erreicht, wenn die Basen- und Säurekomponenten in der Asche sich mehr oder weniger im Gleichgewicht befinden. In schlackenden Vergasern sind Kohlen mit niedrigem Ascheschmelzpunkt erwünscht. In Vergasern, in denen die Asche trocken ausgetragen wird, wie beispielsweise im Wirbelschichtvergasern, werden Kohlen mit hohem Ascheschmelzpunkt bevorzugt [6].

Bei der Auswahl der Kohle stellt, verglichen mit anderen Faktoren, wie Preis, Heizwert, Schwefelgehalt und Verfügbarkeit, der Aschegehalt der Kohle den wichtigsten Faktor dar, da dieser den größten Einfluss auf die Performance eines schlackenden Vergasers hat. Kohlen mit hohem Aschegehalt sind nicht erwünscht, da mehr Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) des Synthesegases verbrannt werden müssen, um die gesamte Asche zu schmelzen. Dies erhöht den Kohlenstoffdioxidanteil (CO₂) im Synthesegas, was wiederum den Kaltgaswirkungsgrad senkt [12].

4. Thermo-chemische Umwandlung

Im folgenden Kapitel werden thermo-chemische Umwandlungsprozesse beschrieben. Weiters wird versucht, die Vergasung näher zu beschreiben, um das nötige Hintergrundwissen für die in den Kapiteln 10, 11 und 12 beschriebenen Simulationen zu vermitteln.

4.1. Begriffe

Mittels thermo-chemischer Prozesse kann die Umwandlung von fester Biomasse in einen festen, flüssigen oder gasförmigen Sekundärenergieträger erzielt werden. Solche energietechnische Verfahren können nach den erzielten Produkten (d.h. feste, flüssige und gasförmige Energieträger) in Verbrennung, (hydrothermale) Vergasung, Verflüssigung, Verkohlung und Torrefizierung unterteilt werden. Die Begriffsabgrenzung ist in der Literatur wie auch in der Praxis nicht einheitlich. Bei wärmeinduzierten technischen Verfahren können ein oder mehrere thermo-chemische (Teil-)Prozesse (d.h. Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung, Vergasung, Oxidation) ablaufen. Oftmals werden diese Prozesse mit den gleichen Begriffen wie die einzelnen technischen Verfahren bezeichnet. Weder in der Wissenschaft noch in der industriellen Umsetzung konnte sich eine eindeutige Begriffsabgrenzung durchsetzen [9].

Luftüberschusszahl (Luftüberschuss, Luftzahl)

Einem Verbrennungsprozess wird in der Regel Verbrennungsluft im Überschuss zugeführt. Dies bewirkt eine vollständige Oxidation von im Brennstoff oxidierbaren organischen Verbindungen. Der Reaktion wird also mehr Sauerstoff zur Verfügung gestellt, als zur stöchiometrisch vollständigen Oxidation aller organischen Brennstoffkomponenten notwendig wäre. Die Luftüberschusszahl λ wird nach Gleichung (4.1) errechnet und definiert den Grad des Luftüberschusses [9].

$$\lambda = \frac{m_{\text{Luft,ges}}}{m_{\text{Luft,min}}} \quad (4.1)$$

Für eine vollständige Oxidation muss λ mindestens Eins betragen. Ist bei Festbrennstoffen die Luftüberschusszahl deutlich kleiner als Eins, aber größer als Null, spricht man von Vergasung. Ist die Luftüberschusszahl gleich Null (d.h. keine Sauerstoffzufuhr von außen), spricht man von einer pyrolytischen Zersetzung des verwendeten Festbrennstoffs. Dieser wird dabei unter Einwirkung von Wärmeenergie in gasförmige, flüssige und feste Sekundärenergieträger aufgespalten [9].

Verbrennung

In Gegenwart von Sauerstoff (O_2) wird Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H_2) zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) oxidiert, wodurch Energie freigesetzt wird. Kommt es zu einer vollständigen Oxidation sämtlicher oxidierbarer organischer Bestandteile des Brennstoffs, spricht man von vollständiger Verbrennung. Dabei muss die Luftüberschusszahl immer größer oder gleich Eins sein. Laufen solche Reaktionen jedoch bei Luftüberschusszahlen kleiner als Eins und größer als Null ab, handelt es sich um eine unvollständige Verbrennung. Dabei verbleiben nach Ablauf der Reaktion noch un- oder teiloxidierte Brennstoffmengen (z.B. Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (C_nH_m)), welche durch anschließende Zugabe von Sauerstoff weiter oxidiert werden können [9].

Vergasung

Wie die pyrolytische Zersetzung stellt auch die Vergasung einen Zwischenschritt hin zur vollständigen Oxidation biogener Festbrennstoffe dar. Die Vergasung wird gleichzeitig auch zur Erzeugung von Brenn- bzw. Synthesegasen verwendet. Diese können dann räumlich und zeitlich entkoppelt unter Energiefreisetzung aufoxidiert werden. Die bei der pyrolytischen Zersetzung entstehenden gasförmigen, flüssigen und festen Produkte werden durch weitere Wärmeeinwirkung in Gegenwart von einem zugeführten Vergasungsmittel zur Reaktion gebracht. Hierfür ist eine Luftüberschusszahl von größer als Null und kleiner als Eins erforderlich. Im Vergleich zur pyrolytischen Zersetzung laufen diese Prozesse jedoch bei merklich höheren Temperaturen ab. Ein wesentlicher Punkt beim Vergasungsprozess ist die möglichst vollständige Umwandlung des bei der pyrolytischen Zersetzung zurückbleibenden Restkohlenstoffs (Pyrolysekokes) in brennbare Gase. Um den festen Kohlenstoff (C) unter anderem zu Kohlenstoffmonoxid (CO) umzuwandeln, erfordert es ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel (z.B. Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid) [9].

Pyrolytische Zersetzung

Die pyrolytische Zersetzung ist ein thermo-chemischer Umwandlungsprozess der im Unterschied zur Verbrennung oder Vergasung ausschließlich unter der Einwirkung von Wärme und ohne Sauerstoffzufuhr (O_2) stattfindet (d.h. die Luftüberschusszahl ist Null). Dabei werden infolge der dem Biobrennstoff zugeführten thermischen Energie die langkettigen organischen Verbindungen in kürzerkettige, unter Normalbedingungen meist flüssige und/oder gasförmige Verbindungen, aufgespalten. Zusätzlich fällt bei diesem Prozess auch ein fester Rückstand (Biomassekoks) an. Die Produkte der pyrolytischen Zersetzung können räumlich und zeitlich entkoppelt in technischen Anlagen bzw. Prozessen energetisch genutzt werden. In den Anlagen, in denen dieser Umwandlungsprozess realisiert wird, wird meist der Begriff Pyrolyse verwendet. Oft findet in solchen Pyrolyseanlagen auch der thermo-chemische Prozess der Vergasung statt, da dem Prozess zum Teil zusätzlich geringe Mengen an Sauerstoff zugeführt werden [9].

Verflüssigung

Unter Verflüssigung werden im Zusammenhang mit der energetischen Biomassenutzung Prozesse bzw. Verfahren verstanden, mit deren Hilfe fester Biobrennstoff in einen flüssigen Sekundärenergieträger verwandelt werden kann. Dies wird im Regelfall durch die Kombination aus pyrolytischer Zersetzung, Vergasung und Oxidation realisiert. Ziel ist es, eine möglichst große Ausbeute an Sekundärenergieträgern (z.B. Pyrolyseöle, Fischer-Tropsch-Treibstoffe, Methanol) zu erreichen [9].

Verkohlung

Bei der Verkohlung handelt es sich ebenfalls um eine thermo-chemische Umwandlung. Hier wird vorrangig die Bereitstellung fester Produkte (z.B. Holzkohle) angestrebt. Dabei laufen ebenfalls die gleichen wärmeinduzierten Vorgänge ab. Großteils findet die pyrolytische Zersetzung statt und nur in geringem Ausmaß Vergasung und Oxidation [9].

4.2. Kohlevergasung

Wie schon beschrieben bedeutet Vergasung die unvollständige Verbrennung von Kohle oder anderen festen Rohstoffen. Die Ziele der Vergasung sind [13]

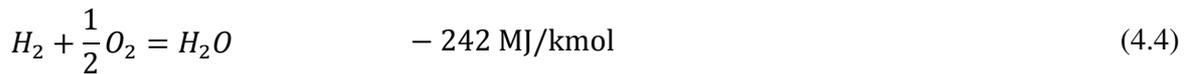
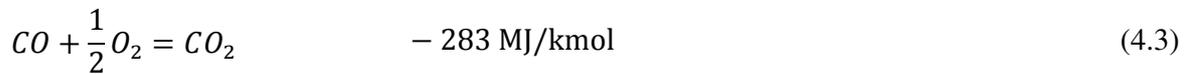
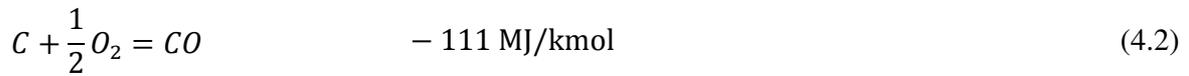
1. die vollständige Umwandlung des aschefreien Anteils des Brennstoffs
2. sowie das Erzeugen von Gasen, wobei so viel als möglich von der Verbrennungswärme des Rohstoffs bewahrt werden soll.

Die Vergasung findet in einem Temperaturbereich von 800°C bis 1800°C statt. Die genaue Temperatur hängt von den Eigenschaften des verwendeten Rohstoffs, im Speziellen von der Erweichungs- und Schmelztemperatur der Asche, ab. In diesem Temperaturbereich sind die Reaktionsraten ausreichend hoch, wodurch die Modellierung auf Basis des thermodynamischen Gleichgewichts der Hauptgaskomponenten realistische Werte liefert [6].

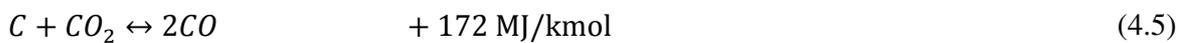
4.2.1. Reaktionen

Im Vergasungsprozess von festem Kohlenstoff, egal ob in Form von Kohle, Koks, oder Holzkohle, nehmen hauptsächlich Kohlenstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid Wasserstoff, Wasser (oder Dampf) und Methan an den chemischen Reaktionen teil [6]. Diese sind:

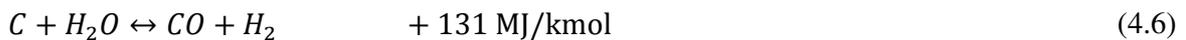
- Verbrennungsreaktionen



- Boudouard-Reaktion



- Wassergas-Reaktion



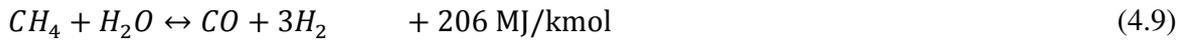
- Methan-Reaktion



Reaktionen mit freiem Sauerstoff laufen unter Vergasungsbedingungen im Wesentlichen vollständig ab. Aus diesem Grund müssen die Reaktionen (4.2), (4.3) und (4.4) für die Ermittlung des Synthesegasgleichgewichtes nicht berücksichtigt werden. Es genügen die drei heterogenen Reaktionen (d.h. zwischen Feststoff und gasförmigen Bestandteilen) nach Gleichung (4.5), (4.6) und (4.7). Diese können auf zwei Gleichungen zusammengefasst werden. Subtrahiert man die Mole und Wärmeeffekte der Reaktion (4.5) von der Reaktion (4.6) bildet sich die Shift-Reaktion (4.8) [6]:



Subtrahiert man Reaktion (4.7) von Reaktion (4.6) bildet sich die Methanisierungs-Reaktion (4.8):



Die Reaktionsgleichungen (4.2), (4.5), (4.6), und (4.7) beschreiben die vier Arten, wie kohlenstoffhaltiger oder kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff vergast werden kann. Für die Vergasung von reinem Kohlenstoff zur Produktion von reinem CO mittels einer Sauerstoff/CO₂-Mischung ist die Gleichung (4.5) wichtig. Die Reaktion (4.6) spielt eine überwiegende Rolle im Wassergas-Prozess. Reaktion (4.7) ist die Basis aller hydrierenden Vergasungsprozesse. Die meisten Vergasungsprozesse basieren jedoch auf dem Gleichgewicht zwischen Reaktion (4.2) (partielle Oxidation) und Reaktion (4.6) (Wassergas-Reaktion) [6].

4.2.2. Berechnung der Synthesegaszusammensetzung

Die Synthesegaszusammensetzung ist in dieser Diplomarbeit auf Basis des thermodynamischen Gleichgewichts errechnet worden. Dabei kommt das Prinzip der Minimierung der Gibbs'schen Enthalpie zum Einsatz. Die erforderlichen Berechnungsgleichungen sind im verwendeten Vergasungsmodul (siehe Kapitel 9.1) des Simulationsprogramms IPSEpro hinterlegt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Gleichungen ist von Matthias Mayr [14] in dessen Diplomarbeit durchgeführt worden, weswegen an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

4.2.3. Druckeinfluss

In praktisch allen modernen Vergasern wird der Vergasungsprozess unter einem Druck von zumindest 10 bar bis an die 100 bar betrieben. Der wesentlichste Grund dafür ist das Einsparen an Kompressionsenergie und die Reduzierung der Baugröße. Der Vergasungsdruck wird nach den Prozessanforderungen und Anlagen vor und nach dem Vergaser abgestimmt. Wird das erzeugte Synthesegas in einem Kombinationskraftwerk verwendet in dem die Gasturbine einen Druck von 20 bar benötigt, dann könnte der Vergaser bei einem höheren Druck betrieben werden, um den anfallenden Druckverlust zwischen Vergaser und Gasturbine zu berücksichtigen [6].

In Abbildung 4-1 ist der Druckeinfluss auf die Synthesegaszusammensetzung eines Vergasungsprozesses bei einer Temperatur von 1000°C dargestellt.

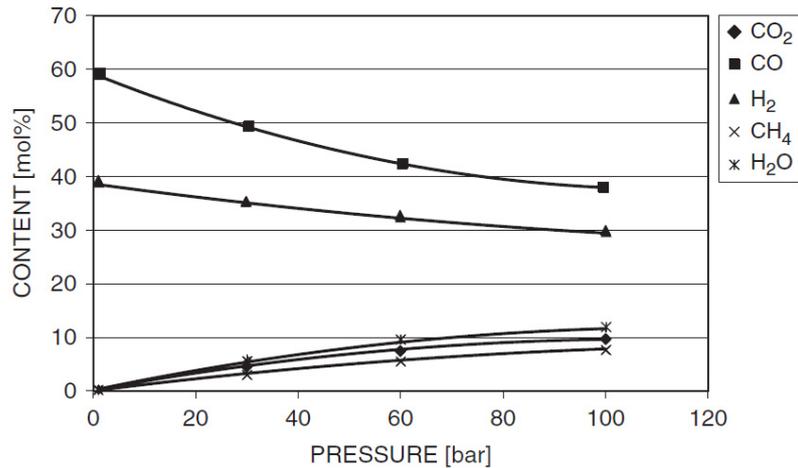


Abbildung 4-1: Druckeinfluss auf Synthesegaszusammensetzung bei 1000°C [6]

Mit steigendem Druck sind ein Anstieg des CO₂- und Methananteils und ein Sinken des H₂ und CO-Anteils erkennbar. Higman et al. [6] wiederholten die Berechnungen bei einer Temperatur von 1500°C. Dabei zeigten sich ähnliche Trends im Änderungsverhalten der Synthesegaszusammensetzung mit steigendem Druck (d.h. ein Sinken von CO und H₂ sowie ein Anstieg von H₂ und CH₄). Die von Higman et al. [6] errechneten Werte der Synthesegaszusammensetzung bei 1500°C (siehe Tabelle 4-1) zeigen jedoch im Unterschied zur Vergasung bei 1000°C nur geringe Änderungen mit steigendem Druck. Somit kann der Druckeinfluss bei diesen Vergasungstemperaturen nahezu vernachlässigt werden[6].

Tabelle 4-1: Änderungen der Synthesegaszusammensetzung mit dem Druck bei 1500°C [6]

| | | 1 bar | 30 bar | 60 bar | 100 bar |
|---------------------------------------|---------|--------|--------|--------|---------|
| CO ₂ | mol% | 0.00 | 0.11 | 0.21 | 0.34 |
| CO | mol% | 63.42 | 63.23 | 63.14 | 62.88 |
| H ₂ | mol% | 34.37 | 33.99 | 33.53 | 33.07 |
| CH ₄ | mol% | 0.01 | 0.27 | 0.52 | 0.85 |
| H ₂ O | mol% | 0.01 | 0.21 | 0.41 | 0.67 |
| Others | mol% | 2.19 | 2.19 | 2.19 | 2.19 |
| Total | mol% | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| H ₂ + CO/feed | mol/mol | 8.61 | 8.52 | 8.45 | 8.36 |
| LHV dry/feed | MJ/mol | 2.31 | 2.31 | 2.32 | 2.32 |
| O ₂ /(H ₂ + CO) | mol/mol | 0.27 | 0.27 | 0.27 | 0.27 |
| O ₂ /LHV dry | mol/MJ | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.97 |

4.2.4. Temperatureinfluss

Die Vergasungstemperatur wird generell in Abhängigkeit der Ascheigenschaften gewählt, im Allgemeinen unterhalb der Erweichungstemperatur der Asche bei Vergasern mit Wirbelschicht und zirkulierender Wirbelschicht (mit Trockenasche), und oberhalb des Schmelzpunktes der Asche bei schlackenden Vergasern. Die Vergasung bei sehr hohen Temperaturen erhöht den Sauerstoffverbrauch, wodurch der Gesamtprozesswirkungsgrad reduziert wird. Da heutzutage moderne Vergaser bei Drücken im Bereich von 30 bar arbeiten, sind Vergasungstemperaturen über 1300°C erforderlich, um ein Synthesegas mit geringem Methananteil zu erzeugen. In Abbildung 4-2 ist der Temperatureinfluss auf die Synthesegaszusammensetzung bei einem Vergasungsdruck von 30 bar dargestellt, wobei mit steigender Vergasungstemperatur ein Anstieg des CO-Anteils ersichtlich ist [6].

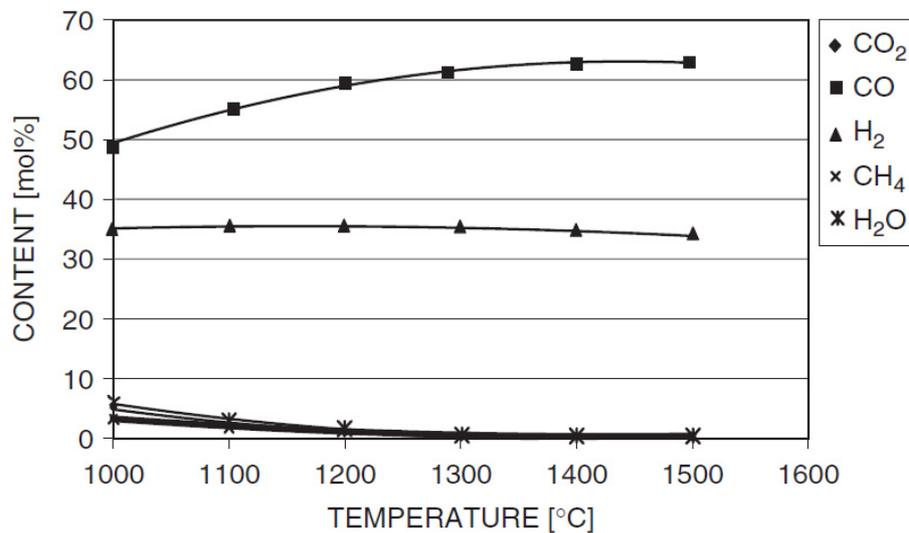


Abbildung 4-2: Temperatureinfluss auf Synthesegaszusammensetzung bei 30 bar [6]

4.2.5. Wirkungsgrade und Optimierungsparameter

Es werden einige Kriterien zur Bewertung eines Vergasungsprozesses verwendet. Die zwei meistverwendeten sind der Kaltgaswirkungsgrad (*cold gas efficiency* - *CGE*) und die Kohlenstoffumwandlungsrate (*carbon conversion*) [6].

$$\text{Kaltgaswirkungsgrad(\%)} = \frac{\text{Heizwert des Produktgases (MW)}}{\text{Heizwert des Rohstoffes (MW)}} * 100 \quad (4.10)$$

Bei Angaben des Kaltgaswirkungsgrades ist es immer wichtig darauf zu achten, ob er auf Basis des Brennwertes (oberer Heizwert) oder des Heizwertes (unterer Heizwert) ermittelt worden ist.

Kohlenstoffumwandlungsrate(%) =

$$\left\{ 1 - \frac{\text{Kohlenstoff im Vergasungsrückstand [kmol/h]}}{\text{Kohlenstoff im Rohbrennstoff [kmol/h]}} \right\} * 100 \quad (4.11)$$

5. Kohle-Vergaserbauarten

In diesem Kapitel wird die praktische Durchführung der Vergasung mittels der verschiedenen Vergasungsprinzipien beschrieben. Hauptaugenmerk wird an dieser Stelle auf den Flugstromvergaser und im speziellen auf den Shell-Flugstromvergaser gelegt, da dieser in den Simulationen in dieser Diplomarbeit verwendet wird.

5.1. Vergasertypen

Die bisher verfügbaren Vergasertypen können verschiedenartig eingeteilt werden. In der Literatur und in der Praxis hat sich jedoch die Unterscheidung nach dem Reaktortyp, der u.a. durch die Art des Kontakts zwischen dem Vergasungsmittel und des Brennstoffs definiert wird, durchgesetzt. Es wird zwischen folgenden Reaktortypen unterschieden [9]:

- Festbettvergaser
- Wirbelschichtvergaser
- Flugstromvergaser

Abbildung 5-1 zeigt einen Überblick über die Grundprinzipien dieser Vergasungssysteme von Kaltschmitt et al. [9], wobei fehlende Produktgasströmungsrichtungen im Festbettreaktor ergänzt worden sind.

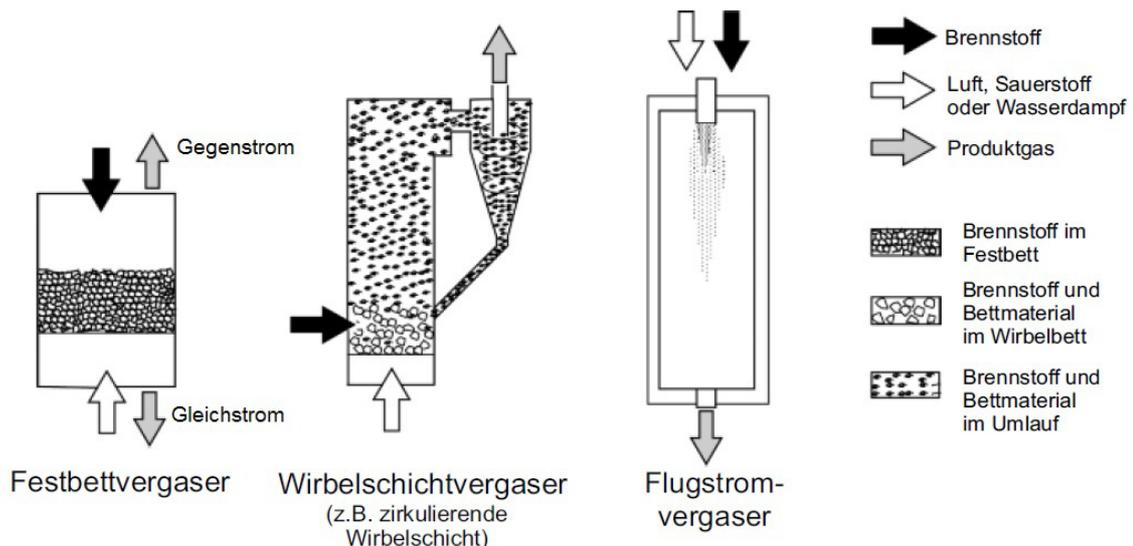


Abbildung 5-1: Darstellung verschiedener Vergasungssysteme hinsichtlich des fluiddynamischen Verhaltens des Feststoffes und Gases [9]

5.1.1. Festbettvergaser

Im Festbett werden die Brennstoffpartikel nicht durch die Gasströmung bewegt. Dies ist nur dann der Fall, wenn entweder kleine Strömungsgeschwindigkeiten vorherrschen, und/oder große Brennstoffpartikel verwendet werden. Der Reaktor wird in der Regel von oben mit dem zu vergasenden Brennstoff beschickt. Infolge der Schwerkraft und der kontinuierlichen Materialzersetzung sinkt das Rohstoffbett langsam nach unten ab. Das Vergasungsmittel wird in einem bestimmten Bereich mit dem Brennstoff zur Reaktion gebracht, wodurch ein Produktgas gebildet wird. Dieses Gas wird durch das Festbett geleitet, weshalb die verschiedenen Teilprozesse (d.h. Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung, Oxidation und Reduktion), durch welche die Vergasung gekennzeichnet ist, in einem Festbettreaktor weitgehend örtlich getrennt ablaufen. Bei Festbettvergäsern unterscheidet man u.a. je nach Strömungsrichtung relativ zum Brennstoff zwischen Gleichstromvergaser und Gegenstromvergaser [9].

5.1.2. Wirbelschichtvergaser

Das feine Bettmaterial in den Wirbelschichtvergäsern besteht zumeist aus Quarzsand. Fließt das Vergasungsmittel oder das Trägergas ausreichend schnell durch den Vergaser, wird das inerte Bettmaterial aufgewirbelt und dabei der zugegebene Brennstoff umströmt. Die Brennstoffpartikel sind typischerweise kleiner als in Festbettreaktoren. Durch die gute Mischung mit dem Bettmaterial bilden sich keine ausgeprägten Temperatur- und Reaktionszonen, weshalb sich im gesamten Reaktor eine gleichmäßige, gut regelbare Temperatur von 700 – 900°C einstellen lässt. Die Aufenthaltsdauer eines Festbrennstoffs in einem Wirbelschichtreaktor kann je nach Größe der Brennstoffteilchen zwischen wenigen Sekunden und einigen Minuten betragen. Im Vergleich zum Festbettreaktor kann ein höherer Stoffumsatz bei kleineren Reaktorabmessungen verwirklicht werden [9].

5.1.3. Flugstromvergaser

Die Mehrheit der erfolgreich verwendeten Vergaserbauarten seit 1950 sind Flugstromvergaser. Der Prozess der Flugstromvergasung bietet die Möglichkeit der Nutzung jeder Art von Kohle. Dabei kann ein sehr reines, teerfreies Gas produziert werden [6].

Die Zuführung des Brennstoffes erfolgt im Gleichstrom zum Luft- bzw. Sauerstoffstrom. Die Verweilzeit der Feststoffpartikel beträgt nur wenige Sekunden. Der Brennstoff muss auf eine Partikelgröße von 100 µm oder weniger gemahlen werden, um den Transport in einem Gasstrom zu ermöglichen. Flugstromvergaser arbeiten bei Drücken zwischen 20 und 70 bar und Temperaturen von zumindest 1400°C. Je nach Zusammensetzung der Asche kann es bei diesen Temperaturen zur Erweichung der Asche kommen, bzw. beginnt sie bei höheren

Temperaturen zu schmelzen. Es ist darauf zu achten, dass die Vergasertemperatur über der Schmelztemperatur liegt, da es ansonsten zu Verklebungen und Blockaden im Vergaser kommen kann. Um genügend hohe Vergasungstemperaturen erreichen zu können, muss der Sauerstoffbedarf dementsprechend erhöht werden, was dazu führen kann, dass andere Vergasungsprozesse wirtschaftlicher werden können. Flugstromvergaser sind aber die bevorzugten Vergaser zur Steinkohlevergasung und werden für die Mehrheit der kommerziellen IGCC-Anwendungen verwendet [6].

Die verschiedenen Flugstromvergaserarten können nach deren Ausführungsvarianten unterschieden werden. Nach der Art der Brennstoffzugabe unterscheidet man, ob die Kohle entweder als feingemahlener Kohlestaub in einem hochdichten fluiden Zustand (*dry*), oder als Kohle-Wasser-Paste (*slurry*) dem Vergaser zugeführt wird. Zum Schutz des Vergasungsbehälters vor den hohen Temperaturen werden die Vergaserwände entweder mit feuerfestem Material ausgekleidet oder Membranwände verwendet. Es gibt unterschiedlichste Varianten, wie die Wärme des Rohgases abgeführt und genutzt werden kann [6]. In Tabelle 5-1 sind einige Eigenschaften wichtiger Flugstromvergasungsprozesse dargestellt.

Tabelle 5-1: Eigenschaften von Flugstromvergasungsprozessen [6]

| Process | Stages | Feed | Flow | Reactor wall | Syngas cooling | Oxidant |
|----------------|--------|--------|------|--------------|-----------------------------------|---------|
| Koppers-Totzek | 1 | Dry | Up | Jacket | Syngas cooler | Oxygen |
| Shell SCGP | 1 | Dry | Up | Membrane | Gas quench and syngas cooler | Oxygen |
| Prenflo | 1 | Dry | Up | Membrane | Gas quench and syngas cooler | Oxygen |
| Siemens | 1 | Dry | Down | Membrane | Water quench and/or syngas cooler | Oxygen |
| GE Energy | 1 | Slurry | Down | Refractory | Water quench or syngas cooler | Oxygen |
| E-Gas | 2 | Slurry | Up | Refractory | Two-stage gasification | Oxygen |
| MHI | 2 | Dry | Up | Membrane | Two-stage gasification | Air |
| Eagle | 2 | Dry | Up | Membrane | Two-stage gasification | Oxygen |

Die zwei bekanntesten Typen von Flugstromvergasern sind der mit einer Kohle-Wasser-Paste von oben befeuerte GEE-Vergaser, und der mit trockenem Kohlestaub seitlich befeuerte Vergaser, welcher von Shell und Krupp-Koppers (Prenflo) entwickelt wurde. Ebenfalls noch sehr bekannt ist der mit trockenem Kohlestaub von oben befeuerte Vergaser von Siemens [6].

Shell Kohlevergasungsprozess und Prenflo-Prozess

Der Shell Kohlevergasungsprozess (*shell coal gasification process - SCGP*) ist dem Prenflo Prozess (*pressurized entrained flow*) sehr ähnlich (siehe Abbildung 5-2). In beiden Vergasern sind üblicherweise vier gegenüberliegende Brenner am Boden der Seitenwände des Reaktors verbaut. Durch diese Brenner wird Kohlestaub mittels eines inerten Gases zugeführt. In beiden Vergaserbauweisen strömt das Gas nach oben durch einen vertikalen Zylinder welcher das Hauptvergasungsvolumen bildet. Vor Verwendung der Kohle muss diese getrocknet und gemahlen werden, wobei 90% der Kohle eine Größe von unter 90 µm haben soll. Anschließend wird sie in Kohleschleusen verdichtet und mittels Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid transportiert, ehe sie kurz vor Eintritt in den Vergaser mit Sauerstoff und Dampf vermischt wird. Aufgrund der schnellen Reaktion verlässt das Produktgas den Vergaser an dessen Oberseite nach einer Aufenthaltsdauer zwischen 0,5 und 4 Sekunden. Die flüssige Schlacke verlässt den Vergaser durch eine Öffnung am Reaktorboden und wird anschließend in einem Wasserbad abgekühlt. Durch die rasche Abkühlung verfestigt sich die Schlacke und kann dadurch über Schleusen abgeführt werden. Die Vergasung findet üblicherweise bei 1500°C und einem Druck von 30 – 40 bar statt.

Die Reaktorwand ist als Membranwand ausgeführt, welche mit einem Wärmeschutz ausgekleidet ist. Dieser schützt vor der heißen Strahlung der flüssigen Schlacke. Die Membranwand besteht aus Rohren, welche die Strahlungswärme nutzt, um Dampf zu erzeugen. Dieser Dampf kann dazu verwendet werden, um in einem Kombinationsprozess zusätzlich Strom zu erzeugen. Der Wärmetransport über diese Wände ist abhängig von Qualität und Quantität der Schlacke, sowie der Größe des Reaktors und kann zwischen 2 und 4% der Verbrennungswärme der zugeführten Kohle betragen. Das Produktgas besteht grob aus zwei Drittel Kohlenstoffmonoxid und aus einem Drittel Wasserstoff. Dieses heiße Gas wird am Austritt des Reaktors mittels 280°C kalten rezirkulierten Gases auf 900°C gekühlt. Diese Kühlung ist so ausgeführt, dass das heiße Gas sowie die Schlackepartikel nicht mit den Wänden in Kontakt kommen. Nach der Kühlung durchströmt das Gas die Synthesegaskühler, in denen Dampf für einen Kombinationsprozess produziert wird. Mit einer Temperatur von 280°C verlässt das Gas die Synthesegaskühler und durchströmt einen Filter, in dem es von festen Partikeln befreit wird. Ungefähr die Hälfte des Gasstroms wird über einen Kompressor rezirkuliert und zur Gaskühlung verwendet. Der verbleibende Gasanteil bildet das Nettoproduktgas, welches über Wasserwäscher weiter gekühlt und gereinigt wird [6].

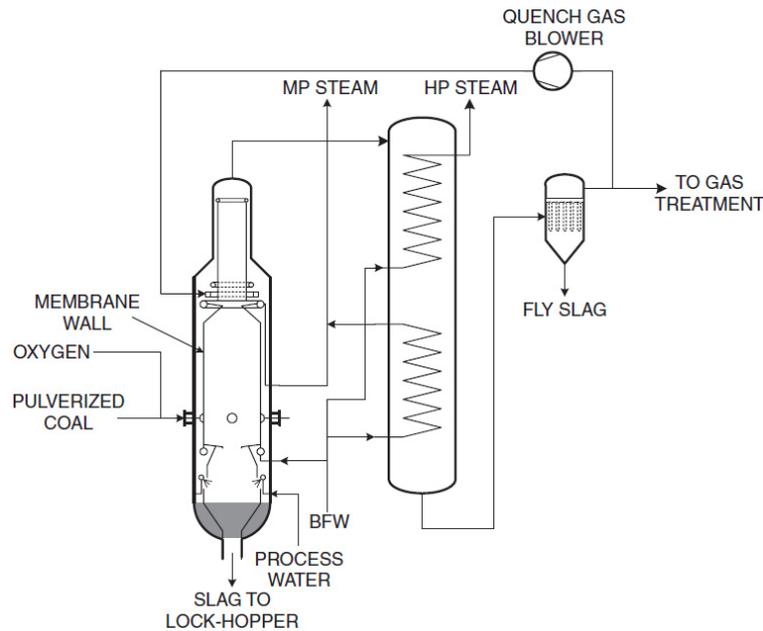


Abbildung 5-2: Shell Kohlevergasungsprozess [6]

5.2. Kohlebeförderung

Wie bereits zuvor erwähnt, wird in modernen Vergasern die Vergasung bei erhöhtem Druck durchgeführt. Ist der Brennstoff ein Feststoff wie Biomasse oder Kohle, wird die Verdichtung mit steigendem Druck zunehmend schwieriger. Um einen Feststoff zu verdichten, wird er von einem Ort zu einem anderen Ort mit höherem Druck transportiert [6].

Bislang gibt es zwei Lösungen, um in Kohlevergasern pulverisierte Kohle auf einen höheren Druck zu verdichten [6]:

1. ein Schliessensystem (*lock-hoppers*) mit Verwendung eines inerten Gases als kontinuierliche Phase
2. das Pumpen einer Paste mittels einer Kolbenpumpe mit Wasser als kontinuierliche Phase

5.2.1. Trockene Beförderung mit Schleusen

Im Allgemeinen besteht ein Schliessensystem aus drei Behältern, welche übereinander angeordnet und mit Ventilen verbunden sind (siehe Abbildung 5-3).

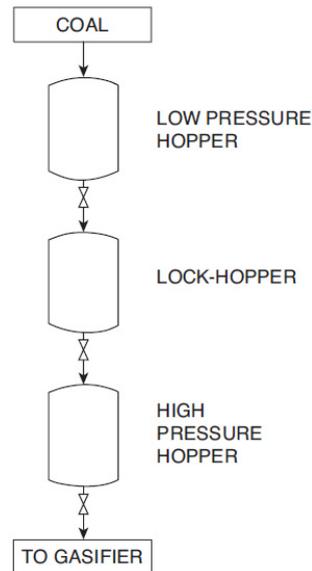


Abbildung 5-3: Schleusensystem für Trockenförderung [6]

Im obersten Behälter herrscht Atmosphärendruck und im unteren erhöhter Druck. Während des Beladungsvorgangs ist das Ventil zwischen dem oberen und dem mittleren Behälter geöffnet und das zum untern Behälter ist geschlossen. Nachdem der mittlere Behälter gefüllt worden ist, wird das erste Ventil geschlossen und das zweite geöffnet. Dabei steigt der Druck im mittleren Behälter und der Feststoff fällt in den darunterliegenden. Anschließend wird das zweite Ventil wieder geschlossen und im mittleren Behälter der Druck wieder abgesenkt. Danach wiederholt sich der Prozess. Um das Feststoffpulver in einem ständigen fluidisierten Zustand zu belassen, sind die Behälter zusätzlich mit Mischern ausgestattet. Ein Nachteil der Schleusentechnologie ist neben dem komplexen Aufbau auch die nicht kontinuierliche Arbeitsweise. Der druckbeaufschlagte Behälter muss deshalb dementsprechend gebaut sein, um bei gleichzeitiger Befüllung einen kontinuierlichen Feststoffstrom zum darunterliegenden Equipment zu gewährleisten. Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Kohleschleusen bei Flugstromvergasern ist der Anstieg des Gasverbrauchs mit steigendem Vergasungsdruckniveau. Bei höheren Drücken gelangt mehr Transportgas in den Vergaser, welches auf hohe Vergasungstemperaturen erhitzt werden muss [6].

5.2.1.1. Transportgase

Stickstoff

Die Verwendung von Stickstoff als Transportgas hat den Nachteil, dass das Produktgas mit Stickstoff verunreinigt wird. In IGCC-Kraftwerken bedeutet dies, dass weniger Stickstoff für die Synthesegasverdünnung zur Verfügung steht. In IGCC-Anwendungen wird jedoch meist Stickstoff in den Kohleschleusen sowie als Transportgas zu den Brennern verwendet. Dieser stammt aus der Luftzerlegungsanlage, welche den Sauerstoff für die Vergasung liefert [6].

CO₂

Die Verwendung von CO₂ als Transportgas ist nur dann eine ernsthafte Option, wenn die CO₂-Abtrennung ohnehin Teil des Kraftwerkprozesses ist und somit kostenfrei zur Verfügung steht. Wie auch Stickstoff hat CO₂ nur geringe Auswirkung auf den Prozesswirkungsgrad einer IGCC-Anlage. Der größte Vorteil von CO₂ gegenüber Stickstoff ist, dass das Synthesegas nicht zusätzlich mit einem inerten Gas verunreinigt wird. Im Vergleich zu Synthesegas als Transportgas hat das CO₂ den Vorteil, dass es nicht toxisch ist und den Prozessdampfbedarf leicht senkt [6].

Synthesegas

Synthesegas als Transportgas von pulverisierter Kohle reduziert das Problem der Stickstoffverunreinigung deutlich. Bei Vergasern in denen die Sythesegaskühlung ausgeführt wird (wie es zum Beispiel im Shell-Kohlevergasungsprozess der Fall ist), kann das Synthesegas am einfachsten aus dem Rezirkulationsverdichter entnommen werden. Dennoch ist die Verwendung von Synthesegas als Transportgas keine attraktive Lösung. In Kohleschleusen hat das Transportgas zusätzlich die Aufgabe als Barriere zwischen der oxidierenden Atmosphäre der Kohle bei Umgebungsdruck und der reduzierenden Atmosphäre des Vergasers zu wirken. Diese Funktion kann Synthesegas nicht erfüllen, weshalb die einzigen praktischen Alternativen Stickstoff und CO₂ sind [6].

5.2.2. Nassförderung als Kohle-Wasser-Paste

Das Pumpen von Kohle als Paste ist ein viel eleganterer Weg, um Kohle zu verdichten als mit Kohleschleusen. Dabei werden Kohlekonzentrationen von 60 - 70 mass% im Wasser verwendet. Zudem kann der Vergaser auf höheren Drücken betrieben werden, als das bei der Trockenförderung möglich ist. Ein Nachteil ist jedoch, dass nur ein geringer Wasseranteil im Vergaser notwendig ist und der Großteil als zusätzliche Belastung des Vergasers wirkt, da dieser verdampft und auf 1500°C erhitzt werden muss. Dies erhöht den Sauerstoffverbrauch im Vergaser und führt zu erheblich geringeren Kaltgaswirkungsgraden [6]. Durch Vorheizen der Kohle-Wasser-Paste kann dieser Nachteil verringert werden (siehe dazu Higman et al. [6])

6. IGCC-Prozess

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über den auf Kohlevergasung basierenden IGCC-Prozess gegeben, der zum besseren Verständnis der folgenden Kapitel dienen soll. Dieser Prozess ist Basis der in den Kapiteln 10 und 11 beschriebenen Simulationen, in denen die genauen Prozessabläufe noch detaillierter beschrieben werden.

6.1. IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung

Unter einem IGCC-Prozess (*Integrated Gasification Combined Cycle*) wird die partielle Oxidation von Kohle mit Sauerstoff als Oxidator verstanden, um ein Synthesegas zu produzieren, welches hauptsächlich aus CO und H₂ besteht. Das Synthesegas wird anschließend von Verunreinigungen befreit, bevor es als Brennstoff in einer Gasturbine verwendet wird. Das Abgas der Gasturbine wird verwendet, um in einem Abhitzedampferzeuger (*heat recovery steam generator - HRSG*) Dampf zu erzeugen, welcher in einer Dampfturbinen-Generatoreinrichtung verstromt wird. Das bei der Vergasung erzeugte Synthesegas wird durch gründliche Reinigungsstufen von Partikeln, Schwefel, Stickoxide und Quecksilber befreit, ehe es in die Brennkammer der Gasturbine gelangt [15].

Die Reinigung des Synthesegases vor der Verbrennung (*pre-combustion*) ist aufgrund einer geringeren Volumenstromrate, eines geringeren Stickstoffanteils und eines höheren Drucks wirtschaftlicher als die Reinigung des Rauchgases nach der Verbrennung (*post-combustion*). Durch die Kühlung des Synthesegases in Strahlungs- und Konvektionswärmetauschern kann der Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks erhöht werden. Zusatzkosten sowie Probleme mit Fäulnissen an den Konvektionswärmetauschern sind der Grund, weshalb diese oftmals nicht verwendet werden, was sich nachteilig auf die Kraftwerkseffizienz auswirkt. Eine Möglichkeit der Effizienzsteigerung ist die Kombination von Subsystemen mit dem Hauptkraftwerksprozess. Zum Beispiel kann der durch die Gasturbine angetriebene Luftverdichter die Luftzerlegungsanlage (*air separation unit - ASU*) mit Druckluft versorgen, welche wiederum den Sauerstoff für den Vergasungsprozess liefert. Der bei der Luftzerlegung anfallende Stickstoff kann weiters zur Kühlung der Gasturbinenbrennkammer verwendet werden, um die NO_x-Bildung einzuschränken [15].

In Abbildung 6-1 ist das Schema eines IGCC-Prozesses ohne CO₂-Abscheidung dargestellt.

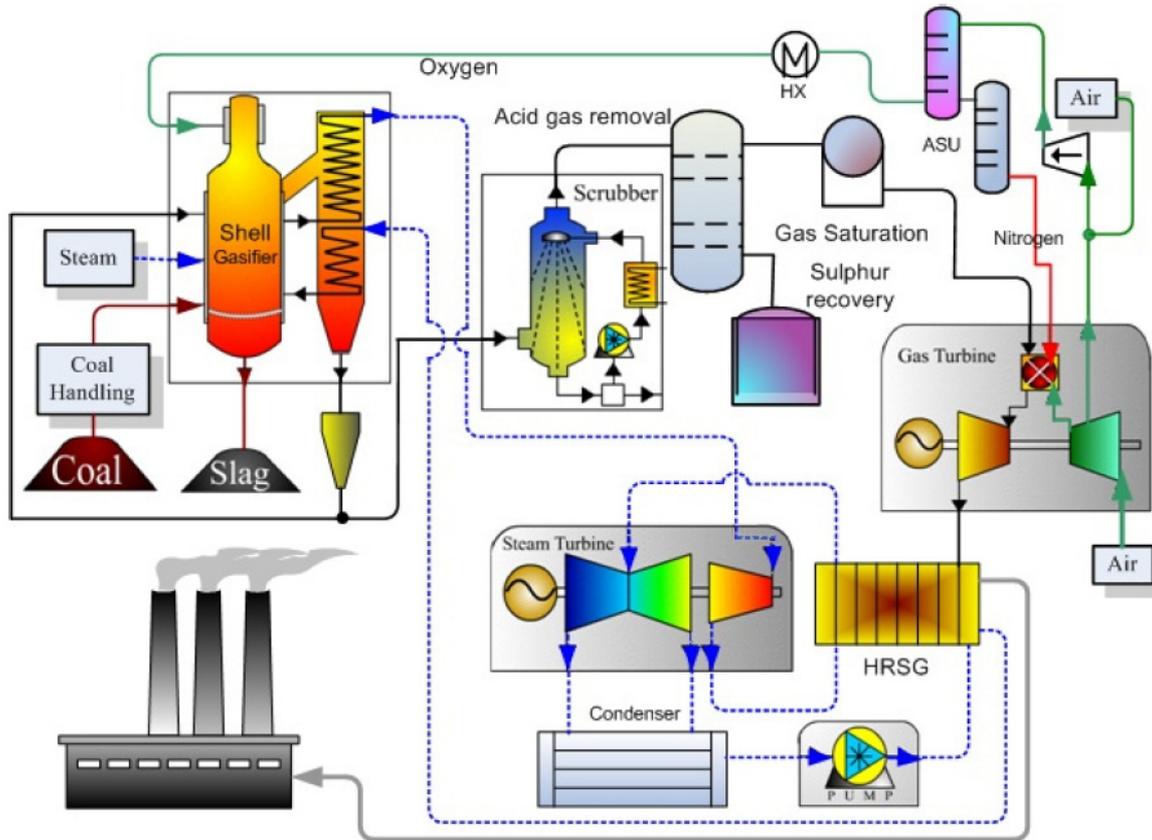


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung eines IGCC-Prozesses ohne CO₂-Abscheidung [16]

| | |
|------------------------|-----------------------------------|
| blau punktierte Linie: | Dampfkreislauf |
| schwarze Linie: | Gaskreislauf |
| HX: | Wärmetauscher |
| ASU: | Luftzerlegungsanlage |
| HRSG: | Abhitzedampferzeuger |
| Gas Saturation | Wassersättigung des Synthesegases |

Die Wirkungsgrade heutiger IGCC-Kraftwerke liegen noch unter jenen eines überkritischen Kohlestaubkraftwerks (*pulverized coal - PC*), hingegen könnten in zukünftigen IGCC-Kraftwerken vergleichbare Wirkungsgrade erzielt werden können [15].

Beispiele aktueller IGCC-Kraftwerke [15]:

- Polk IGCC (Florida / USA) 35,4% Wirkungsgrad (HHV)
- Wabash River IGCC (Indiana / USA) ca. 40% Wirkungsgrad (HHV)
- Puertollano IGCC (Spanien) 40,5% Wirkungsgrad (HHV)

Überkritische PC-Kraftwerke arbeiten heutzutage im Wirkungsgradbereich von 38 – 40%, ultra-überkritische PC-Kraftwerke in Europa und Japan erreichen Wirkungsgrade von 42 – 46%.

6.2. IGCC-Prozess mit CO₂-Abscheidung

Der IGCC-Prozess in Kombination mit einem CCS-Prozess (*carbon capture and storage*) stellt einen attraktiven Weg zur Stromerzeugung aus Kohle bei gleichzeitiger Minimierung der Treibhausgasemissionen dar. Dabei wird das erzeugte CO des Synthesegases durch die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) in CO₂ umgewandelt. Das CO₂ wird anschließend mittels eines Abscheideprozesses (z. B. Selexol-Prozess) entfernt und der verbleibende H₂ in einer Gasturbine verbrannt und verstromt [13]. Das abgetrennte CO₂ wird gekühlt, auf einen überkritischen Zustand verdichtet und kann dann zum jeweiligen Speicherort transportiert werden (siehe Abbildung 6-2).

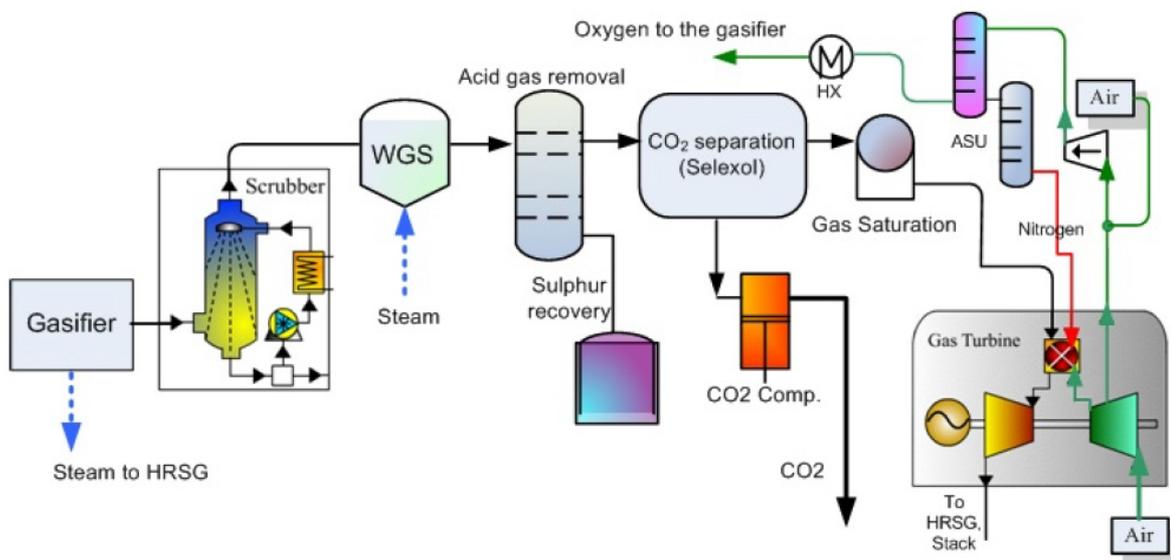


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung eines IGCC-Prozesses mit CO₂-Abscheidung [16]

IGCC-Kraftwerke in Kombination mit CCS-Technologie bieten gegenüber PC-Kraftwerken wesentliche Vorteile. Die CO₂-Abtrennung aus dem verdichteten Synthesegas ist bedeutend einfacher und kostengünstiger als die CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas eines PC-Kraftwerks bei Umgebungsdruck [13].

7. Synthesegasbehandlung

Im Folgenden werden einige Verfahren zur Synthesegasbehandlung beschrieben wobei der Fokus auf die Schwefel- sowie CO₂-Abtrennung gelegt wird.

Im Gegensatz zur Verbrennung von Kohle in oxidierender Atmosphäre findet die Vergasung von Kohle in reduzierender Atmosphäre statt. Somit wird der in der Kohle enthaltene Schwefel primär in Schwefelwasserstoff (H₂S) und geringe Mengen Kohlenstoffoxidsulfid (COS) verwandelt. Üblicherweise müssen diese Schwefelverbindungen aus dem Synthesegas entfernt werden. Schwefelverbindungen schädigen viele Katalysatoren, welche oftmals zur Synthesegaskonvertierung verwendet werden. Wird das Synthesegas als Brennstoff verbrannt, verhindert die Schwefelabscheidung Schwefeldioxidemissionen (SO₂) [13].

In der englischen Fachliteratur findet man meist den Begriff *acid gas removal (AGR)*, welcher als Synonym für den Entschwefelungsprozess verwendet wird. Im Bereich der Synthesegasbehandlung wird jedoch auch die CO₂-Abscheidung darunter verstanden [6].

Über die Jahre wurden zahlreiche Verfahren zur Synthesegasbehandlung entwickelt, welche jedoch alle auf folgenden Prinzipien basieren [6]:

- Absorption (physikalisch oder chemisch) in einer flüssigen Lösung mit einer darauffolgenden Desorptionsstufe
- Adsorption (physikalisch oder chemisch) an einer Masse von festen Partikeln
- Diffusion durch eine durchlässige oder halbdurchlässige Membrane
- chemische Umwandlung, hauptsächlich durch einen Katalysator, oft als vorbereitende Stufe einer der drei zuvor genannten Methoden

Praktisch alle kommerziell erhältlichen Prozesse arbeiten „kalt“ – d.h. bei Umgebungstemperaturen oder niedriger. Bei IGCC-Anwendungen wird somit das Synthesegas zwischen Vergaser und Gasturbine gekühlt, was mit einem Wirkungsgradverlust verbunden ist. Dies ist der Grund weswegen großes Interesse an der Durchführung einer Heißgasentschwefelung besteht [6].

7.1. Wasserwäscher

Um das Synthesegas zu kühlen und zu reinigen, wird es oftmals in direktem Kontakt mit Wasser gebracht. In manchen Vergasern wie Lurgi, BGL, GE und Siemens ist die Wasserkühlung (*water quench*) ein integraler Bestandteil der Vergaserausführung. Dieses

Wasser beinhaltet zahlreiche Verschmutzungen, die zu einer Schwarzfärbung führen. Das schwarze Wasser (*black water*) kann wieder recycelt oder bei Verwendung entsprechender Vergaser als Kohle-Wasser-Paste (*slurry*) dem Vergaser zugeführt werden [13].

Relativ sauberes Sauerwasser wird gebildet, wenn das Synthesegas vor der Kühlung von Partikeln befreit wurde. Dieses Wasser wird aufgrund des gelösten H_2S und gelöster Giftgasbestandteile Sauerwasser (*sour water* oder *acid water*) genannt [13]. Das Sauerwasser entfernt einen Großteil des NH_3 und einen kleinen Anteil an H_2S aus dem Synthesegas. Zur Regeneration des Sauerwassers wird es in eine Destillationskolonne (*sour water stripper*) geleitet. Dort wird NH_3 und H_2S abgeschieden und relativ reines Wasser erzeugt. Bei Verwendung eines Claus-Prozesses (siehe Kapitel 7.8) zur elementaren Schwefelgewinnung kann der Gasstrom zum Claus-Brenner geleitet werden. Dort wird NH_3 verbrannt, woraus N_2 und H_2O entstehen [13].

Sauerwasser-Stripper (SWS)

Sauerwasser-Stripper (*sour water stripper*) sind mittelgroße, beheizte oder mit Dampf injizierte Türme, in denen Ammoniak (NH_3) und andere Gase aus dem Sauerwasser durch *stripping* entfernt werden. Das „Sauerwasserstrippen“ ist ein einfacher Prozess, in dem externer Dampf, durch einen Boiler erzeugter Dampf oder sogar ein heißer Kohlenwasserstoffdampf verwendet wird, um das chemische Reaktionsgleichgewicht durch Beheizen des Sauerwassers zu verändern und damit gelöste Gase auszutreiben. NH_3 und H_2S trennen sich von Wasser und können aus dem System entfernt werden [17].

In Abbildung 7-1 ist ein Schaltbild einer typischen Sauerwasser-Stripper-Kolonne dargestellt.

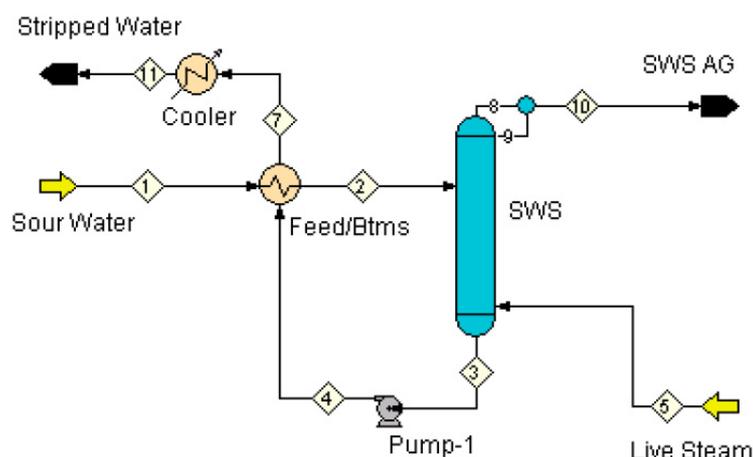


Abbildung 7-1: Sauerwasser-Stripper mit *live steam injection* [17]

| | |
|-----------|-------------------------------------|
| SWS | <i>Sour Water Stripper</i> |
| SWS AG | <i>Sour Water Stripper Acid Gas</i> |
| Feed/Btms | <i>Feed/Bottoms Exchanger</i> |

Sauerwasser wird vor dem Eintritt in den Sauerwasser-Stripper vorgewärmt. Die Beheizung des Strippers erfolgt mittels injiziertem Dampf (*live steam injection*) wodurch die im Wasser gelösten Gase ausgetrieben werden, und den Stripper an der Oberseite verlassen. Gereinigtes Wasser (*stripped water*) wird am Stripperboden entnommen und über einen Wärmetauscher (*feed/bottoms exchanger*) gekühlt, und dem jeweiligen Prozess zugeführt

7.2. Absorptionsverfahren

Absorptionsprozesse sind dadurch charakterisiert, dass das Synthesegas durch ein flüssiges Lösungsmittel gewaschen wird, wodurch giftige Bestandteile (hauptsächlich H_2S und CO_2) selektiv entfernt werden. Das angereicherte Lösungsmittel wird anschließend durch Austreiben der abgetrennten Komponenten regeneriert und wieder dem Absorber zugeführt. Der Wasch- bzw. Absorptionsprozess findet in Säulen statt, die mit strukturierten oder nicht strukturierten Füllkörpern oder Packungen ausgestattet sind. Die Charakteristik eines Lösungsmittels hängt von der Art der Abtrennung (physikalisch oder chemisch) ab. Aus diesem Grund wird bei Synthesegasreinigungsverfahren zwischen physikalischen und chemischen Wäschern unterschieden, welche deutlich unterschiedliche Aufnahmecharakteristiken aufweisen. Die Aufnahmekapazität eines physikalischen Wäschers hängt primär mit dem Henry-Gesetz zusammen und ist praktisch proportional zum Partialdruck der zu entfernenden Komponente. Das führt zu der Tatsache, dass die Lösungsrate für jeden Betriebsdruck annähernd proportional dem Rohgasvolumen ist [6].

In Abbildung 7-2 ist der lineare Zusammenhang zwischen dem Partialdruck der zu entfernenden Komponente (z.B. H_2S oder CO_2) und der Aufnahmekapazität des physikalischen Lösungsmittels dargestellt, wobei mit steigendem Partialdruck auch die Aufnahmekapazität zunimmt.

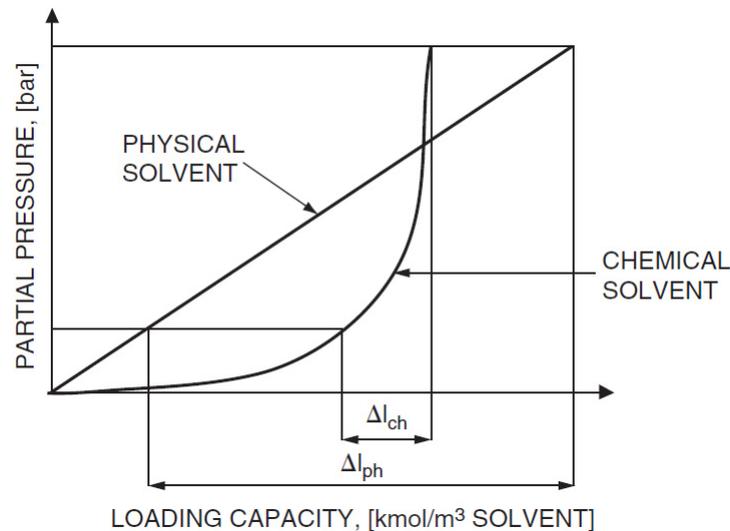


Abbildung 7-2: Gleichgewicht von physikalischer und chemischer Absorption [6]

ΔI_{ch} Änderung der Aufnahmekapazität chemischer Lösungsmittel

ΔI_{ph} Änderung der Aufnahmekapazität physikalischer Lösungsmittel

Im Gegensatz dazu ist die Aufnahmekapazität eines chemischen Wäschers mit der Menge an aktiven Komponenten der Lösung limitiert. Wurde einmal der Sättigungszustand erreicht, was bedeutet, dass keine abzutrennende Komponente mehr chemisch am Lösungsmittel gebunden werden kann, kann nur mehr eine geringe Menge durch physikalische Absorption aufgenommen werden. Die Lösungsrate bei chemischen Lösungsmitteln verhält sich annähernd proportional zu dem Volumen des entfernten Gases [6].

In Abbildung 7-2 ist die Änderung der Aufnahmekapazität (ΔI_{ch} und ΔI_{ph}) bei identischem Partialdruckanstieg von chemischen und physikalischen Lösungsmitteln dargestellt, wobei die deutlich geringere Aufnahmekapazität des chemischen Lösungsmittels (ΔI_{ch}) bei Druckanstieg ersichtlich ist.

Mittlerweile wurden einige Lösungsmittelmischungen entwickelt, welche beide Effekte (chemische und physikalische Absorption) erzielen [6].

Generell erfolgt die Lösungsmittelregeneration durch eine Kombination von Prozessschritten, die in der englischen Fachliteratur als *flashing*, *stripping* und *reboiling* bezeichnet werden. Durch *flashing* und *stripping* wird der maximale Partialdruck der giftigen Komponenten reduziert. In physikalischen Wäschern wird durch das *reboiling* die Temperatur erhöht, wodurch die Giftgaslöslichkeit herabgesetzt wird. In chemischen Wäschern löst die erhöhte Temperatur die chemische Bindung. In solchen Systemen wird die giftige Komponente in derselben chemischen Form freigesetzt, in der sie absorbiert wurde [6].

7.2.1. Chemische Wäscher

Es gibt zwei Arten von Chemikalien, die in der Gaswäsche zum Einsatz kommen. Amine, von denen es viele verschiedene Arten gibt, und Kaliumkarbonat (*potassium carbonate*) [6].

In AGR-Prozessen (*acid gas removal*) kommen chemische Lösungsmittel bei Niederdruckanwendung öfter zum Einsatz als physikalische oder hybride Lösungsmittel. Auf Grund der wässrigen Lösung ist die Mitabtrennung von Kohlenwasserstoffen minimal. In einer üblichen Amin-Einheit reagiert die chemische Lösung exotherm mit den Giftgasbestandteilen. Sie gehen eine schwache chemische Bindung ein, welche zur Regeneration des Lösungsmittels wieder gebrochen werden kann [18].

7.2.1.1. MDEA

Das chemische Lösungsmittel MDEA ist in dieser Diplomarbeit verwendet worden, weswegen es im Folgenden näher beschrieben wird.

In den letzten Jahren kommt MDEA (Methyldiethanolamin), ein Tertiär-Amin, am Gasbehandlungsmarkt vermehrt zur Anwendung. Verglichen zu Primär- und Sekundär-Aminen zeichnet sich MDEA durch folgende Vorteile aus [18]:

MDEA

- hat eine sehr gute Selektivität von H₂S in der Gegenwart von CO₂
- ist resistent gegen Zersetzung durch organische Schwefelverbindungen
- hat eine geringe Korrosionsneigung
- benötigt eine relativ geringe Zirkulationsrate
- benötigt wenig Energie

Kommerziell sind verschiedene MDEA-basierende Lösungsmittel mit hoher H₂S Selektivität erhältlich. In Tabelle 7-1 sind neben weiteren chemischen Lösungsmitteln auch deren Lizenznehmer dargestellt, welche diese in deren Prozessen verwenden.

Tabelle 7-1: Chemische Lösungsmittel in AGR-Prozessen [18]

| Chemical Reagent | Acronym | Process Licensors Using the Reagent |
|----------------------|-----------|--|
| Monoethanolamine | MEA | Dow, Exxon, Lurgi, Union Carbide |
| Diethanolamine | DEA | Elf, Lurgi |
| Diglycolamine | DGA | Texaco, Fluor |
| Triethanolamine | TEA | AMOCO |
| Diisopropanolamine | DIPA | Shell |
| Methyldiethanolamine | MDEA | BASF, Dow, Elf, Snamprogetti, Shell, Union Carbide, Coastal Chemical |
| Hindered amine | | Exxon |
| Potassium carbonate | “hot pot” | Eickmeyer, Exxon, Lurgi, Union Carbide |

In Abbildung 7-3 ist ein Flussbild eines typischen MDEA-Wäschers dargestellt. Der Prozess besteht aus einem Absorber und einem Regenerator (*stripper*), welche durch eine zirkulierende wässrige MDEA-Lösung verbunden sind. Im Absorber wird das Lösungsmittel mit dem Rohgas (unter Druck) in Verbindung gebracht, um das Giftgas zu absorbieren. Die angereicherte Lösung wird auf ein geringeres Druckniveau entspannt (*flash vessel*), aufgewärmt und in den Regenerator gepumpt. Dort wird durch Wärmezufuhr die Reaktion umgedreht und so das Giftgas ausgetrieben (*stripped*). Das magere Lösungsmittel wird am Boden des Regenerators entnommen, abgekühlt, auf den erforderlichen Druck verdichtet und zurück in den Absorber geleitet [18].

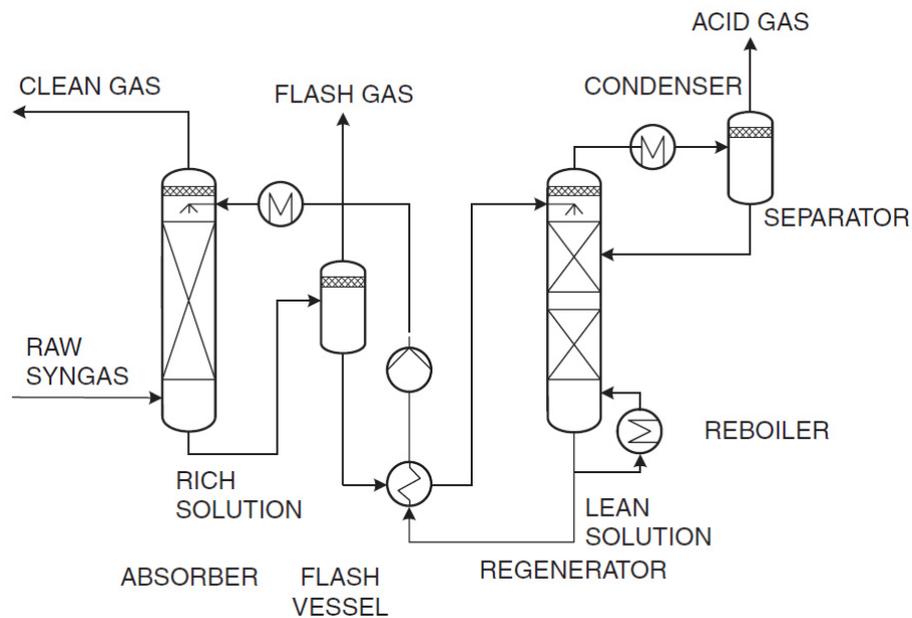


Abbildung 7-3: Typisches MDEA Flussbild [6]

Die typischen Absorberrtemperaturen in Aminprozessen liegen zwischen 27°C und 49°C. Zur Regeneration muss das Lösungsmittel über dessen Siedepunkt erhitzt werden, welcher generell zwischen 104°C und 127°C liegt. Die Zirkulationsrate wie auch der Dampfbedarf können je nach abzuschheidender Menge stark variieren. Der erforderliche Dampfzustand liegt bei 4,5 bar und 151°C [18].

Der Hauptvorteil dieser Systeme ist die Verringerung der Giftgasanteile auf ein geringes Niveau bei niedrigen bis moderaten H₂S-Partialdrücken [18].

7.2.2. Physikalische Wäscher

Physikalische Lösungsmittel werden, verglichen mit chemischen Lösungsmitteln, üblicherweise bei geringeren Temperaturen verwendet. Der Absorptionsprozess geschieht bei erhöhtem Druck und bei Umgebungstemperatur bzw. auch darunter. Für den Regenerationsprozess wird der Druck reduziert und mittels Niederdruckdampf wird das Giftgas bei 4,5 bar indirekt ausgetrieben (*stripped*). Es entspricht der allgemeinen Auffassung, dass physikalische Lösungsmittel immer wirtschaftlicher werden, je höher der Partialdruck der abzuschheidenden Gaskomponente ist. Aufgrund der steigenden Löslichkeit von Giftgasen bei sinkenden Temperaturen wird der Absorptionsprozess bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, was häufig eine Kühlung erfordert. Die Regeneration der Lösungsmittel wird durch *multistage flashing*, also in mehreren Druckreduktionsstufen, durchgeführt [18].

Physikalische Lösungsmittel weisen eine gute Löslichkeit von CO₂, H₂S und COS auf. Je nach Anwendungsfall und gewünschter Selektivität kann die Absorption von H₂S und COS verglichen zu CO₂ erhöht werden [6].

Mehrere physikalische Lösungsmittel, welche aus wasserfreien organischen Lösungen bestehen, sind am Markt verfügbar. Die bekanntesten sind [18]:

- Selexol – verwendet Dimethylether von Polyethylenglycol als Lösungsmittel
- Rectisol – verwendet Methanol als Lösungsmittel
- Purisol – verwendet N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel
- Propylencarbonat – Prozess

In Tabelle 7-2 sind neben einigen physikalischen Lösungsmitteln auch die Unternehmen aufgelistet, welche die Lizenz besitzen diese Prozesse zu verwenden.

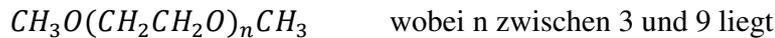
Tabelle 7-2: Physikalische Lösungsmittel in AGR-Prozessen [18]

| Solvent | Solvent/Process Trade Name | Process Licensors |
|--|-----------------------------------|--------------------------|
| Dimethyl ether of polyethylene glycol | Selexol | UOP |
| Methanol | Rectisol | Linde AG and Lurgi |
| Methanol and toluene | Rectisol II | Linde AG |
| N—methyl pyrrolidone | Purisol | Lurgi |
| Polyethylene glycol and dialkyl ethers | Sepasolv MPE | BASF |
| Propylene carbonate | Fluor Solvent | Fluor |
| Tetrahydrothiophenedioxide | Sulfolane | Shell |
| Tributyl phosphate | Estasolv | Uhde and IFP |

7.2.2.1. SELEXOL

Wie auch MDEA als chemisches Lösungsmittel ist das physikalische Lösungsmittel Selexol in einem simulierten Prozess dieser Diplomarbeit verwendet worden und wird daher eingehender beschrieben.

Selexol ist eines der bekanntesten physikalischen Absorptionsmittel und besteht aus einer Mischung von Dimethylether von Polyethylenglycol:



Die selektive Entfernung von H₂S und CO₂ aus einem Gasstrom basiert auf der höheren Löslichkeit von H₂S im Gegensatz zu CO₂. In Abbildung 7-4 ist ein Flussbild eines Selexol-Prozesses zur Abscheidung von H₂S und CO₂ dargestellt. Diese Abbildung ist von Bell et al. [13] übernommen und mit Ergänzungen zur Verdeutlichung des Prozessschemas versehen worden.

Das Synthesegas wird am Boden des Schwefelabsorbers zugeführt. An der Oberseite des Absorbers wird mit CO₂ beladenes Selexol zugegeben. Da Selexol eine höhere Affinität zu H₂S als zu CO₂ aufweist, wird in dieser Kolonne nur H₂S und wenig CO₂ absorbiert. Das von H₂S verminderte Synthesegas wird weiter dem CO₂-Absorber zugeführt, in dem mit mageren Selexol das CO₂ abgetrennt wird. Die CO₂-Affinität von Selexol ist ausreichend schwach, wodurch der Großteil des CO₂ durch Druckabbau wieder entfernt werden kann. Dieser Druckabbau erfolgt in zwei Stufen. Das Gas aus der ersten Druckabbaustufe wird zum Teil wieder verdichtet und dem CO₂-Absorber zugeführt. Das Gas aus der zweiten Druckabbaustufe ist das CO₂-Produktgas [13].

Die Selexollösung bildet eine starke Bindung zu H₂S, wodurch eine Destillationskolonne erforderlich ist, um es von der Lösung zu trennen. Das mit H₂S beladene Lösungsmittel wird am Boden des H₂S-Absorbers entnommen und über einen Wärmetauscher (HX 1) beheizt. Dieser Wärmetauscher (HX 1) wird mit einem heißen, mageren Lösungsmittel, welches durch den H₂S-Regenerator (*stripper*) erzeugt wird, durchströmt. Die dabei ausgetriebenen Gase (*flashed gases*) werden verdichtet und dem H₂S-Absorber zugeführt. Die flüssige Lösung wird dem H₂S-Regenerator (*stripper*) zugeführt. Der H₂S-Regenerator wird durch den Wärmetauscher HX 2 beheizt (z.B. mittels Niederdruckdampf aus einer Dampfturbine), wodurch H₂S aus dem Lösungsmittel ausgetrieben wird. H₂S-reiches Gas verlässt den Regenerator an der Oberseite und wird durch den Wärmetauscher HX 3 gekühlt, wobei enthaltener Wasserdampf auskondensiert. Zur Regelung des Wasseranteils der Lösung wird an dieser Stelle entweder Kondensat entnommen oder hinzugefügt. Das mit H₂S angereicherte Gas wird zur Schwefelaufbereitung anschließend in den CLAUS-Prozess geleitet (siehe Kapitel 7.8). An der Unterseite des H₂S-Regenerators sammelt sich die magere Selexol-Lösung, welche anschließend gekühlt an der CO₂-Absorberoberseite zugeführt wird [13].

Selexol-Anlagen können zur rein selektiven Entfernung von H₂S konfiguriert werden oder nicht-selektiv H₂S und CO₂ abscheiden. Entfernt man den in Abbildung 7-4 dargestellten CO₂-Absorber, wird bei geringerem Lösungsmittel/Gas-Verhältnis bevorzugterweise H₂S abgeschieden. Der größte Anteil an CO₂ verbleibt im behandelten Synthesegas [13].

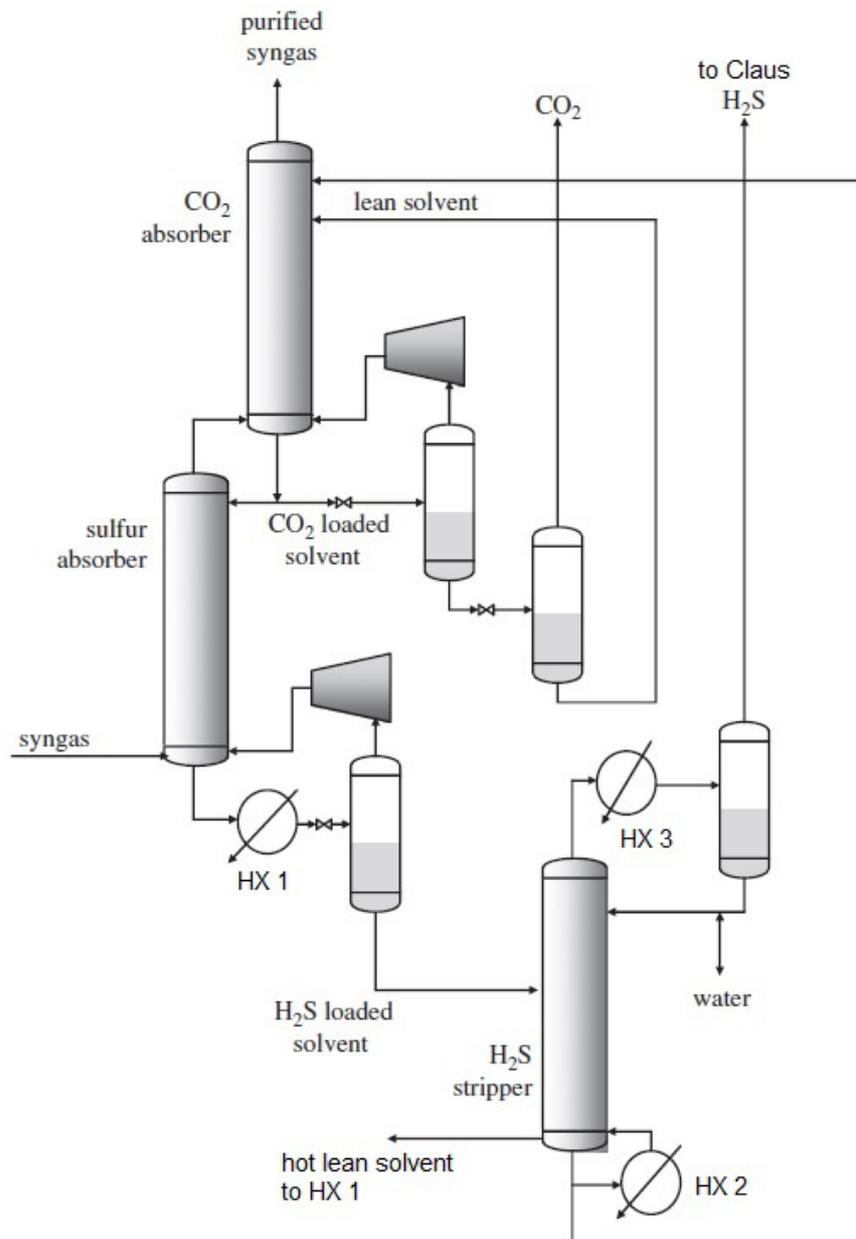


Abbildung 7-4: Selexol-Prozess zur H₂S und CO₂ Entfernung [13]

HX 1, 2, 3 Wärmetauscher
 syngas Synthesegas

7.2.3. Physikalisch-chemische Wäscher

Physikalisch-chemische Wäscher werden auch als hybride Verfahren bezeichnet. Sie nutzen einerseits den Vorteil der höheren Reinheit des behandelten Synthesegases bei der Verwendung von chemischen Lösungen mit der *flash*-Regeneration (Druckreduzierung). Zusätzlich wird aufgrund des physikalischen Lösungsmittels weniger Energie verbraucht [18].

Hauptsächlich werden Amine zusammen mit organischen-physikalischen Lösungsmitteln verwendet. Verglichen zu wässrigen Amin-Lösungen können sie einen höheren Anteil an Giftgaskomponenten aufnehmen, was die Lösungsmittelrate herabsetzt. Außerdem beschleunigt der organische Lösungsmittelanteil die Hydrolyse von COS in H₂S im unteren Bereich des Absorbers, was, verglichen zu reinen Amin-Lösungen, eine verbesserte Schwefelabscheidung zur Folge hat [6].

Prozesse mit gemischten Lösungen arbeiten generell bei Absorbertemperaturen ähnlich jenen von Amin-Prozessen und benötigen keine Kühlung. Sie benötigen ebenfalls geringere Mengen an Dampf, was typisch für eine physikalische Lösung ist [18]. In Tabelle 7-3 sind Unternehmen mit deren lizenzierten Lösungsmittelmischungen angeführt.

Tabelle 7-3: Gemischte Lösungsmittel in AGR-Prozessen [18]

| Solvent/Chemical Reagent | Solvent/Process Trade Name | Process Licensors |
|-------------------------------|----------------------------|-------------------|
| Methanol/MDEA or diethylamine | Amisol | Lurgi |
| Sulfolane/MDEA or DIPA | Sulfinol | Shell |
| Methanol and toluene | Selefining | Snamprogetti |
| (Unspecified) /MDEA | FLEXSORB PS | Exxon |

7.3. Adsorptionsverfahren

Eine zweite sehr bedeutende Gruppe von Gasbehandlungsprozessen basiert auf dem Prinzip der Adsorption von Verunreinigungen an einem Feststoffbett. Manche Prozesse wie der des Molekularsieb-Trockners (*molecular sieve driers*) oder die Druckwechsel-Adsorption (*pressure swing adsorption – PSA*), ermöglichen die *in situ*-Regeneration des Bettmaterials. Andere Prozesse, wie die H₂S-Chemisorption auf Zinkoxid, hingegen können nicht ökonomisch vor Ort regeneriert werden und bedürfen eines ständigen Wechsels. Die Menge der zu adsorbierenden gasförmigen Komponente hängt nicht nur von der Charakteristik der Komponente und des Sorptionsmittels ab, sondern auch von Druck und Temperatur, bei der die Adsorption stattfindet. Die Zunahme der Beladungskapazität bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen ist in Abbildung 7-5 dargestellt. Dieses Verhalten wird auch bei der *in situ*-Regeneration von Sorptionsmitteln wie aktiviertem Kohlenstoff, aktiviertem Aluminium, Kieselgel (*silica gel*) und Molekularsieben verwendet. Der klassische Adsorptions- oder Desorptionskreislauf verwendet sowohl den Temperatureffekt als auch den Druckeffekt. Es erfolgt ein ständiger Wechsel (*swing*) zwischen hohem Druck und niedriger Temperatur (Punkt 1 in Abbildung 7-5) im Falle der Adsorption und niederem Druck und

hoher Temperatur (Punkt 2 in Abbildung 7-5) im Falle der Desorption. Die Beladungsdifferenz ($L_1 - L_2$) ist sehr hoch. Der Druckwechselkreislauf arbeitet bei konstanter Temperatur T_0 zwischen den Punkten 3 und 4. Ein Temperaturwechselkreislauf arbeitet zwischen den Punkten 1 und 5, ist jedoch in der Praxis unüblich [6].

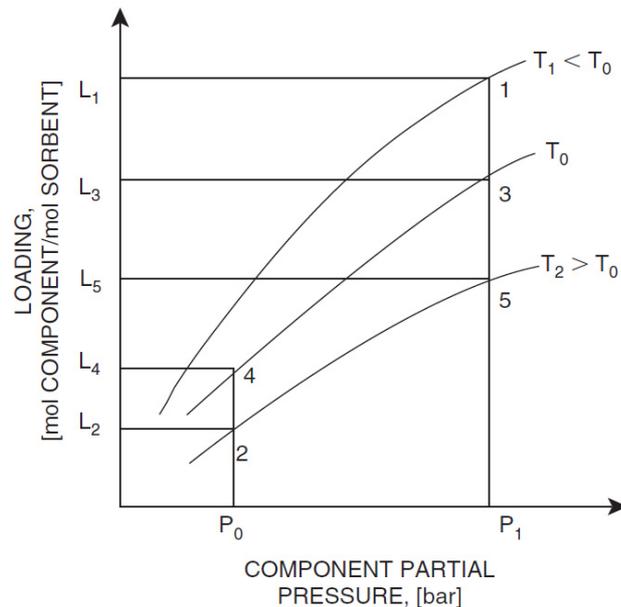


Abbildung 7-5: Adsorptionsbeladung bei verschiedenen Drücken und Temperaturen [6]

7.3.1. Molekularsiebe

Die gängigste Anwendung von Molekularsieben im Bereich der Vergasung ist die Wasser- und CO_2 -Entfernung vor einer Tieftemperaturanlage. Tieftemperaturprozesse, wie die Luftzerlegung oder die kryogene Gaszerlegung, benötigen einen Eingangsgasstrom frei von diesen Stoffen, da diese sonst gefrieren und sich an den Eingangswärmetauschern anlagern und diese blockieren würden. Das Sorptionsmittel wird je nach Anwendungsfall gewählt. Nicht nur die Vorentfernung von Wasser und CO_2 ist in Luftzerlegungsanlagen notwendig. Aus Sicherheitsgründen werden neben Kohlenwasserstoffen neuerdings auch Stickoxide vorab entfernt. In Luftzerlegungsanlagen werden oftmals Molekularsiebe mit Kieselgel (*silica gel*) kombiniert [6].

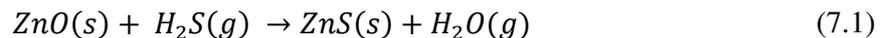
7.3.2. Druckwechsel-Adsorption

Die Druckwechsel-Adsorption (*pressure swing adsorption* - *PSA*) arbeitet als isothermer Kreislauf, in dem die Adsorption bei hohem Druck und die Desorption bei geringem Druck stattfindet. Ein typischer Anwendungsfall der *PSA* ist die Wasserstoffreinigung. Der

Wasserstofftrag moderner PSA-Anlagen liegt zwischen 80 - 90%. Das optimale Druckniveau der Wasserstoffreinigung liegt im Bereich von 15 - 30 bar. Es gibt jedoch zahlreiche andere Anwendungen wie zum Beispiel die Luftzerlegung. Zur Erzeugung von reinem Sauerstoff in geringen Mengen (max. 140 t/Tag) kann die Druckwechsel-Adsorption als Alternative zur Tieftemperaturluftzerlegung (*cryogenic air separation*) verwendet werden. Dabei kann jedoch nur eine Sauerstoffreinheit von bis zu 95% O₂ erreicht werden. Ein Vorteil verglichen zur Tieftemperaturluftzerlegung ist die schnell Anfahrtzeit einer solchen Anlage [6].

7.3.3. Zinkoxid / Kupferoxid

Die Adsorption von H₂S an Zinkoxid ist eine effektive Methode um den Schwefelgehalt in Gasen auf eine Reinheit von weniger als 0,1 ppm zu reduzieren. Diese Reinheit wird von Kupfer- oder Nickelkatalysatoren gefordert, weswegen diese Methode standardmäßig bei der Schwefelabscheidung vor Erdgasreformern verwendet wird. Zinkoxid reagiert mit Schwefelwasserstoff, wodurch Zinksulfid gebildet wird (7.1) [6].



Zinksulfid bildet sich an der Oberfläche des Adsorptionsmittels und diffundiert anschließend in dessen Masse. Durch Erhöhen der Adsorptionstemperatur von 100°C auf 400°C kann die Schwefeladsorptionskapazität von 30% auf 90% der maximalen Kapazität erhöht werden. Zinksulfid besitzt ein höheres molares Volumen als Zinkoxid, wodurch sich die Porosität verringert. Üblicherweise wird das Adsorptionsmittel nicht regeneriert, weswegen es für hohe H₂S-Konzentrationen praktisch nicht verwendet wird. Das Eingangsgas in ein Zinkoxidbett ist oftmals ein aus Erdgas oder Kohle erzeugtes Synthesegas, von dem der Großteil des Schwefels bereits von einem flüssigen Lösungsmittel in einer AGR (*acid gas removal*) Anlage abgeschieden wurde [13].

7.4. Membranverfahren

Gastrennungsmembrane im Synthesegasbereich nutzen die unterschiedlichen Löslichkeits- und Diffusionseigenschaften von verschiedenen Gasen in Polymermembranen. Die Transportrate einer Komponente durch eine Membrane verhält sich annähernd proportional zur Partialdruckdifferenz derselben Komponente zwischen den beiden Membranseiten. Polymermembrane werden in letzter Zeit vermehrt eingesetzt. Sie werden beispielsweise in der Erdgasbehandlung zur CO₂-Abtrennung oder im Synthesegasbereich zur Wasserstoffseparation verwendet. Membraneinheiten werden üblicherweise in Packungen geliefert, welche aus Bündeln von Hohlfaserrohren bestehen. Das Eingangsgas wird an der Außenseite der

Hohlfaserrohre vorbeigeführt wobei der durchlässige Anteil des Gases (z.B. Wasserstoff) an der Innenseite gesammelt wird. Auslegungsvariable ist neben der gewählten Druckdifferenz die gesamte Oberfläche des Polymers. Polymermembranen haben zwei für die Auslegung eines Systems wichtige Charakteristika. Zum einen sind die Druckverluste der Gasströme äußerst gering, zum anderen haben Membrane aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionseigenschaften eine limitierte Selektivität. Dies führt zum Beispiel bei der Wasserstofftrennung zu einem nicht sehr reinen Wasserstoffstrom. Dennoch kann die Membrantechnologie, verbunden mit der Druckwechsel-Adsorption (siehe Kapitel 7.3.2), eine sehr attraktive Lösung darstellen. Abbildung 7-6 und Tabelle 7-4 zeigen ein Beispiel für eine Wasserstoffabscheidung aus dem Synthesegas in einer IGCC-Anlage mittels einer Kombination aus einer Membranabscheidung und einer Druckwechsel-Adsorption (PSA) zur Gewinnung von 100% reinen Wasserstoff [6].

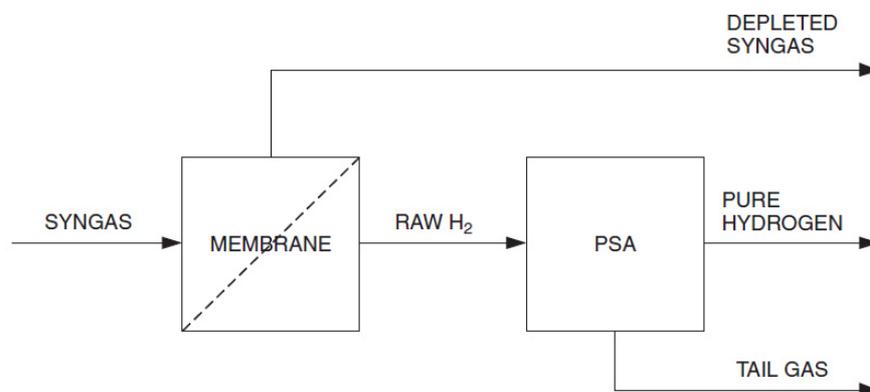


Abbildung 7-6: Membran und PSA Kombination [6]

Die Membrane produziert rohen Wasserstoff bei leicht reduziertem Druck mit nur geringem Verlust an anderen Synthesegaskomponenten, welche nicht in der Gasturbine verwendet werden können. Der rohe Wasserstoff hat, abhängig von Synthesegaszusammensetzung und Druck, eine Reinheit von 70 – 90 mol%. Dies erhöht die Effizienz der Druckwechsel-Adsorption (PSA) deutlich verglichen zur direkten Synthesegaszufuhr. Aufgrund der viel geringeren Menge an zu adsorbierenden Abgas (*tail gas*) kann die Druckwechsel-Adsorptionsanlage auch kleiner ausgeführt werden [6].

Tabelle 7-4: Massenbilanz Membrane/PSA Kombination [6]

| | | Syngas in (mol%) | Syngas out (mol%) | Raw H ₂ (mol%) | Pure H ₂ (mol%) | Tail gas (mol%) |
|-----------------|--------|---------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| CO ₂ | | 8.6 | 8.4 | 9.4 | | 31.4 |
| CO | | 43.8 | 52.4 | 7.9 | | 26.3 |
| H ₂ | | 45.3 | 36.5 | 82.4 | 100.0 | 41.2 |
| CH ₄ | | 2.3 | 2.7 | 0.3 | | 1.1 |
| Total | kmol/h | 6635 | 6499 | 1275 | 893 | 382 |
| Pressure | bar | 50 | 49 | 25 | 24 | 1.3 |

7.5. Heißgasreinigung

Wie schon erwähnt erfordert die Synthesegasreinigung in Kraftwerksanwendungen die Kühlung des Synthesegases auf Umgebungstemperatur oder auch darunter. Der dadurch verursachte Energieverlust ist ein Grund für das Interesse an einer Heißgasreinigung. Der Temperaturbereich liegt hierfür zwischen 250 – 500°C. Für die Heißgasreinigung müssen Verunreinigungen wie Partikel (Flugasche und Holzkohle), gasförmige Komponenten (H₂S, COS, NH₃, HCN, HCl) und Alkali-Arten berücksichtigt werden. Bei Temperaturen über 500°C können alkalische Stoffe nicht mehr gefiltert werden. Aus diesem Grund und auch wegen Gründen des Materials wurden noch keine Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt [6].

7.6. CO-Shift

Die CO-Shift Reaktion (4.8) kann als zusätzlicher Prozess neben der Vergasung eingeführt werden. Durch die CO-Shift-Reaktion kann bei geringen Temperaturen das H₂/CO-Verhältnis im Synthesegas verändert und somit die Wasserstoffproduktion der Anlage maximiert werden. Wie aus der Reaktion (4.8) ersichtlich kann aus 1 mol Kohlenstoffmonoxid 1 mol Wasserstoff erzeugt werden. Die Reaktion ist äquimolar und somit druckunabhängig. Die CO-Shift-Reaktion wird durch eine Vielzahl von Katalysatoren im Temperaturbereich von 200 – 500°C hervorgerufen. Die Wahl der Katalysatortype hängt vom Anwendungstemperaturbereich und der Synthesegasqualität (Schwefelanteil) ab [6].

7.7. COS Hydrolyse

In allen Synthesegasen, welche durch Vergasung erzeugt werden ist Schwefel nicht nur als Schwefelwasserstoff (H₂S), sondern auch als Kohlenstoffoxidsulfid (COS) vorhanden.

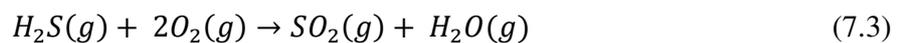
Mit manchen Entschwefelungsverfahren, wie zum Beispiel Rectisol kann COS gemeinsam mit H₂S abgeschieden werden. Andere wiederum, insbesondere Amin-Verfahren, erfordern die Umwandlung von COS in H₂S um den Schwefel zu entfernen. Dieser Vorgang wird durch die katalytische COS-Hydrolyse am besten erreicht [6]:



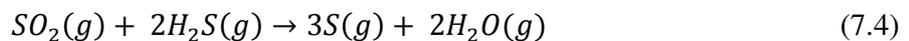
Diese Reaktion wird durch einen Katalysator im Temperaturbereich von 160 – 300°C verursacht. Verschiedenartige Katalysatoren wie zum Beispiel promotiertes Chromoxid-Aluminium, rein aktiviertes Aluminium oder Titanoxid kommen zum Einsatz. Tiefere Temperaturen fördern das Hydrolysegleichgewicht. Typisch optimale Temperaturbereiche liegen zwischen 150 – 200°C. Abhängig von den Prozessbedingungen kann der COS-Rückstand auf 5 – 30 ml/Nm³ reduziert werden. Die genannten Katalysatoren bewirken ebenfalls die HCN-Hydrolyse [6].

7.8. Claus-Prozess

Nach der Entfernung von H₂S aus dem Synthesegas wird es üblicherweise im Claus-Prozess in elementaren Schwefel verwandelt. Hierbei wird das im Gasstrom enthaltene H₂S mit Luft zu 1/3 verbrannt um SO₂ zu erhalten:



Das SO₂ reagiert mit dem nicht verbrannten H₂S und bildet elementaren Schwefel und Wasser:



Der Luftanteil im Brenner wird so eingestellt, dass nur 1/3 des H₂S verbrannt wird und gleichzeitig die Stöchiometrie der Reaktion (7.4) erfüllt ist. Die bei der H₂S-Verbrennung anfallende Verbrennungswärme wird zum Teil in einem Boiler genutzt, um Dampf zu erzeugen. Im nachfolgenden Kondensator wird das Gas gekühlt um flüssigen Schwefel zu kondensieren. In Abbildung 7-7 ist eine typische Konfiguration eines dreistufigen Claus-Prozesses abgebildet. Diese Anlage ist mit drei katalytischen Konvertern ausgeführt. Jeder dieser Konverter treibt die Reaktion (7.4) voran um den verbleibenden SO₂- und H₂S-Anteil im Gasstrom zu elementarem Schwefel und Wasser zu konvertieren. Ein Erhitzer erwärmt vor

jedem Konverter das Gasgemisch etwas über die Taupunkttemperatur von Schwefel. Nach jedem Konverter wird der Schwefel in einem Kondensator kondensiert [13].

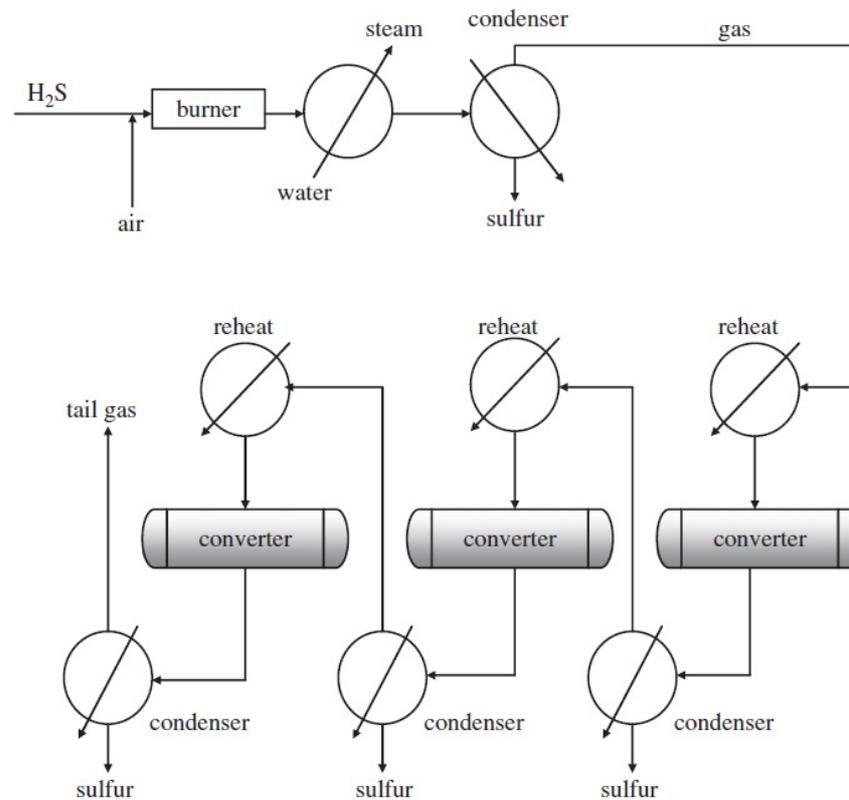


Abbildung 7-7: Dreistufiger Claus-Prozess [13]

7.8.1. Shell's SCOT-Prozess

Eine Art von Abgasbehandlung ist der von Shell entwickelte SCOT-Prozess (*Shell Claus Off Gas Treating*). Es sind mittlerweile zahlreiche ähnliche Prozesse am Markt erhältlich [6]. Das Abgas aus dem Claus-Prozess besteht zum Großteil aus Stickstoff und Argon, den inerten Bestandteilen von Luft, welche dem Brenner zugeführt werden. Die Konvertierungsrate in einem Claus-Prozess liegt jedoch nicht höher als 97%, wodurch noch ein wesentlicher Anteil an H_2S und SO_2 im Abgas zu finden ist. Diese Schwefelgase sind giftige Luftschadstoffe, weshalb sie nicht in die Atmosphäre gelangen dürfen. Der SCOT-Prozess wird verwendet, um die Schwefelgase aus dem Claus-Abgas zu entfernen. Wasserstoff wird gemeinsam mit dem Abgas in einen katalytischen Wasserstoffreaktor geleitet, in dem alle restlichen Schwefelverbindungen in H_2S verwandelt werden. Dieses Gas wird anschließend weiter in einen Schwefel-Abscheidungsprozess (*AGR*) basierend auf einer MDEA-Lösung (siehe Kapitel 7.2.1.1) geleitet. Das schwefelfreie Abgas wird in die Atmosphäre entlassen und das abgeschiedene H_2S -Gas dem Claus-Prozess zugeführt [13].

8. Stoffdatenvergleich

In der gegenwärtigen Arbeit ist die Simulationssoftware IPSEpro der Firma SimTech verwendet worden. In der Dokumentation des Programmmoduls PSE (Process Simulation Environment) wird diese Software wie folgt beschrieben:

„IPSEpro ist eine hoch flexible und umfassende Umgebung für das Modellieren und die Analyse von Prozessen in der Energietechnik, Verfahrenstechnik und vielen anderen Bereichen. IPSEpro wurde mit dem Ziel entwickelt Probleme zu lösen, welche aus Netzwerken von diskreten Komponenten und deren bestehenden Verbindungen bestehen. Mit IPSEpro erstellen Sie Modelle von beliebigen Prozesssystemen. Diese bestehen aus Komponenten, entnommen aus einer Standard-Bibliothek oder aus Modellen, die selbst erstellt wurden. Keine vordefinierten Prozessmodelle schränken die Flexibilität des Pakets ein“ [19].

In diesem Programm werden zur Berechnung von Prozessen Stoffströme in sogenannten „streams“ definiert. Die chemische Zusammensetzung eines Stoffstroms ist dabei frei wählbar. Die Berechnung dieser Ströme erfolgt nach den Gesetzen der Thermodynamik, wobei Gasgemische als ideales Gas berechnet werden.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte vorab ein Vergleich der aktuell verwendeten Stoffwertdatenbank zur Berechnung der Realgaseigenschaften von CO₂-/H₂O-Gemischen, deren Formulierung am Institut für Thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik der TU Graz entwickelt wurde, mit einer neueren des *National Institut of Standards and Technology* (NIST) durchgeführt werden.

Mit dem Programmmodul PSExcel ist es möglich Daten von IPSEpro in Excel zu exportieren. Dabei sind Stoffwerte eines definierten Wasser-Kohlendioxid-Gemisches bei verschiedenen Druck und Temperaturniveaus mit den Werten der NIST-Datenbank verglichen worden.

Es stellte sich heraus, dass die Unterschiede unter 1% liegen. Da diese Unterschiede der Datenbank von NIST zur der des Instituts nur gering waren, wurde auf den Wechsel zu dieser Datenbank verzichtet.

9. Simulationsmodule

Zur Simulation der Kraftwerksprozesse mit der Simulationssoftware IPSEpro werden Programmmodule verwendet, welche zum Teil aus der Standard-Bibliothek stammen, zum Teil speziell entwickelt worden sind.

Nachfolgend werden einige Module bzw. Änderungen an Modulen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, erläutert. Die Programmcodes selbst sind im Anhang anzufinden.

9.1. Vergasungsreaktor - Gibbs-Modul

Dieses Modul, genannt „Gibbs_Schwefel“, stammt ursprünglich aus der Programmbibliothek des Instituts für Wärmetechnik der TU Graz. Matthias Mayr [14] hat dieses Modul zur Simulation eines Kohlevergasungsprozesses in seiner Diplomarbeit verwendet, wodurch kleine Änderungen notwendig waren. Im Rahmen einer Projektarbeit am Institut für Thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik der TU Graz ist die Berücksichtigung des Schwefelanteils am Vergasungsprozess ergänzt worden. Diese überarbeitete Version des Moduls ist auch in der gegenwärtigen Diplomarbeit zur Anwendung gekommen. Weitere Anpassungen waren jedoch erforderlich, welche nachfolgend beschrieben werden.

Die bei der Vergasung von Kohle anfallende Asche verlässt den Vergaser bei hohen Temperaturen meist in flüssiger Form. Dies bewirkt einen Wärmeverlust in der Energiebilanz des Vergasers. Bislang wurde im Vergasungsmodul die Aschetemperatur gleich der Kohleeintrittstemperatur gesetzt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit ist dies korrigiert worden. Dadurch kann die jeweilig gewünschte Aschetemperatur gesetzt werden. Weiters ergab sich bei Durchführung einer Massenbilanz, dass das inerte Gas Argon im bestehenden Modul nicht mitgerechnet worden war, was ebenfalls berichtigt werden musste.

Das Vergasungsmodul (Gibbs-Modul) errechnet anhand der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Reaktionsgleichungen die Zusammensetzung des Synthesegases. Dabei müssen die zugeführten Stoffströme vorab definiert werden. Der zugeführte Festbrennstoff (z.B. Kohle) wird anhand der Elementarzusammensetzung und durch dessen spezifische Wärmekapazität definiert. Die Zufuhr des für die Vergasungsreaktion notwendigen Sauerstoffs sowie weiterer Gase erfolgt durch Definition eines Gasstroms. In den nachfolgenden Simulationen werden alle in den Vergaser strömenden Gase wie auch Dampf und CO_2 als ideales Gasgemisch ausgeführt.

Das Gibbs-Modul beinhaltet verschiedene Strahlungsmodelle und die Möglichkeit, Wärme über Wärmetauscherflächen abzuführen. Dabei kann beispielsweise die Austrittstemperatur des

Synthesegas aus dem Vergaser fixiert werden und die anfallende Reaktionswärme an einen Dampf- oder Wassermassenstrom abgegeben werden.

Mit den in Kapitel 10.2 beschriebenen Stoffströmen (Kohle, Sauerstoff, Dampf und Stickstoff) ist eine Vergasungssimulation durchgeführt worden (siehe Abbildung 9-1).

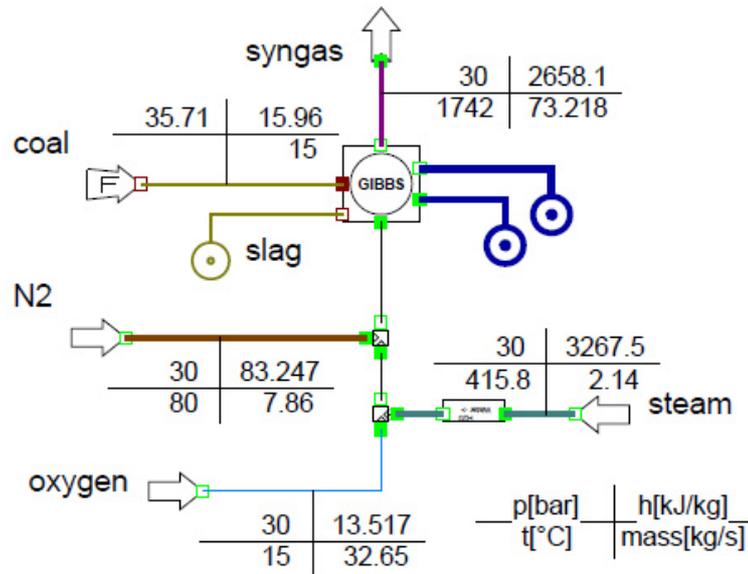


Abbildung 9-1: IPSEpro-Schaltbild Kohlevergaser

Dabei ist die errechnete Synthesegaszusammensetzung mit dem in Kapitel 10.2 beschriebenen Referenzprozess [20] verglichen worden. Die Vergasung ist mit und ohne dem Strahlungsmodell im Gibbs-Modul berechnet worden. Bei der Berechnung ohne Verwendung des Strahlungsmodells bzw. ohne der Kühlung des Reaktors ergibt sich eine Reaktionstemperatur von 1742°C, welche zugleich der Synthesegastemperatur am Vergaseraustritt entspricht (siehe Abbildung 9-1). Wird das Strahlungsmodell verwendet und das Synthesegas am Vergaseraustritt wie im Referenzprozess [20] mit 1550°C fixiert, errechnet sich die Synthesegaszusammensetzung bei genau diesen 1550°C. Das Ergebnis in Tabelle 9-1 zeigt, dass die Fixierung der Reaktionstemperatur auf 1550°C eine größere Abweichung zum Referenzprozess aufweist. Aus diesem Grund ist das Strahlungsmodell in den nachfolgend beschriebenen Prozessen (siehe Kapitel 10, 11 und 12) nicht verwendet worden. Die errechnete Synthesegaszusammensetzung bei 1742°C zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zu den Angaben der Referenz. Eine detaillierte Diskussion dieser Ergebnisse wird im Kapitel 10.2.2 durchgeführt.

Tabelle 9-1: Synthesegasvergleich Vergasung [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ | C ₃ H ₈ |
|---------------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|
| Referenz [20] | 59,20 | 2,60 | 23,28 | 3,99 | 0,31 | 0,95 | 9,67 | 0,00 | k.A. | - |
| t = 1742°C | 59,11 | 2,35 | 23,57 | 4,11 | 0,25 | 0,94 | 9,62 | 0,00 | 0,05 | - |
| t = 1550°C | 58,87 | 2,61 | 23,74 | 3,92 | 0,29 | 0,94 | 9,62 | 0,00 | 0,01 | - |
| PGP_Lib | 58,65 | 3,70 | 19,09 | 6,09 | 0,32 | 1,00 | 10,21 | 0,00 | 0,00 | 0,94 |

Die Berechnung der Synthesegaszusammensetzung erfolgt im verwendeten Gibbs-Modul unabhängig vom vorherrschenden Vergasungsdruckniveau. Um den möglichen Druckeinfluss in der Berechnung des Vergasungsprodukts zu ermitteln, ist die Vergasungssimulation mit einem weiteren IPSEpro-Vergasungsmodul durchgeführt worden. Dieses Vergasungsmodul aus der Modellbibliothek PGP_Lib (*Pyrolysis and Gasification Prozess Library*) ist von Tobias Pröll und Hermann Hofbauer [21] für die Simulation von Biomassevergasungsprozessen entwickelt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Die Vergasung kann im PGP_Lib-Modul mittels zweier Modelle berechnet werden: ein reines Massen- und Energiebilanzmodell, mithilfe dessen zusätzlich die CO-Shift-Reaktion (4.8) ins Gleichgewicht gezwungen werden kann, sowie ein Gibbs-Modell, anhand welchem weitere Reaktionen ins Gleichgewicht gezwungen werden können. Bei Verwendung des Gibbs-Modells ergibt sich die in Tabelle 9-1 dargestellte Synthesegaszusammensetzung bei einer Reaktionstemperatur von 1858°C, wobei die CO-Shift-Reaktion (4.8) sowie die Methanisierungs-Reaktion (4.9) ins Gleichgewicht gesetzt worden sind. Dieses Ergebnis zeigt die größte Abweichung zum Referenzprozess [20]. Die Berechnung bei unterschiedlichen Vergasungsdruckniveaus liefert aber auch im PGP_Lib stets identische Werte, was zeigt, dass die Vergasungsprodukte ebenfalls unabhängig vom Druck berechnet werden.

9.2. Shift-Reaktoren

In den Modulen „Shift_htex“ (Shift-Reaktor 1) und „LT_shift“ (Shift-Reaktor 2) wird die CO-Shift- Reaktion (4.8) simuliert.

Diese Module sind bereits in der Arbeit von Mayr [14] verwendet worden. Im Zuge der Simulation des in Kapitel 11 beschriebenen Prozesses ergaben sich Unstimmigkeiten im Produktgasergebnis der CO-Shift-Reaktion verglichen zum Referenzprozess [20]. Bei näherer Betrachtung der verwendeten Reaktionsgleichungen sind zwei mögliche Ursachen entdeckt worden. Die Gleichgewichtskonstante der CO-Shift-Reaktion ist in Abhängigkeit der Temperatur des Eintrittsgases errechnet worden. Da sich jedoch aufgrund der exothermen CO-Shift Reaktion eine Erhöhung der Temperatur ergibt, ist diese Reaktionstemperatur maßgebend für das Gleichgewicht. In dieser Diplomarbeit ist in den Gleichungen des Modules die

Austrittstemperatur als maßgebende Temperatur zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstante der Shift-Reaktion verwendet worden. Weiters wurde die Berücksichtigung des Argon-Anteils im Gasstrom ergänzt, welche im übernommenen Modul fehlte. Die Simulation (siehe Kapitel 11) erforderte ebenfalls die Erstellung eines Shift-Moduls, welches eine integrierte Kühlung aufweist. Mit diesem Modul ist es möglich, die bei der exothermen CO-Shift-Reaktion entstehende Wärme über einen integrierten Wärmetauscher abzuführen und so eine gewünschte Austrittstemperatur zu erreichen.

Um die Änderungen, welche in den Gleichungen der Shift-Module gemacht worden sind, zu überprüfen, ist ein Vergleich mit den veröffentlichten Angaben von Lozza et al. [20] gemacht worden. Dabei werden Synthesegasströme, welche von Lozza et al. [20] in einem IGCC-Prozess mit CO₂-Abscheidung berechnet werden, als Eingangsgasströme in den Shift-Reaktoren verwendet. Die Synthesegaszusammensetzung am Austritt aus den Shift-Reaktoren ist anschließend mit den angegebenen Werten der Referenz verglichen worden [20].

Hochtemperatur-Shift-Reaktor mit integrierter Wärmeabfuhr

In diesem Shift-Reaktor 1 (siehe Abbildung 9-2) wird ein Synthesegasstrom mit der in Tabelle 9-2 dargestellten Zusammensetzung bei einer Temperatur von 246,5°C und 40,99 bar umgesetzt. Die durch die exotherme Reaktion anfallende Wärme wird soweit abgeführt, damit sich eine Temperatur von 400°C am Reaktoraustritt einstellt.

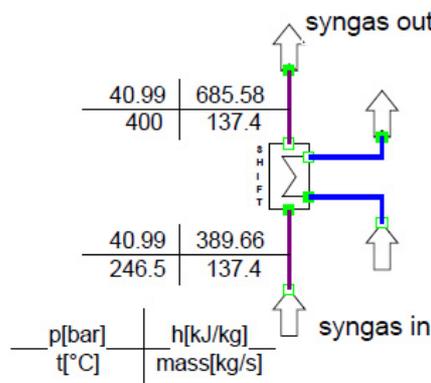


Abbildung 9-2: IPSEpro-Symbolbild Shift-Reaktor 1

Tabelle 9-2: Gaszusammensetzung Eintritt Shift-Reaktor 1 [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ |
|------------------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|
| Lozza et al.[20] | 31,37 | 1,38 | 12,33 | 49,13 | 0,16 | 0,50 | 5,13 | 0,00 |

Die errechneten Werte der Produktgaszusammensetzung sind in Tabelle 9-3 jenen Werten der Referenz [20] gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen eine etwas geringere Umwandlung des

Kohlenstoffmonoxids (CO) mit Wasser (H₂O) in Wasserstoff (H₂) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Es ergibt sich auch ein geringfügig erhöhter Heizwert des Produktgases aus der Simulation (siehe Tabelle 9-4).

Tabelle 9-3: Gaszusammensetzung Austritt Shift-Reaktor 1 [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ |
|-------------------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|
| Lozza et al. [20] | 4,20 | 28,55 | 39,50 | 21,96 | 0,16 | 0,50 | 5,13 | 0,00 |
| Reaktor 1 | 4,32 | 28,36 | 39,44 | 22,10 | 0,16 | 0,50 | 5,12 | 0,00 |

Tabelle 9-4: Heizwertvergleich Shift-Reaktor 1

| | |
|--------------------|------------------------|
| Reaktor 1 | 5379,3 $\frac{kJ}{kg}$ |
| Lozza et al. [20]* | 5362 $\frac{kJ}{kg}$ |
| Differenz | 17,3 $\frac{kJ}{kg}$ |

*Heizwert ist in der Quelle [20] nicht angegeben, sondern wurde mit dem Programm IPSEpro errechnet.

Ein Vergleich der abgeführten Wärme kann aufgrund fehlender Angaben der Referenz [20] nicht gemacht werden.

Niedertemperatur-Shift-Reaktor

Dieser Shift-Reaktor 2 (siehe Abbildung 9-3) ist dem zuvor beschriebenen Shift-Reaktor 1 nachgeschaltet. Somit kann die von Lozza et al. [20] angegebene Synthesegaszusammensetzung am Austritt aus Shift-Reaktor 1 gleich jener am Eintritt des Shift-Reaktors 2 (siehe Tabelle 9-3) gesetzt werden. Die Eintrittstemperatur in Shift-Reaktor 2 ist mit 210°C und der Druck mit 39,98 bar definiert. Die durch die exotherme Reaktion anfallende Wärme wird nicht wie im zuvor beschriebenen Reaktor 1 abgeführt, sondern verursacht ausschließlich einen Temperaturanstieg des Produktgases.

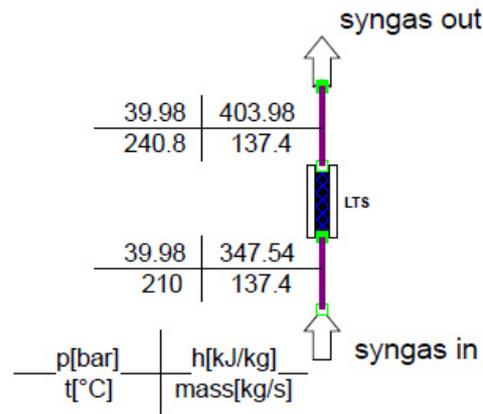


Abbildung 9-3: IPSEpro-Symbolbild Shift-Reaktor 2

In Tabelle 9-5 ist der Produktgasvergleich dargestellt. Im eigenen Shift-Reaktor 2-Modul findet eine etwas höhere Umwandlung des Kohlenstoffmonoxids statt.

Tabelle 9-5: Gaszusammensetzung Austritt Shift-Reaktor 2 [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ |
|-------------------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|
| Lozza et al. [20] | 0,80 | 31,95 | 42,90 | 18,56 | 0,16 | 0,50 | 5,13 | 0,00 |
| Reaktor 2 | 0,71 | 31,97 | 43,05 | 18,49 | 0,16 | 0,50 | 5,12 | 0,00 |

Die errechnete Austrittstemperatur aus Reaktor 2 beträgt 240,8°C und ist somit etwas geringer als der von Lozza et al. [20] angegebene Wert von 248,5°C. In Tabelle 9-6 ist wiederum ein Heizwertvergleich der beiden Produktgasströme dargestellt. Aufgrund des Temperaturunterschieds von 7,7°C erklärt sich der erhöhte Heizwert des Produktgases aus dem simulierten Reaktor 2.

Tabelle 9-6: Heizwertvergleich Shift-Reaktor 2

| | |
|--------------------|------------------------|
| Reaktor 2 | 5305,5 $\frac{kJ}{kg}$ |
| Lozza et al. [20]* | 5292,7 $\frac{kJ}{kg}$ |
| Differenz | 12,8 $\frac{kJ}{kg}$ |

* Heizwert ist in der Quelle [20] nicht angegeben, sondern wurde mit dem Programm IPSEpro errechnet.

Die Ergebnisse beider getesteten Shift-Reaktoren liefern ausreichend genaue Werte, weshalb sie in der Simulation des in Kapitel 11 beschriebenen IGCC-Prozesses verwendet worden sind.

9.3. Synthesegasreinigung MDEA

In den nachfolgend simulierten Prozessen (siehe Kapitel 10 und 12) ist die Synthesegasreinigung mit dem chemischen Absorptionsmittel MDEA (siehe Kapitel 7.2.1.1) durchgeführt worden. Dies erforderte die Erstellung eines Moduls (siehe Abbildung 9-4), welches den MDEA-Prozess in der Art von einer „black box“ simuliert.

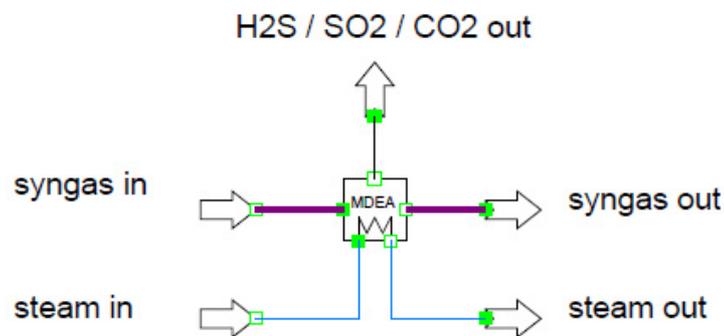


Abbildung 9-4: IPSEpro-Symbolbild MDEA

Das MDEA-Modul, genannt „MDEA_H2S_SO2“, wird dazu verwendet, um aus einem Gasstrom den Schwefelanteil in Form von H₂S und SO₂ vollständig abzutrennen. Aufgrund der Affinität zu H₂S und CO₂ der MDEA-Lösung muss ein Anteil an CO₂ im abgetrennten Schwefelstrom berücksichtigt werden. Zur Berücksichtigung des thermischen Energiebedarfs des MDEA-Prozesses kann die erforderliche Wärme definiert werden. Diese Wärme muss über einen Dampf- bzw. Heißwasserstrom zugeführt werden. Der elektrische Energieaufwand kann ebenfalls definiert und abhängig vom abgeschiedenen Schwefelstrom errechnet werden. Tabelle 9-7 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Faktoren. Diese Werte stammen aus der Publikation von Lozza et al. [20], wobei darauf hinzuweisen ist, dass in deren Arbeit die Werte nur auf die abgeschiedene Menge H₂S bezogen sind, da sie keinen SO₂-Anteil in den Gasströmen definieren. Wie in Kapitel 10.2.2 erläutert wird, entspricht die Summe der errechneten Molanteile von H₂S und SO₂ gleich jener Menge von H₂S, welche von Lozza et al. [20] angegeben wird. Aus diesem Grund sind identische Berechnungsfaktoren verwendet worden.

Tabelle 9-7: MDEA Berechnungsfaktoren

| | |
|--|--|
| CO ₂ -Anteil im Schwefelstrom | $1,1 \frac{kmol_{CO_2}}{kmol_{(H_2S+SO_2)}}$ |
| Wärmeenergiebedarf | $16 \frac{MJ_{th}}{kg_{(H_2S+SO_2)}}$ |
| el. Energiebedarf | $1 \frac{MJ_{el}}{kg_{(H_2S+SO_2)}}$ |

9.4. Synthesegasreinigung Selexol

Die Synthesegasreinigung mit dem physikalischen Absorptionsmittel Selexol ist wie in Kapitel 7.2.2.1 beschrieben ein aufwendiger Prozess, welcher viel Detailwissen erfordert. Für die Anwendung dieses Verfahrens in der nachfolgend beschriebenen Simulation (siehe Kapitel 11) ist das Modul „CO₂_Abscheider_Selexol“ erstellt worden (siehe Abbildung 9-5), welches den Selexol-Prozess in der Art einer „black box“ simuliert. Diese „black box“ berücksichtigt die Abscheidung des in einem Gaststrom enthaltenen Schwefel- und Kohlendioxidanteils sowie den erforderlichen thermischen und elektrischen Energieaufwand des Prozesses.

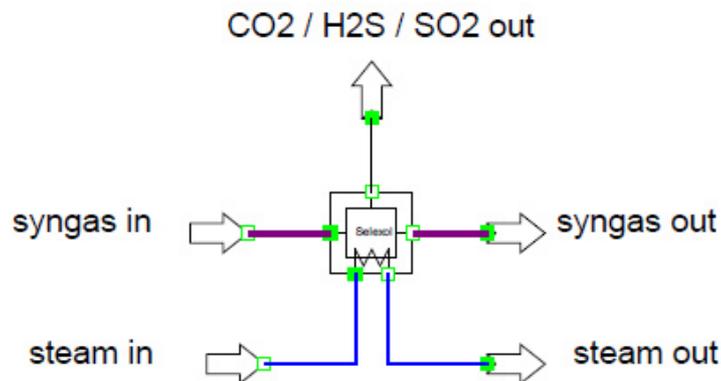


Abbildung 9-5: IPSEpro-Symbolbild Selexol

Der Schwefelanteil wird aus dem Gasstrom in Form von H₂S und SO₂ vollständig entfernt. Der Abscheidegrad des CO₂ aus dem Gasstrom kann definiert werden.

Der thermische sowie der elektrische Energiebedarf wird in Abhängigkeit der abgeschiedenen Menge an CO₂ berechnet. Hierfür sind Werte aus der technischen Fachliteratur [16] entnommen worden, welche in Tabelle 9-8 angeführt sind.

Tabelle 9-8: Selexol Berechnungsfaktoren

| | |
|--------------------|--|
| Wärmeenergiebedarf | $84,18 \frac{\text{kWh}_{\text{th}}}{\text{ton}_{\text{CO}_2}} \equiv 0,30305 \frac{\text{MJ}_{\text{th}}}{\text{kg}_{\text{CO}_2}}$ |
| el. Energiebedarf | $52,4 \frac{\text{kWh}_{\text{el}}}{\text{ton}_{\text{CO}_2}} \equiv 0,18864 \frac{\text{MJ}_{\text{el}}}{\text{kg}_{\text{CO}_2}}$ |

Der thermische Wärmebedarf des H₂S-Austreibers in der Selexolanlage muss über einen Dampf- bzw. Heißwasserstrom zugeführt werden. Dabei muss die Selexollösung auf eine Temperatur über 150°C erwärmt werden [16]. Der abgeschiedene Schwefel wird mit dem abgeschiedenen CO₂ zusammengefasst und verlässt das Modul als gemeinsamer Gasstrom.

9.5. Sauerwasser-Stripper

Die Regeneration des anfallenden Sauerwassers aus dem Wasserwäscher benötigt Wärme, welche von einem Dampf- oder Heißwasserstrom entnommen werden kann (siehe Kapitel 7.1). Hierfür ist ein einfaches Wärmeverbrauchsmodul, genannt „stripper_heat“, erstellt worden. Als Wärmebedarf werden 12 kJ/MJ_{Hu_Kohle} veranschlagt. Dieser Wert stammt aus der Publikation von Lozza et al. [20]. Das Modul ist so aufgebaut, dass für den speziellen Fall eines Kohlevergasungskraftwerks, der Massenstrom sowie der untere Heizwert (H_u) der zugeführten Kohle gesetzt werden muss, woraus der erforderliche Wärmebedarf errechnet wird. Dieser wird anschließend aus dem zugeführten Dampf- oder Heißwasserstrom entnommen.

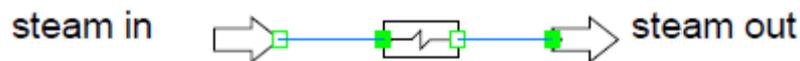


Abbildung 9-6: IPSEpro-Symbolbild Sauerwasser-Stripper

Dieses Modul erfüllt den in dieser Diplomarbeit erforderlichen Zweck, hat jedoch noch Verbesserungspotential hinsichtlich der Definition der Wärmequelle.

10. IGCC ohne CO₂-Abscheidung

Das folgende Kapitel beschreibt die Simulation eines IGCC-Prozesses mit einem Shell-Kohlevergaser ohne CO₂-Abscheidung. Was die Forschungsliteratur anbelangt, beschäftigen sich mittlerweile schon zahlreiche Publikationen mit der Simulation eines IGCC-Prozesses. Meist ist die Prozessbeschreibung jedoch nicht vollständig, wodurch es schwierig ist, die Ergebnisse dieser Simulationen nachzubilden.

In der Dissertation von Matteo Romano mit dem Titel *Advanced coal-fired power plants with CO₂ capture* [22] wird ein IGCC-Prozess sehr detailliert simuliert, welcher als Basis für die Simulation eines IGCC-Prozesses ohne CO₂-Abscheidung herangezogen worden ist.

In einem späteren Bericht der *Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development (ENEA)* ist dieser Prozess nochmals von Giovanni Lozza und Matteo Romano überarbeitet worden, allerdings ist diese Arbeit nur in italienischer Sprache veröffentlicht worden [20]. Mit den Prozessdaten aus der italienischen Veröffentlichung wird die nachfolgend beschriebene Simulation validiert.

In einer weiteren Publikation von Antonio Giuffrida, Matteo Romano und Giovanni Lozza mit dem Titel *Thermodynamic assessment of IGCC power plants with hot fuel gas desulfurization* [23] wird dieser Prozess ebenfalls als „Referenz - Stand der Technik IGCC-Kraftwerk“ verwendet. Aus dieser Veröffentlichung stammen ebenfalls zusätzlich wichtige Prozessdaten, welche in die Simulation mit einfließen.

10.1. Prozessbeschreibung

Bei der gegenwärtigen Simulation handelt es sich um einen Kohlevergasungsprozess mit einem Shell Flugstromvergaser (siehe Abbildung 10-1).

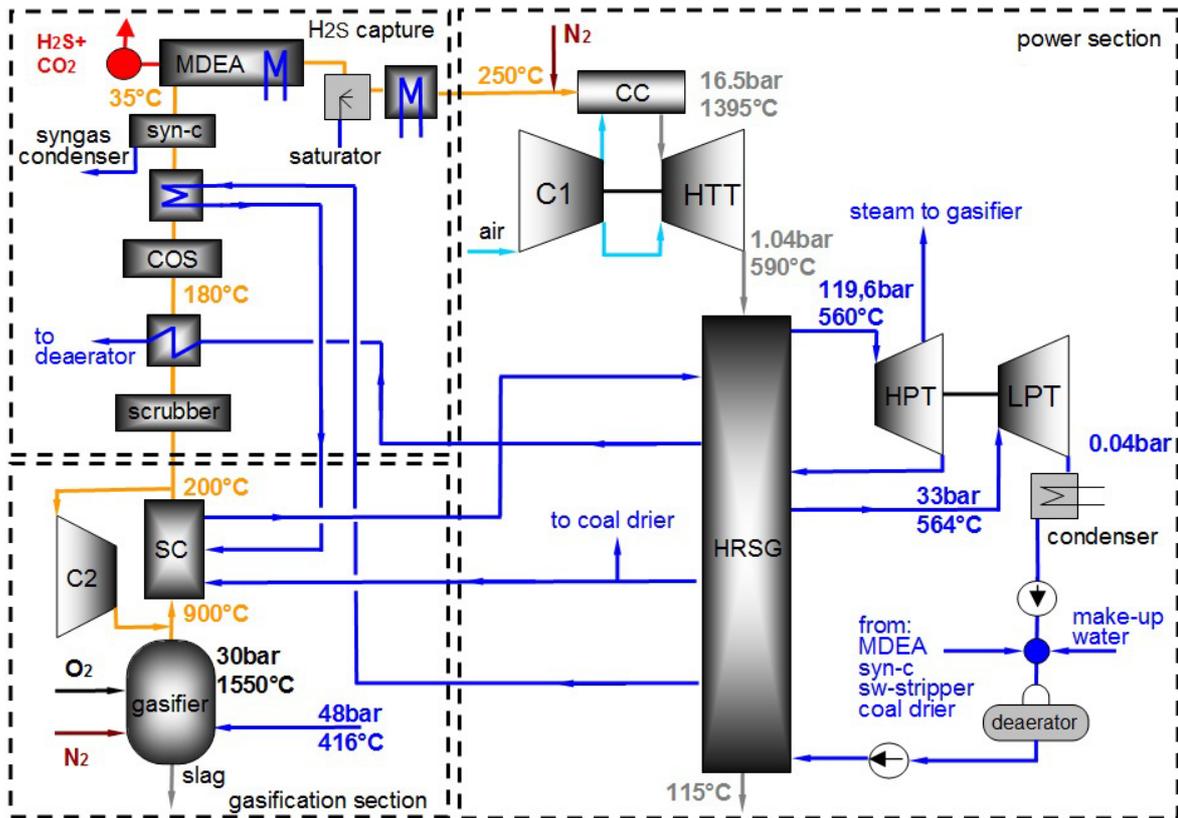


Abbildung 10-1: Vereinfachtes Blockschaftbild des IGCC_S-Prozesses

| | |
|-------|--|
| SC | Synthesegaskühler (Economiser und Verdampfer) |
| C2 | Synthesegasverdichter |
| COS | COS-Hydrolyseprozess |
| syn-c | Synthesegaskondensator |
| MDEA | MDEA-Entschwefelungsprozess |
| CC | Brennkammer |
| C1 | Luftverdichter |
| HTT | Hochtemperaturturbine |
| HRSG | Abhitzedampferzeuger (heat recovery steam generator) |
| HPT | Hochdruckdampfturbine |
| LPT | Niederdruckdampfturbine |

Mittels Hochdruckdampf als Moderator und Sauerstoff als Oxidator wird aus Kohle bei 1550°C und 30 bar ein Synthesegas erzeugt. Für einfacheres Anfahren und höhere Flexibilität der Anlage wird der Sauerstoff in einer alleinstehenden Luftzerlegungsanlage erzeugt [22]. Die Luftzerlegungsanlage produziert einen 95 mol% reinen Sauerstoffstrom. Der ebenfalls in der Luftzerlegungsanlage erzeugte Stickstoff findet doppelte Verwendung. Zum einen wird der Stickstoff verdichtet und zur Förderung des Kohlestaubs in den Vergaser verwendet, zum anderen wird ein verdichteter Stickstoffstrom in die Gasturbinenbrennkammer eingeblasen, um

die stöchiometrische Flammentemperatur herabzusetzen und damit die NO_x-Bildung einzuschränken.

Bevor die Kohle dem Vergaser zugeführt werden kann, muss sie zuerst gemahlen und getrocknet werden. Die Trocknung der Kohle benötigt Wärme aus dem Dampfprozess. Dem heißen Synthesegas am Vergaseraustritt (1550°C) wird durch einen Verdichter kühleres, rezirkuliertes Synthesegas beigemischt, wodurch das heiße Synthesegas auf 900°C gekühlt wird. Verdampfer und Economiser bilden die Synthesegaskühler, in denen das Synthesegas auf 200°C weiter abgekühlt und dabei Hochdruckdampf erzeugt wird. Etwa die Hälfte des gekühlten Synthesegases strömt in den Vergaser zurück. Die verbleibende Menge bildet das rohe Produktgas, welches anschließend einen Wäscher (*scrubber*) (siehe Kapitel 7.1) durchströmt, in dem Feststoffe und lösliche Bestandteile aus dem Synthesegas entfernt werden. Dem Wäscher ist üblicherweise ein Filter vorgeschaltet, welcher einen Teil der Feststoffe im Synthesegas abscheidet. Dieser ist nicht simuliert worden.

Mit Niederdruckdampf wird das verschmutzte, flüssige Wasser aus dem Wäscher in einer Destillationskolonne (*sour water stripper*) geklärt und wieder dem Wäscher zugeführt (hier nicht dargestellt).

Das Synthesegas verlässt den Wäscher bei einer Temperatur von 138°C und wird über einen Wärmetauscher auf 180°C erwärmt, ehe es in ein katalytisches Bett zur COS-Hydrolyse geleitet wird (siehe Kapitel 7.7). Im Anschluss an die COS-Hydrolyse muss das Synthesegas auf die benötigte Absorbtemperatur des Schwefelabscheidungsprozesses abgekühlt werden. Dabei wird die Niedertemperaturwärme des Synthesegases zur Vorwärmung des Wäscherspeisewassers (nicht dargestellt) und zur Vorwärmung eines Teilstroms von Hochdruckwasser, das dem Synthesegaskühler zugeführt wird, verwendet. Nur im nachgeschalteten Kondensator kann das Synthesegas schließlich auf 35°C gekühlt werden, wobei anfallendes Wasserkondensat abgeschieden wird.

Durch einen MDEA-Prozess (siehe Kapitel 7.2.1.1) kann das Synthesegas von dem enthaltenen H₂S-Anteil befreit werden. Im sogenannten Claus-Prozess (siehe Kapitel 7.8) wird dieses H₂S verbrannt und dabei Wasserdampf erzeugt. Die anfallende Dampfmenge wird dazu verwendet, um den anfallenden Schwefel im geschmolzenen Zustand zu belassen, und um das SCOT- Lösungsmittel (*Shell Claus Off Gas Treating - SCOT*) zu regenerieren [22]. Der Claus-Prozess fügt also dem IGCC-Prozess weder Wärmeenergie zu, noch benötigt er selbst welche zusätzlich.

Nach der Entschwefelung durchströmt das gereinigte Synthesegas einen Sättiger. Hier wird das Gas mit Niedertemperaturwärme erwärmt und mit Wasser gesättigt. Das Wasser verdünnt das Gas, wodurch die stöchiometrische Flammentemperatur in der Gasturbinenbrennkammer herabgesetzt wird. Dies vermindert die Bildung von NO_x bei der Verbrennung. Anschließend wird das Synthesegas durch einen Wärmetauscher und Hochdruckwärme (130 bar) aus dem Synthesegaskühler auf 250°C erhitzt und in die Gasturbinenbrennkammer geleitet. Vor der Verbrennung wird das Synthesegas mit Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage verdünnt, was ebenfalls zur Verminderung der NO_x-Bildung beiträgt.

Die für die Verbrennung benötigte Druckluft wird durch einen Verdichter, welcher über die Gasturbine angetrieben wird, erzeugt. Ein Teil der Verdichterluft dient der Schaufelkühlung der Gasturbine. Ein Generator verstromt die durch die Gasturbine erzeugte Wellenarbeit. Das Abgas verlässt die Gasturbine bei einer Temperatur von 590°C und strömt anschließend in den Abhitzedampferzeuger.

Im Abhitzedampferzeuger wird über Economiser, Verdampfer und Überhitzer dem Rauchgasstrom Wärme entzogen und Hochdruckdampf erzeugt. Mit diesem Hochdruckdampf wird über zwei Dampfturbinen und einem Generator elektrische Energie erzeugt. Hochdruckdampf bei 130 bar und 561°C wird durch die Hochdruckdampfturbine auf 36 bar entspannt. Anschließend wird in der Niederdruckkondensationsturbine überhitzter Dampf (564°C) von 33,12 bar auf 0,04 bar entspannt und im Kondensator kondensiert. Eine Kondensatpumpe fördert das Kondensat über einen Vorwärmer, welcher das Rauchgas auf 115°C kühlt, in den Entgaser. Dieser wird mit Dampf aus der Niederdruckdampfturbine beheizt, wodurch im Prozesswasser gelöste Gase ausgasen. Das entgaste Wasser wird anschließend über weitere Speisewasserpumpen und Vorwärmerstufen in den Abhitzedampferzeuger geführt.

10.2. Ausführung und Validierung

In den folgenden Kapiteln wird die Ausführung der Simulation detailliert erklärt und mit dem Referenzprozess verglichen. Der simulierte IGCC-Prozess wird nachfolgend als IGCC_S, der Referenzprozess von Lozza et al. [20] als IGCC_R bezeichnet. Die Buchstaben „S“ und „R“ stehen jeweils für Simulation und Referenz. Die nachfolgende Abbildung 10-2 zeigt das IPSEpro-Schaltbild des simulierten IGCC_S-Prozess.

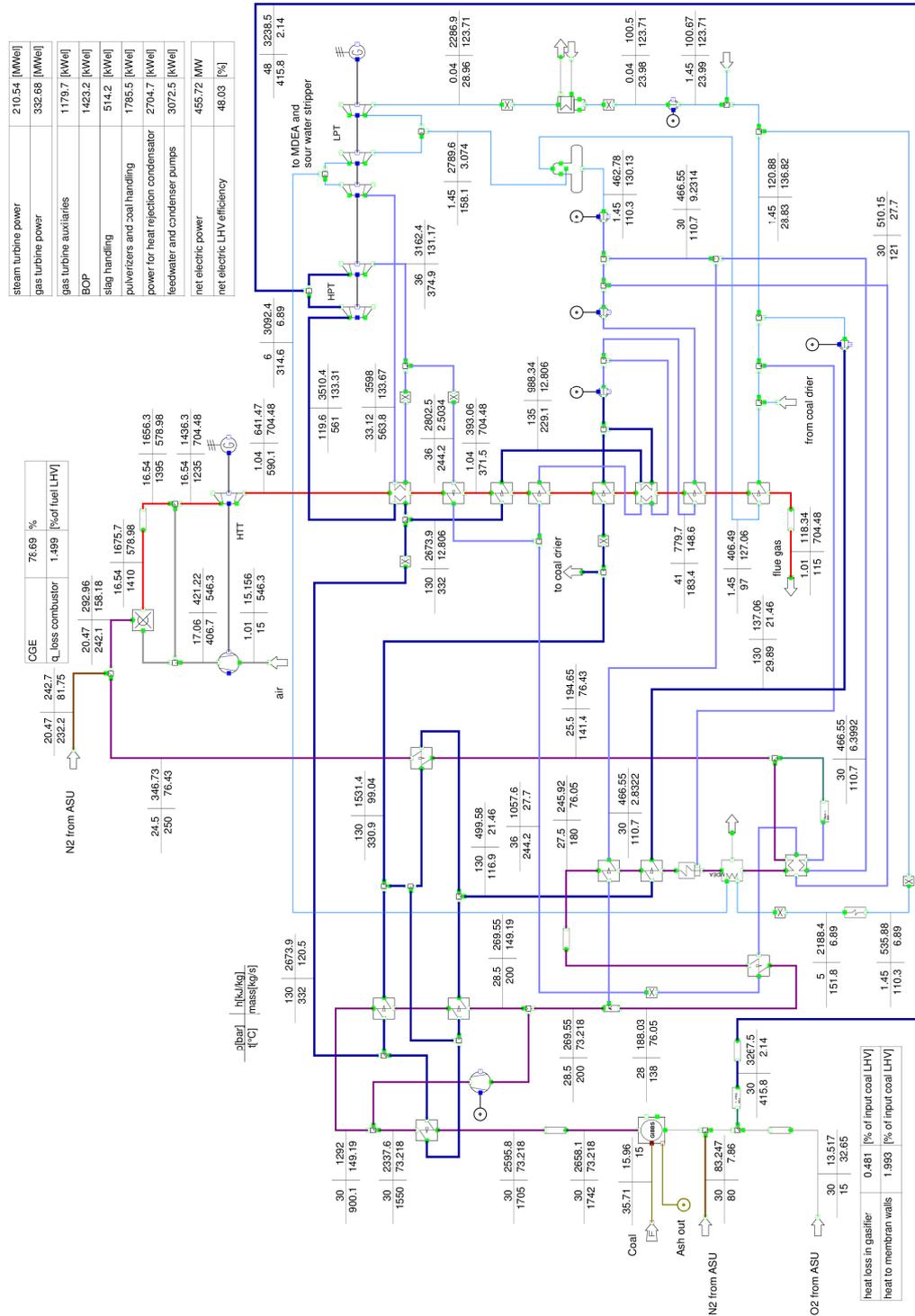


Abbildung 10-2: IPSEpro-Schaltbild IGCC_S-Prozess

10.2.1. Vergasungsprodukte

Ein, wenn nicht der wichtigste, Parameter für die Kohlevergasung ist die Zusammensetzung der Kohle. Romano [22] verwendet südafrikanische Kohle mit niedrigem Schwefelgehalt. Diese Kohle ist der Importkohle von Italien in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich [22]. Tabelle 10-1 zeigt die Elementarzusammensetzung dieser Kohle bei Anlieferung und nach der Trocknung.

Zur Bestimmung des Energieinhaltes wurde anfangs im Vergaser-Modul (siehe Kapitel 9.1) der Heizwert mittels der Gleichung nach Boie (3.1) errechnet. Diese Berechnung liefert jedoch abweichende Ergebnisse im Vergleich zu den angegebenen Werten von Romano [22] (siehe Tabelle 10-2).

Romano beschreibt in seiner Arbeit, dass die südafrikanische Kohle durch eine Zusammensetzung aus 16 Komponenten definiert ist. Aus dieser komplexen Zusammensetzung errechnet er einen äquivalenten Brennstoff welcher dieselbe atomare Zusammensetzung, sowie denselben Heizwert und Brennwert aufweist. Romano macht keine Angaben zur Berechnung des Heizwertes sowie Brennwertes, weshalb der Grund für den Unterschied im Vergleich zum Ergebnis der Boie-Gleichung nicht ermittelt werden kann.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, ist aus diesem Grund in der Simulation nicht mit dem errechneten Heizwert nach Boie (3.1), sondern mit jenen von Romano [22] gerechnet worden.

Tabelle 10-1: Kohlezusammensetzung in % Masseanteile [22]

| | Anlieferung | nach Trocknung |
|------------------|-------------|----------------|
| Kohlenstoff | 64,44% | 69,50% |
| Wasserstoff | 3,95% | 4,30% |
| Sauerstoff | 7,40% | 8,00% |
| Stickstoff | 1,49% | 1,60% |
| Schwefel | 0,85% | 0,90% |
| Feuchte (Wasser) | 9,20% | 2,00% |
| Asche | 12,67% | 13,70% |

Der Heizwert der Kohle im Anlieferungszustand (bei 9,2% Wassermassenanteil) ist mit 24,62 MJ/kg angegeben. Die Kohle wird vor Eintritt in den Vergaser auf einen Wassermassenanteil von 2% getrocknet, wodurch sich der Heizwert erhöht. In den verwendeten Quellen [22] und [20] ist dieser Heizwert nicht definiert worden. Stattdessen definieren Lozza et al. [20] den Wert der zugeführten Wärmemenge in zwei Vergasern mit 1897,6 MW_{th}. Bei einem Kohleingangsmassenstrom von 35,71 kg/s ergibt dies einen Heizwert von 26,570 MJ/kg (bei 2% Wassermassenanteil). Im simulierten Prozess ist dieser Heizwert verwendet worden, um

identische Vergasungsbedingungen zu erreichen. Die Zufuhr der Kohle in den Vergaser erfolgt bei einer Temperatur von 15°C, wobei eine spezifische Wärmekapazität von 1,064 kJ/kgK verwendet worden ist. Dieser Wert ist aus der Gleichung (3.5) errechnet worden, wobei die spezifische Wärmekapazität der Trockensubstanz auf 1 kJ/kgK geschätzt worden ist. Aufgrund der geringen Eintrittstemperatur von 15°C ist der Einfluss der Wärmekapazität der Kohle auf die Energiebilanz des Vergasers vernachlässigbar gering.

Tabelle 10-2: Heizwertvergleich

| | Heizwert Referenz [MJ/kg] | Heizwert nach Boie [MJ/kg] |
|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| feuchte Kohle (9,2% Wasser) | 24,620* | 25,314 |
| trockene Kohle (2% Wasser) | 26,570** | 27,529 |

* Wert von [22] definiert

** errechneter Wert, siehe Text

Um die Kohle zu trocknen, wird aus dem Dampfprozess 6,55 kg/s gesättigtes Wasser bei 130 bar entnommen und dazu verwendet, einen Warmluftstrom von 300°C zu erzeugen [24]. Das Wasser wird dabei auf 40°C unterkühlt und dem Dampfprozess rückgeführt [22]. Der elektrische Energiebedarf der Kohlemühlen wird von Lozza et al. [20] mit 50 kJ_{el}/kg_{Kohle} festgelegt. Im Vergaser wird eine Kohlenstoffumwandlungsrate (4.11) von 99% angenommen [20]. Um diesen Wert zu berücksichtigen, ist der Kohlenstoffmassenanteil der Kohle um 1% verringert, und der Ascheanteil um diesen Prozent erhöht worden. Jener Kohlenstoffanteil der nicht bei der Vergasungsreaktion teilnimmt wird der Asche zugerechnet. Tabelle 10-3 zeigt die Elementarzusammensetzung der Kohle, die zur Vergasungsberechnung verwendet wird.

Tabelle 10-3: Kohlezusammensetzung [% mass] bei 99% Kohlenstoffumwandlungsrate

| | nach Trocknung |
|------------------|----------------|
| Kohlenstoff | 68,80% |
| Wasserstoff | 4,30% |
| Sauerstoff | 8,00% |
| Stickstoff | 1,60% |
| Schwefel | 0,90% |
| Feuchte (Wasser) | 2,00% |
| Asche | 14,4% |

Neben dem Feststoff Kohle werden die Gasströme Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf der Vergasungsreaktion zugeführt. Die Vergasungsreaktion ist im Vergleich zur Referenz [20] nicht bei einem Druck von 44 bar sondern bei 30 bar simuliert worden. Der Grund sind

Drucklimits bei Gasströmen im Programm IPSEpro. Druckunterschiede in diesem Bereich bewirken nach Higman et al. [6] ohnehin nur geringe Änderungen in der Synthesegaszusammensetzung. Das Gasgemisch von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf wird in der Simulation somit bei 30 bar errechnet. Um die Vergleichbarkeit mit dem Referenzprozess [20] zu ermöglichen, sind die Gasströme bei den höheren Drücken aus dem Prozess entnommen und mittels Druckverlustmodul auf jene Drücke des simulierten Vergasungsprozesses reduziert worden.

Bei Shell-Flugstromvergasern (siehe Kapitel 5.1.3) wird die gemahlene Kohle über Kohleschleusen (siehe Kapitel 5.2) mittels Stickstoff unter Druck in den Vergaser eingeblasen. Lozza et al. [20] verwenden dazu einen Stickstoffstrom aus der Luftzerlegungsanlage (siehe Tabelle 10-4), welcher durch einen gekühlten Verdichter auf 88 bar verdichtet wird. Zur Kohleförderung werden $0,22 \text{ kg}_{\text{N}_2}/\text{kg}_{\text{trocken-Kohle}}$ veranschlagt [16], [20]. Bei einem Kohlemassenstrom von 35,71 kg/s ergibt sich ein Stickstoffstrom von 7,86 kg/s. Dieser wird in der Simulation bei 80°C und 30 bar in den Vergaser geleitet. Der elektrische Energiebedarf des N₂-Verdichters kann aufgrund der Druckbeschränkung nicht simuliert werden. Der in der Referenz berücksichtigte Verdichtungsaufwand von 4555 kW_{el} ergibt für 7,86 kg_{N₂}/s einen spezifischen Energieverbrauch von 579,52 kJ_{el}/kg_{N₂}. Mit diesem spezifischen Energieverbrauchswert ist in der Simulation ebenfalls der N₂-Verdichtungsaufwand errechnet worden.

Die Luftzerlegungsanlage (*air separation unit - ASU*) erzeugt einen 95 mol% reinen Sauerstoffstrom, wovon 32,65 kg_{O₂}/s dem Vergaser zugeführt werden. Tabelle 10-4 zeigt die genaue Sauerstoffzusammensetzung in mol%, mit welcher in der Simulation gerechnet worden ist [20].

Tabelle 10-4: Daten Luftzerlegungsanlage

| | IGCC_S | IGCC_R |
|--|--------|--------|
| Sauerstoff O ₂ [mol%] | 95 | 95 |
| Stickstoff N ₂ [mol%] | 1,91 | 1,91 |
| Argon Ar [mol%] | 3,09 | 3,09 |
| Austrittsdruck O ₂ /N ₂ [bar] | 48/1,2 | 48/1,2 |
| Austrittstemperatur O ₂ /N ₂ [°C] | 15 | 15 |
| el. Energieverbrauch [kWh/ton _{O₂}] | 325 | 325 |

Der elektrische Energieaufwand für die Luftzerlegungsanlage wird mit 325 kWh/ton_{O₂} veranschlagt [20]. Dieser Wert bezieht sich auf den 95 mol% O₂-Anteil des Sauerstoffstroms und berücksichtigt eine Verdichtung auf 48 bar. Bei einem Sauerstoffbedarf von 32,65 kg/s ergibt sich ein Leistungsbedarf von 36,1 MW_{el}.

Der zur Vergasung erforderliche Wasserdampf wird der Hochdruckdampfturbine bei einem Druck von 48 bar und einer Temperatur von 415,8°C entnommen. Die Simulation erfordert eine Druckreduktion von 18 bar, um das Vergaserdruckniveau von 30 bar zu erreichen. Abhängig von der zugeführten Kohlemenge wird der Vergasung 0,06 kg_{Dampf}/kg_{Kohle} beigemischt, was 2,14 kg Dampf entspricht.

10.2.2. Vergasungsprodukte

Als Vergasungsprodukt von Kohle entsteht einerseits das Synthesegas und andererseits die Asche, welche durch die hohe Vergasungstemperatur zur Schlacke wird. Ein Teil der Asche verlässt den Vergaser als Flugasche mit dem Synthesegasstrom. Durch die Kühlung mit kälterem Synthesegas verfestigen sich geschmolzene Aschepartikel, wodurch sie mittels Filter und Wäscher aus dem Gasstrom entfernt werden können. Der Großteil der flüssigen Schlacke wird am unteren Ende des Vergasers abgetrennt (siehe Kapitel 5.1.3). Aus den verwendeten Quellen [22], [20], [23] konnten keine Angaben bezüglich dem Anteil von Feststoffpartikeln im Synthesegas gefunden werden. In der Simulation bleibt dieser Feststoffanteil im Synthesegas unberücksichtigt, wodurch die gesamte in der Kohle enthaltene Asche als Schlacke an der Vergaserunterseite abgeschieden wird. Wie im Kapitel 3.4 beschrieben, hat das Ascheschmelzverhalten großen Einfluss auf die benötigte Vergasungstemperatur. Für die Vergasungssimulation sind im Folgenden beschriebene Annahmen getroffen worden.

Die Schlacke verlässt den Shell-Flugstromvergaser in flüssiger Form, was einen Wärmeverlust verursacht. Um diesen Wärmeverlust berücksichtigen zu können, ist die Kenntnis der Schlackentemperatur und dessen spezifischer Wärmekapazität erforderlich. Eine Schlackentemperatur von 1400°C und eine spezifische Wärmekapazität von 920 J/kgK [25] sind gewählt worden. (siehe Kapitel 3.4). Umso höher die Schlackentemperatur, desto höher ist der Wärmeverlust durch die flüssige Schlacke, was eine Verminderung der Vergasungsreaktionstemperatur bewirkt. Unter diesen Voraussetzungen ergibt die Simulation eine Vergasungsreaktionstemperatur von 1742°C. Tabelle 10-5 zeigt die Synthesegaszusammensetzung am Austritt des Vergasers im Vergleich zu den Angaben von Lozza et al. [20]. Im Unterschied zu diesen wird in der Simulation ein SO₂-Anteil errechnet, welcher jedoch aufgrund des geringen Schwefelanteils der Kohle sehr klein ist. Die Summe der Molanteile von H₂S und SO₂ entspricht jenem Molanteil von H₂S bei Lozza et al. [20].

Tabelle 10-5: Synthesegaszusammensetzung Vergaseraustritt [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|--------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC_R | 59,20 | 2,60 | 23,28 | 3,99 | 0,31 | 0,95 | 9,67 | 0,00 | k.A. |
| IGCC_S | 59,11 | 2,35 | 23,57 | 4,11 | 0,25 | 0,94 | 9,62 | 0,00 | 0,05 |

Die Übereinstimmung ist sehr gut, die geringen Unterschiede in der Synthesegaszusammensetzung können aus den oben beschriebenen Annahmen resultieren. Wie sich während der Arbeit an der gegenwärtigen Simulation herausgestellt hat, können kleine Abweichungen bei den verwendeten Eingabeparametern große Auswirkungen auf die Synthesegaszusammensetzung haben.

Mit Hilfe des Simulationsprogramms IPSEpro ist es möglich, eine Heizwertberechnung einer gegebenen Gaszusammensetzung durchzuführen. Anhand der in Tabelle 10-5 gegebenen Werte ist der Heizwert dieser beiden Gase berechnet worden. Die in Tabelle 10-6 angeführten Ergebnisse zeigen, dass das Produktgas aus der Simulation einen um 63 kJ/kg höheren Wert aufweist als jenes der Referenz [20]. Dieser Unterschied hat Auswirkung auf den später beschriebenen Kaltgaswirkungsgrad.

Die hohe Vergasungstemperatur des Shell-Flugstromvergasers erfordert es, die Wandungen des Vergasers zu kühlen. Durch die Membranwandkühlung wird eine Gastemperatur von 1550°C erreicht. Als Wärmeverlust an die Membranwände veranschlagen Lozza et al. [20] 2% der zugeführten Wärmeleistung. Diese errechnet sich nach Gleichung (10.1) aus der Multiplikation des Massenstroms der Kohle mit dem unteren Heizwert der Kohle. Der Wärmeverlust kann je nach Vergaserausführung zwischen 2 – 4% liegen [6].

$$\text{zugeführte Wärmeleistung (kW)} = \dot{m}_{\text{Kohle}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) \times Hu_{\text{Kohle}} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \quad (10.1)$$

Dieser Wärmeverlust ist jedoch nicht wirklich verloren. Die Wärmemenge wird an das Prozesswasser, welches die Membranwände durchströmt, übertragen. In den Membranwänden wird aus gesättigtem Wasser Sattdampf bei 130 bar erzeugt. Als zusätzlichen echten Wärmeverlust des Vergasers veranschlagen Lozza et al. [20] 0,7% der zugeführten Wärmeleistung (10.1).

Durch die Simulation wird ein Synthesegasstrom von 73,218 kg/s mit 1742°C errechnet. Die Kühlung auf 1550°C erfordert eine Wärmeabfuhr von 2,48% der zugeführten Wärmeleistung (10.1). Für die Simulation sind ca. 2% Wärmeverlust (entspricht 18906 kW_{th}) an die Membranwände wie auch im Referenzprozess [20] berücksichtigt worden. Die verbleibende Verlustwärme von 0,48% (entspricht 4560 kW_{th}) wird als Vergaserverlust veranschlagt.

Die Differenz von ca. 0,22% Verlustwärme lässt darauf schließen, dass im Referenzprozess eine höhere Synthesegastemperatur am Vergaseraustritt berechnet worden ist. Ein weiteres Anzeichen dafür ist der geringere Heizwert des Referenzgases am Vergaseraustritt.

Anhand der nachfolgend beschriebenen Energiebilanz wird versucht die Abweichungen zu erklären:

Tabelle 10-6: Energiebilanz Vergaser

| | IGCC_S | IGCC_R |
|---|--------|--------|
| Heizwert Synthesegas [kJ/kg] | 10257 | 10194 |
| Temperatur Synthesegas [°C] | 1742 | k.A. |
| Temperatur Schlackenaustritt [°C] | 1400 | k.A. |
| Wärmeverlust Membranwände [%Hu _{Kohle}] | 2 | 2 |
| Wärmeverlust Vergaser [%Hu _{Kohle}] | 0,48 | 0,70 |
| Temperatur Austritt Vergaser [°C] | 1550 | 1550 |

Bei einer Temperatur von 1742°C und gegebener Synthesegaszusammensetzung kann eine spezifische Wärmekapazität von 1,52 kJ/kgK errechnet werden. Der Wärmeverlustunterschied von 0,22% der zugeführten Wärmeleistung (10.1) ergibt 2087,4 kW_{th}. Bei gegebenem Gasmassenstrom von 73,218 kg/s lässt sich somit eine Temperaturdifferenz von 18,8°C errechnen. Dies würde eine Synthesegastemperatur am Vergaseraustritt des Referenzprozesses [20] von 1759,8°C bedeuten (die spezifische Wärmekapazität wird hier als konstant angenommen). Die errechnete Heizwertdifferenz von 63 kJ/kg (siehe Tabelle 10-6) erzeugt jedoch eine Wärmeleistungsdifferenz von 4612,7 kW_{th}. Somit verbleibt ein Wärmeunterschied von 2525,3 kW_{th}, welcher zusätzlich abgeführt werden muss um die Werte des Referenzprozesses [20] zu erreichen. Zusätzlich eingerechneter Wärmeverlust konnte jedoch aus der Referenzarbeit [20] nicht entnommen werden. Um diese Wärmeleistung über den Schlackenaustrag abzubauen würde es eine unrealistisch hohe spezifische Wärmekapazität und Austrittstemperatur der Schlacke erfordern.

Dem 1550°C heißen Synthesegas wird über einen Verdichter rückgeführtes Synthesegas von 200°C beigemischt, wodurch sich die gewünschte Temperatur von 900°C am Vergaseraustritt einstellt. Economiser und Verdampfer bilden die Synthesegaskühler, in denen gesättigter Dampf bei 130 bar und 332°C erzeugt und das Synthesegas auf 200°C gekühlt wird.

10.2.3. Synthesegasbehandlung

Das 200°C heiße Synthesegas wird zur Reinigung in den Wäscher geleitet (siehe Kapitel 7.1). Im Wäscher wird das Synthesegas von Verunreinigungen befreit und mit Wasser angereichert.

In der Arbeit von Lozza et al. [20] bewirkt die Gaswäsche eine Kühlung des Synthesegases auf 138°C bei einem Druck von 40,99 bar, wobei 2,83 kg_{H₂O}/s dem Gas zugeführt werden. Bei einem Wasseranteil von 8,34 mol% (siehe Tabelle 10-8) ergibt sich ein Partialdruck des Wassers von 3,42 bar welcher nahezu dem Sättigungsdruck von Wasser bei 138°C entspricht (siehe Tabelle 10-7).

Tabelle 10-7: Sättigungsdruck Wasser [26]

| Temperatur [°C] | Sättigungsdruck [bar] |
|-----------------|-----------------------|
| 130 | 2,7026 |
| 140 | 3,6150 |
| 150 | 4,7610 |

Aufgrund des geringeren Druckniveaus des Synthesegases im simulierten Prozess ist nicht die zur Sättigung notwendige Wassermenge zugeführt worden, sondern jene 2,83 kg_{H₂O}/s der Referenz [20]. Somit wird mit identischem Synthesegasmassenstrom von 76,05 kg/s gerechnet.

Tabelle 10-8: Synthesegaszusammensetzung Austritt Wäscher [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|--------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC_R | 56,52 | 2,48 | 22,22 | 8,34 | 0,30 | 0,91 | 9,23 | 0,00 | k.A. |
| IGCC_S | 56,45 | 2,24 | 22,51 | 8,43 | 0,24 | 0,90 | 9,18 | 0,00 | 0,05 |

Die Verdunstung der zugeführten Wassermenge bewirkt einen Kühleffekt, wodurch sich eine Synthesegastemperatur von 138°C am Wäscheraustritt einstellt.

Abgezweigter Dampf aus der Niederdruckdampfturbine wird verwendet um im *sour water stripper* gelöste Gase wie NH₃ und H₂S aus der Waschflüssigkeit zu entfernen. Hierfür wird 12 kJ/MJ_{Hu_Kohle} veranschlagt, was einem thermischen Wärmebedarf von 11386 kW entspricht [20].

Das gereinigte Synthesegas wird anschließend über einen Wärmetauscher auf die COS-Hydrolysetemperatur von 180°C erwärmt [20]. Der Prozessschritt der COS-Hydrolyse ist in der Simulation nur angedeutet worden, wodurch sich wie bei Lozza et al. [20] keine Veränderung in der Synthesegaszusammensetzung ergibt (siehe Kapitel 7.7).

Über weitere Wärmetauscher wird die Niedertemperaturwärme des Synthesegases abgeführt, und das Synthesegas anschließend in einem Kondensator auf die MDEA-Absorbtemperatur von 35°C gekühlt [20]. Die Simulation des MDEA-Entschwefelungsprozesses erforderte die Erstellung eines eigenen Programmmoduls (siehe Kapitel 9.3). Aufgrund der Selektivität der MDEA-Lösung (siehe Kapitel 7.2.1.1) werden 1,1 kmol_{CO₂}/kmol_{H₂S} dem Synthesegas entzogen. Um das H₂S aus der MDEA Lösung zu entfernen, wird ein Wärmeenergieaufwand von 16 MJ pro abgeschiedenen kg H₂S berücksichtigt [20]. Hierfür wird ein Dampfstrom von 6 bar der Niederdruckdampfturbine abgezweigt. Der elektrische Energieaufwand der Entschwefelungsanlage wird mit 1 MJ_{el}/kg_{H₂S} berücksichtigt [20]. Im Vergleich zu Lozza et al. [20] wird in der gegenwärtigen Simulation der SO₂-Anteil des Synthesegases miterfasst und im MDEA-Prozess abgeschieden. Die Berechnung der CO₂-Menge sowie des thermischen und elektrischen Energieaufwands bezieht sich jeweils auf die Summe aus H₂S und SO₂. Es werden 6229 kW_{th} für den MDEA-Stripper und 389 kW_{el} für die Entschwefelungsanlage berechnet.

Das von H₂S und SO₂ befreite Synthesegas wird anschließend in den Sättiger geleitet. Im Unterschied zum Wäscher wird das Synthesegas zusätzlich auf 141,4°C erwärmt. Dabei wird vorgewärmtes Wasser zugegeben, wodurch sich am Austritt des Sättigers ein Wasseranteil von 10,15 mol% im Synthesegas einstellt (siehe Tabelle 10-9). Bei einem Synthesegasdruck von 37,04 bar [20] ergibt sich ein Partialdruck des Wassers von 3,76 bar, welcher nahezu dem Sättigungsdruck von Wasser bei 141,4°C entspricht (siehe Tabelle 10-7).

Aufgrund des geringeren Druckniveaus des Synthesegases im simulierten Prozess ist, wie auch im Wäscher, nicht die zur Sättigung notwendige Wassermenge zugeführt worden, sondern jene 6,4 kg_{H₂O}/s um den Austrittsmassenstrom der Referenz [20] von 76,43 kg/s zu erreichen.

Tabelle 10-9: Synthesegaszusammensetzung Austritt Sättiger [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|--------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC_R | 55,78 | 2,13 | 21,93 | 10,15 | 0,00 | 0,90 | 9,11 | 0,00 | k.A. |
| IGCC_S | 55,67 | 1,90 | 22,20 | 10,27 | 0,00 | 0,89 | 9,06 | 0,00 | 0,00 |

Auf Basis der Synthesegaszusammensetzung nach dem Entschwefelungsprozess lässt sich der Kaltgaswirkungsgrad (4.10) errechnen (siehe Tabelle 10-10).

Tabelle 10-10: Kaltgaswirkungsgradvergleich IGCC_S mit IGCC_R

| | IGCC_S | IGCC_R |
|-------------------------|--------|--------|
| Kaltgaswirkungsgrad [%] | 78,69 | 78,14 |

Der errechnete Kaltgaswirkungsgrad aus dem simulierten Produktgas ist um ca. 0,5% höher als jener der Referenz [20]. Dieser geringe Unterschied lässt sich aus dem zuvor beschriebenen Heizwertunterschied des Synthesegases am Vergaseraustritt erklären. Wird dieser in die Berechnung mit einbezogen ergibt sich ein Kaltgaswirkungsgrad von 78,21%, welcher annähernd jenem der Referenz entspricht.

Das auf 250°C erwärmte Synthesegas wird vor Eintritt in die Gasturbinenbrennkammer mit einem Stickstoffstrom aus der Luftzerlegungsanlage vermischt. Es erfordert eine Zufuhr von 81,75 kg_{N₂}/s, um den im Referenzprozess [20] angegebenen Synthesegasmassenstrom von 158,18 kg/s zu erreichen. Der in der Referenz [20] berücksichtigte Verdichtungsaufwand von 34565 kW_{el} ergibt für die zu verdichtenden 81,75 kg_{N₂}/s einen spezifischen Energieverbrauch von 422,81 kJ_{el}/kg_{N₂}. Dieser Wert ist in der Simulation ebenfalls verwendet worden. Tabelle 10-11 liefert einen Vergleich der Gaszusammensetzung am Eintritt in die Brennkammer.

Tabelle 10-11: Synthesegaszusammensetzung Eintritt Brennkammer [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|--------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC_R | 30,48 | 1,17 | 11,98 | 5,54 | 0,00 | 0,49 | 50,34 | 0,00 | k.A. |
| IGCC_S | 30,50 | 1,04 | 12,16 | 5,63 | 0,00 | 0,49 | 50,19 | 0,00 | 0,00 |

Der für die Verbrennung erforderliche Druckluftbedarf (siehe Tabelle 10-12) von 546,3 kg/s wird vom Gasturbinenverdichter bereitgestellt. Dabei wird Umgebungsluft bei 1,01 bar Druck und 15°C angesaugt und auf 17,06 bar und 406,7°C verdichtet [20]. Der Großteil (420,8 kg/s) wird in die Brennkammer geleitet. Der verbleibende Luftstrom dient der Gasturbinenschaufelkühlung [20].

Bei diesen Ein- und Austrittszuständen der Druckluft ergibt sich in der Simulation ein isentroper Wirkungsgrad des Verdichters von $\eta_{is,C} = 88,46\%$. In der Publikation von Giuffrida et al. [23] wird für diesen Verdichter ein Wirkungsgrad von $\eta_{\infty,C} = 92,25\%$ angegeben. Die Quelle dieses Wertes stammt laut den Aufzeichnungen von Romano [22] von Siemens und wurde für dessen Programmcode adaptiert.

Tabelle 10-12: Luftzusammensetzung Eintritt Brennkammer [mol%] [20]

| Sauerstoff O ₂ | Stickstoff N ₂ | Argon Ar | Wasser H ₂ O |
|---------------------------|---------------------------|----------|-------------------------|
| 20,74% | 77,28% | 0,92% | 1,03% |

Um eine Brennkammeraustrittstemperatur von 1395°C [20] zu simulieren, wird ein Wärmeverlust der Brennkammer von 1,5% (bezogen auf den Heizwert des zugeführten Synthesegases) berücksichtigt. In der Publikation von Giuffrida et al. [23] wird ein Wärmeverlust von 0,9% angegeben. Dieser Unterschied liegt an den etwas höheren Werten an CO und H₂ im Synthesegas (siehe Tabelle 10-11) und dem daraus resultierenden erhöhten Heizwert in der Simulation.

In der Gasturbine wird das Rauchgas auf einen Druck von 1,04 bar entspannt und verlässt diese mit einer Temperatur von 590,1°C [20]. Dadurch ergibt sich in der Simulation ein isentroper Wirkungsgrad von $\eta_{is,T} = 90,62\%$. Um die Gasturbinenschaufelkühlung zu berücksichtigen, wird der Kühlluftstrom vor Eintritt in die Gasturbine dem Rauchgasstrom beigemischt. Die Gasturbineneintrittstemperatur wird somit von 1395°C auf 1235°C abgesenkt. Giuffrida et al. [23] definieren einen Turbinenwirkungsgrad von $\eta_{\infty,T} = 93,3\%$. Dieser Wert stammt, wie im Falle des Verdichters, von Siemens und wurde von Romano [22] adaptiert.

Der Generator erzeugt bei identischen elektrischen sowie mechanischen Wirkungsgraden (siehe Tabelle 10-14) eine Leistung von 332,7 MW_{el}, welche verglichen zu Lozza et al. [20] um rund 3 MW_{el} höher ist. Tabelle 10-13 liefert einen Vergleich der Rauchgaszusammensetzung am Austritt der Gasturbine, der gute Übereinstimmung zeigt.

Tabelle 10-13: Rauchgaszusammensetzung Austritt Gasturbine [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|--------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC_R | 0,00 | 8,50 | 0,00 | 5,52 | 0,00 | 0,86 | 74,46 | 10,66 | k.A. |
| IGCC_S | 0,00 | 8,49 | 0,00 | 5,60 | 0,00 | 0,86 | 74,43 | 10,62 | 0,00 |

In Tabelle 10-14 sind Wirkungsgrade und Verluste von Gasturbine, Verdichter und Brennkammer der beiden Prozessen gegenübergestellt.

Tabelle 10-14: Annahmen Gasturbinensektor

| | IGCC_S | IGCC_R |
|---|--------|--------|
| Wärmeverlust Brennkammer [%] | 1,5 | 0,9 |
| Druckverlust Brennkammer [%] | 3 | 3 |
| mech. Wirkungsgrad Turbine bzw. Verdichter [%] | 99,865 | 99,865 |
| Gasturbinenhilfsantriebe [% der Bruttoleistung] | 0,35 | 0,35 |
| el. Generatorwirkungsgrad [%] | 98,70 | 98,70 |
| Wirkungsgrad Turbine $\eta_{is,T}$ [%] | 90,62 | - |
| Wirkungsgrad Turbine $\eta_{\infty,T}$ [%] | - | 93,30 |
| Wirkungsgrad Verdichter $\eta_{is,C}$ [%] | 88,46 | - |
| Wirkungsgrad Verdichter $\eta_{\infty,C}$ [%] | - | 92,25 |

10.2.4. Schaltung des Abhitzedampferzeugers

Romano [22] verwendet zur Modellierung des Abhitzedampferzeugers (*heat recovery steam generator*) ein eigenes Programmmodul. Dieses beinhaltet zahlreiche Annahmen und Optimierungen. Die Berechnung des Dampfprozesses mit einer einzelnen „komplexen“ Komponente hat den wesentlichen Vorteil, dass weniger Eingabedaten erforderlich sind.

Nachfolgend wird die Ausführung des Abhitzedampferzeugers beschrieben. Für die Simulation sind die von Lozza et al. [20] angegebenen Daten verwendet worden. Aufgrund der wenigen Angaben zur Schaltungsweise des Dampfprozesses erwies es sich als äußerst schwierig, eine exakte Nachbildung zu erreichen.

Ein Rauchgasmassenstrom von 704,5 kg/s wird im Abhitzedampferzeuger von 590,1°C auf 115°C abgekühlt ehe er an die Umgebung abgegeben wird. Die Beschreibung des Dampfprozesskreislaufs beginnt am Kondensator.

Im Kondensator wird Nassdampf aus der Niederdruckdampfturbine bei einem Druck von 0,04 bar kondensiert und auf 24°C abgekühlt. Anschließend erfolgt eine Verdichtung des Kondensats auf das Entgaserdruckniveau von 1,45 bar durch eine Kondensatpumpe. Im Anschluss wird dem Kondensatmassenstrom Prozesswasser aus den jeweiligen Wärmeverbrauchern beigemischt. Aus der Kohletrocknung werden 6,55 kg/s Prozesswasser mit einer Temperatur von 40°C zugeleitet. Das aus dem Synthesegaskondensator stammende Kondensat (5,15 kg/s) wird mit 35°C beigemischt. Neben frischem Zusatzwasser (15°C / 6,23 kg/s) wird kondensierter Dampf aus der Schwefelabscheidung und dem Sauerwasserregenerator (110°C / 6,89 kg/s) rückgeführt. Dieses Kondensatgemisch hat in Summe einen Massenstrom von 127,16 kg/s, welcher anschließend über einen Vorwärmer auf 97°C erwärmt und in den Entgaser geleitet wird. Die Beheizung des Entgasers erfolgt mittels Dampf aus der Niederdruckdampfturbine, wodurch die im Prozesswasser gelösten Gase ausgetrieben werden. Darauf folgend wird das Prozesswasser auf 30 bar verdichtet und die erforderliche Wassermenge für Wasserwäscher und Sättiger abgezweigt (in Summe 9,24 kg/s). Eine weitere Speisewasserpumpe verdichtet das verbleibende Prozesswasser auf 46 bar. Davon wird ein Massenstrom von 30,2 kg/s über Rauchgaswärmetauscher erwärmt und zur Synthesegaserwärmung verwendet als auch als Dampf in den Überhitzer geleitet. Der Großteil des verbleibenden Prozesswassers wird weiter auf 155 bar verdichtet, über Rauchgaswärmetauscher erwärmt, und gelangt bei einem Druck von 130 bar und einer Temperatur von 330,8°C zu den Synthesegaskühlern, in denen Satttdampf erzeugt wird. Der in der Referenz [20] angegebene Massenstrom von 120,5 kg/s Satttdampf ist in der Simulation ebenfalls erzielt worden.

Dieser Satttdampf wird im Überhitzer durch das 590,1°C heiße Rauchgas aus der Gasturbine auf 561°C überhitzt und von 119,6 bar in der Hochdruckdampfturbine auf einen Druck von 36 bar entspannt. Im Referenzprozess [20] ist am Eintritt in die Hochdruckdampfturbine ein Dampfmassenstrom von 136,7 kg/s angegeben. Um die notwendigen Temperaturdifferenzen der Wärmetauscher einhalten zu können, ist in der Simulation nur ein maximaler Massenstrom von 133,3 kg/s möglich. Abzüglich der erforderlichen Vergasungsdampfmenge von 2,14 kg/s ergibt sich ein Dampfmassenstrom von 131,17 kg/s am Turbinenaustritt. Im Referenzprozess [20] wird ein Massenstrom von 133,2 kg/s am Turbinenaustritt beschrieben, was zusätzlich einen Verlust von 1,36 kg/s bedeutet. Romano [22] verweist in seiner Dissertation auf die Berücksichtigung von Leckagen im Dampfturbinenmodell, wodurch sich dieser Massenstromverlust womöglich erklären ließe.

Dampf aus der Hochdruckturbine wird nochmals auf 563,8°C überhitzt und in der Niederdruckturbine von 33,12 bar auf das Kondensatordruckniveau von 0,04 bar entspannt. Der Vergleichsprozess [20] verwendet am Turbineneintritt eine Dampfmenge von 139 kg/s was eine Zufuhr von weiteren 5,8 kg/s überhitzten Dampfes aus dem Abhitzedampferzeuger

bedeutet. Diese höhere Dampfmenge wird in der Simulation nicht erreicht, stattdessen ist mit 133,67 kg/s gerechnet worden, wobei 2,5 kg/s Sattedampf vor der Zwischenüberhitzung beigemischt werden.

Der Niederdruckturbine wird, wie schon beschrieben, Dampf für die Schwefelabscheidung und dem Sauerwasser-Stripper sowie für den Entgaser entnommen. Aus der Publikation von Lozza et al. [20] konnten keine Angaben bezüglich der Turbinenwirkungsgrade entnommen werden. Die in der Simulation verwendeten isentropen Wirkungsgrade (siehe Tabelle 10-15) sind aus den angegebenen Ein- und Austrittszuständen der Turbinen errechnet worden, wobei der Austrittszustand der Niederdruckdampfturbine nur durch den Kondensatordruck definiert ist und keine Angabe der Dampfziffer gefunden werden konnte. Der isentrope Wirkungsgrad der Niederdruckturbine ist somit aus den von Lozza et al. [20] gegebenen Dampfeintrittszustand (33,12 bar, 563,8°C) und Abzapfungszustand (6 bar, 314,6°C) errechnet worden.

Die erzeugte Generatorleistung des Dampfprozesses ist nahezu identisch mit jener der Referenz [20]. Da die Simulation geringere Massenströme verwendet, wird vermutet, dass Lozza et al. [20] mit höheren Turbinenverlusten bzw. schlechteren Wirkungsgraden gerechnet haben.

In Tabelle 10-15 sind die Prozessannahmen des Abhitzedampferzeugers nochmals zusammengefasst.

Tabelle 10-15: Annahmen Abhitzedampferzeuger IGCC_S / IGCC_R

| | IGCC_S | IGCC_R |
|--|--------|--------|
| gasseitiger Druckverlust [kPa] | 3 | 3 |
| Wärmeverlust [% der transportierten Wärme] | 0,7 | 0,7 |
| Druckniveaus [bar] | 130/36 | 130/36 |
| max. Dampftemperatur [°C] | 565 | 565 |
| Unterkühlung ΔT im Kondensator [°C] | 5 | 5 |
| Pinch point ΔT im Abhitzedampferzeuger [°C] | 5 | 10 |
| Pinch point ΔT im Synthesegaskühler | 20 | 20 |
| min. Abgastemperatur [°C] | 115 | 115 |
| Druckverlust Überhitzer [%] | 8 | 8 |
| Kondensatordruck [bar] | 0,04 | 0,04 |
| Energieaufwand Wärmeabfuhr (Kondensator) [MJ_{el}/MJ_{th}] | 0,01 | 0,01 |
| hydraulischer Pumpenwirkungsgrad [%] | 80 | 80 |
| mechanischer Turbinenwirkungsgrad [%] | 99,5 | 99,5 |
| elektrischer Generatorwirkungsgrad [%] | 98,7 | 98,7 |
| isentropen Wirkungsgrad HD-Turbine η_{is_HDT} [%] | 91,7 | k.A. |
| isentropen Wirkungsgrad ND-Turbine η_{is_NDT} [%] | 93,5 | k.A. |

Zusätzliche Verbrauchsannahmen sind in Tabelle 10-16 dargestellt. Diese sind aus der Arbeit von Lozza et al. [20] entnommen worden.

Tabelle 10-16: Elektrischer Zusatzaufwand

| | IGCC_S | IGCC_R |
|--|--------|--------|
| Kohlemühle und Kohlehandhabung [kJ_{el}/kg_{Kohle}] | 50 | 50 |
| Asche- bzw. Schlackehandhabung [kJ_{el}/kg_{Asche}] | 100 | 100 |
| Balance of Plant (BOP) [% bezogen auf H_{u_Kohle}] | 0,15 | 0,15 |
| N ₂ -Verdichter Kohleschleuse [kJ_{el}/kg] | 579,52 | 579,52 |
| N ₂ -Verdichter Synthesegasbeimischung [kJ_{el}/kg] | 422,81 | 422,81 |

In Tabelle 10-17 sind die Ergebnisse der Simulation zusammengefasst und jenen von Lozza et al. [20] gegenübergestellt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass im Referenzprozess von Lozza et al. [20] zwei Vergaser mit zwei Gasturbinen simuliert worden sind, welche zusammen einen Abhitzedampferzeuger mit heißem Rauchgasstrom beaufschlagen. Die elektrischen Leistungsangaben mussten somit halbiert werden um eine Vergleichbarkeit zu erreichen.

Tabelle 10-17: Elektrische Leistungsbilanz IGCC_S und IGCC_R [MW_{el}]

| | IGCC_S | IGCC_R |
|--|---------------|---------------|
| Gasturbine | 332,68 | 329,70 |
| Hilfsantriebe Gasturbine | -1,18 | -1,17 |
| Dampfturbine | 210,54 | 210,30 |
| Speisewasser- und Kondensatpumpen | -3,072 | -3,265 |
| Luftzerlegungsanlage | -36,099 | -36,075 |
| N ₂ -Verdichter für Synthesegasbeimischung | -34,565 | -34,565 |
| Kohleschleusenverdichter (88 bar) | -4,555 | -4,555 |
| Verdichter für Synthesegasrezirkulierung | -1,208 | -1,200 |
| Aufwand für Wärmeabfuhr Kondensator | -2,70 | -2,93 |
| Kohlemühle und Kohlehandhabung | -1,786 | -1,786 |
| Asche- und Schlackehandhabung | -0,514 | -0,490 |
| Entschwefelungsanlage MDEA | -0,389 | -0,345 |
| BOP (Balance of Plant) | -1,423 | -1,423 |
| Netzleistung [MW_{el}] | 455,72 | 452,20 |
| Wärmezufuhr bezogen auf H _u Kohle [MW _{th}] | 948,8 | 948,8 |
| Kaltgaswirkungsgrad [%] | 78,69 | 78,14 |
| el. Nettowirkungsgrad [%] | 48,03 | 47,66 |
| spezifische CO ₂ Emission [g/kWh] | 713,3 | 732,1 |

Der simulierte IGCC-Prozess erzeugt eine Nettoleistung von 455,7 MW_{el}, welcher um 3,5 MW_{el} höher ist als jener der Referenzarbeit [20]. Dieser Unterschied wird größtenteils durch die höhere Gasturbinenleistung verursacht.

Der im Rauchgas enthaltene CO₂-Anteil verursacht einen spezifischen CO₂-Emissionswert von 709,5 g/kWh bei einer Netzleistung von 455,7 MW_{el}. Wird das durch die Schwefelabscheidung freiwerdende Kohlenstoffdioxid mitberücksichtigt, ergibt sich ein Wert von 713,3 g/kWh.

Mit den von Lozza et al. [20] angegebenen 452,2 MW_{el} Netzleistung (siehe Tabelle 10-17) errechnet sich ein spezifischer CO₂-Emissionswert von 718,7 g/kWh, und nicht wie von Lozza et al. [20] angegeben 732,1 g/kWh. Dieser Wert kann nicht nachvollzogen werden, da die Berechnung der entstehenden CO₂-Menge durch die zugeführte Kohle bei angeführten 452,2 MW_{el} einen spezifischen CO₂-Anteil von 717,2 g/kWh ergibt (siehe Tabelle 10-18). Selbst bei 100% Kohlenstoffkonvertierung (69,5 % Kohlenstoffmassenanteil) errechnet sich ein geringerer Wert von 724,5 g/kWh.

Tabelle 10-18: Berechnung von CO₂ aus C-Anteil von Kohle

| | | |
|---|-------|-------|
| Massenanteil Kohlenstoff in Kohle [mass%] | 68,8 | 69,5 |
| zugeführter Kohlenmassenstrom [kg _{Kohle} /s] | 35,71 | 35,71 |
| zugeführter Kohlenstoffmassenstrom [kg _C /s] | 24,57 | 24,82 |
| CO ₂ -Massenstrom bei vollständiger Umwandlung [kg _{CO₂} /s] | 90,09 | 91,00 |
| spezifischer CO ₂ -Anteil bei 452,2 MW _{el} [g/kWh] | 717,2 | 724,5 |

Es wird vermutet, dass von Lozza et al. [20] Anteile an zusätzlichen Emissionen, wie beispielsweise NO_x oder CH₄, dem CO₂-Anteil im Abgas hinzugerechnet werden, und somit ein spezifischer CO₂-Emissionswert von 732,1 g/kWh erreicht wird.

10.3. IGCC_S+

Im oben beschriebenen IGCC-Prozess wird die Verbrennung in der Brennkammer so eingestellt, sodass sich eine dem Referenzprozess identische Gasturbineneintrittstemperatur sowie idente Massenströme von Verbrennungsluft und Rauchgas ergeben. Deshalb ist der höhere Heizwert des simulierten Synthesegases durch 1,5% Wärmeverlust (bezogen auf den Heizwert des zugeführten Synthesegases) kompensiert worden, anstatt die von Giuffrida et al. [23] verwendeten 0,9% Wärmeverlust.

Um die tatsächliche Leistung der simulierten Anlage zu ermitteln, ist die Berechnung bei 0,9% Wärmeverlust der Brennkammer wiederholt worden. Dieser Prozess wird folgend als IGCC_S+ bezeichnet. Damit die Gasturbineneintrittstemperatur von 1395°C beibehalten werden kann, muss die Verbrennungsluftzufuhr erhöht werden, was den Leistungsbedarf des Luftverdichters vergrößert (siehe Tabelle 10-19).

Tabelle 10-19: Massenstromvergleich IGCC_S mit IGCC_S+

| | IGCC_S | IGCC_S+ |
|--|--------|---------|
| Luftüberschusszahl Brennkammer (λ) [kg/kg] | 2,198 | 2,218 |
| Luftmassenstrom [kg/s] | 546,3 | 550,9 |
| Rauchgasmassenstrom [kg/s] | 704,5 | 709,1 |

Aus dem höheren Rauchgasmassenstrom kann zum einen in der Gasturbine und zum andern im Abhitzedampferzeuger mehr Energie entzogen und umgesetzt werden (siehe Tabelle 10-20). Deswegen erhöht sich die Netzleistung auf 458,67 MW_{el} und es ergibt sich ein höherer elektrischer Nettowirkungsgrad von 48,31% (im Gegensatz zu 48,03%).

Tabelle 10-20: Elektrischer Leistungsvergleich IGCC_S mit IGCC_S+

| | IGCC_S | IGCC_S+ |
|--|--------|---------|
| Gasturbinenleistung [MW _{el}] | 332,68 | 334,32 |
| Dampfturbinenleistung [MW _{el}] | 210,54 | 211,58 |
| Netzleistung [MW _{el}] | 455,72 | 458,37 |
| el. Nettowirkungsgrad [%] | 48,03 | 48,31 |
| spezifische CO ₂ Emission [g/kWh] | 713,3 | 709,2 |

In Abbildung 10-3 ist das IPSEpro-Schaltbild des IGCC_S+-Prozess dargestellt.

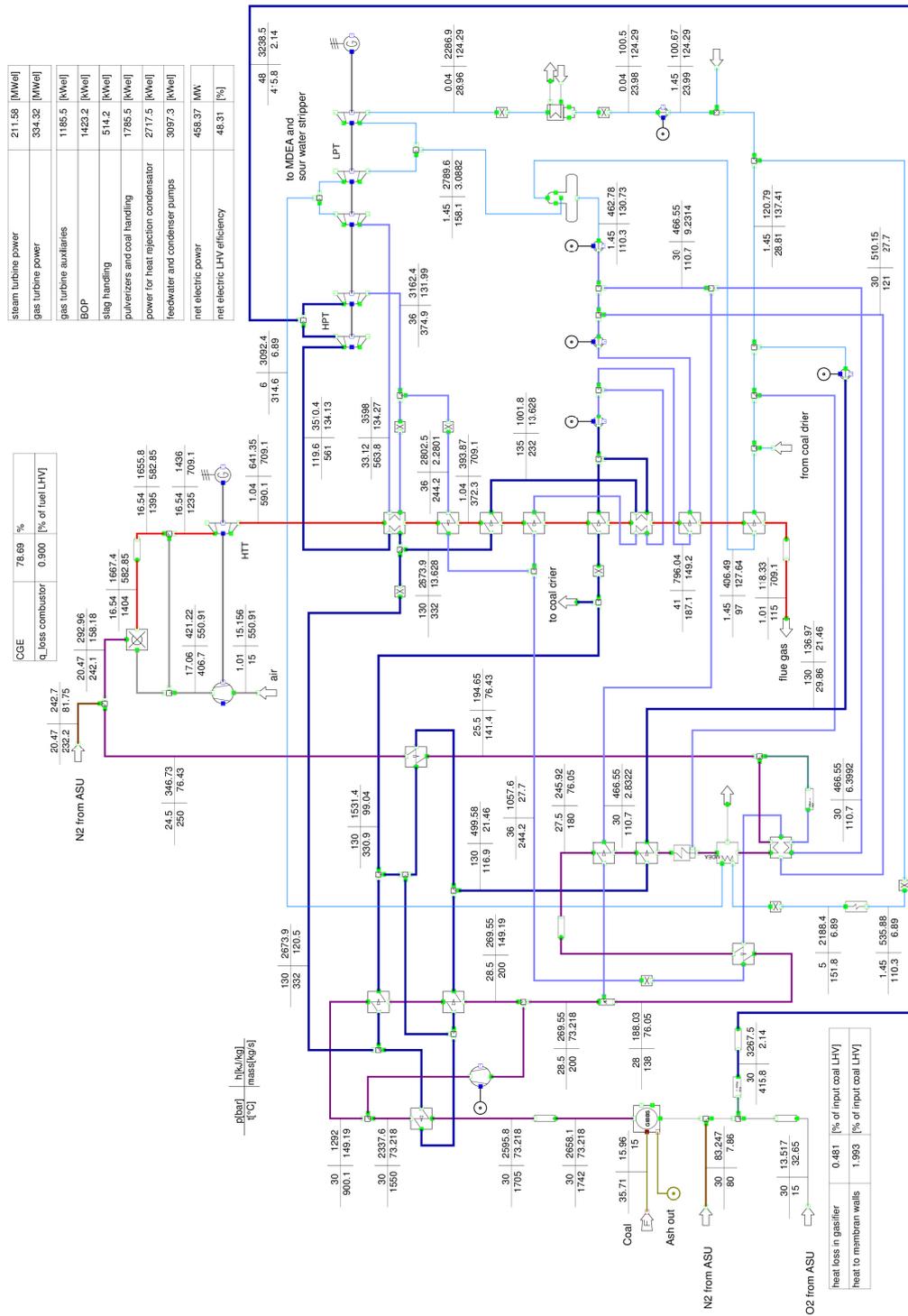


Abbildung 10-3: IPSEpro-Schaltbild IGCC_S+-Prozess

11. IGCC mit CO₂-Abscheidung

Das folgende Kapitel beschreibt die Simulation eines IGCC-Prozesses mit einem Shell-Kohlevergaser mit CO₂-Abscheidung. Hier wurde die sogenannte *pre-combustion sequestration*, also die Abscheidung von CO₂ aus dem Synthesegas vor der Verbrennung in der Gasturbinenbrennkammer, simuliert.

Die zur Simulation verwendeten Prozessdaten stammen ebenfalls großteils aus den in Kapitel 10 beschriebenen Quellen [20], [22], [23]. Der Grundaufbau dieses IGCC-Prozesses entspricht jenem von Kapitel 10. Im Folgenden wird näher auf die Unterschiede in der Simulation eingegangen. Zur genaueren Prozessbeschreibung wird auf Kapitel 10 verwiesen.

11.1. Prozessbeschreibung

Die Basis dieses Kraftwerksprozesses ist der IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung, welcher in Kapitel 10.1 beschrieben ist. Die wesentlichsten Unterschiede betreffen die H₂-Anreicherung und die CO₂-Abtrennung.

Wie in Abbildung 11-1 zu sehen ist, wird hier ebenfalls das Synthesegas aus dem Vergaser mittels eines rezirkuliertem Synthesegases auf 900°C gekühlt. Im Unterschied zum IGCC-Prozess aus Kapitel 10 wird den Synthesegaskühlern ein Überhitzer hinzugefügt, welcher überhitzten Hochdruckdampf erzeugt. Das Synthesegas wird ebenfalls auf 200°C gekühlt und zum Teil rezirkuliert. Jener Anteil der nicht in den Vergaser rückgeführt wird, durchströmt einen Wäscher (siehe Kapitel 7.1), in dem Feststoffe und lösliche Bestandteile aus dem Synthesegas entfernt werden. Dem Wäscher ist üblicherweise ein Filter vorgeschaltet, welcher einen Teil der Feststoffe im Synthesegas abscheidet. Dieser ist nicht simuliert worden.

Bevor das Synthesegas in die Shift-Reaktoren geführt werden kann, wird durch Beimischung von Dampf aus der Hochdruckturbine das für die Shift-Reaktion erforderliche Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis eingestellt. Die exotherme Shift-Reaktion (4.8) wird in zwei Reaktoren durchgeführt. Der Großteil des Kohlenstoffmonoxids wird im Hochtemperatur-Shift-Reaktor konvertiert, wobei die entstehende Reaktionswärme zur Hochdruckdampferzeugung verwendet wird. Im zweiten Shift-Reaktor wird bei niedrigerer Temperatur das restliche Kohlenstoffmonoxid nahezu vollständig konvertiert. Ein vorgeschaltener Wärmetauscher kühlt dabei das Synthesegas auf die erforderliche Eintrittstemperatur des Niedertemperatur-Shift-Reaktors wobei ebenfalls Hochdruckdampf erzeugt wird.

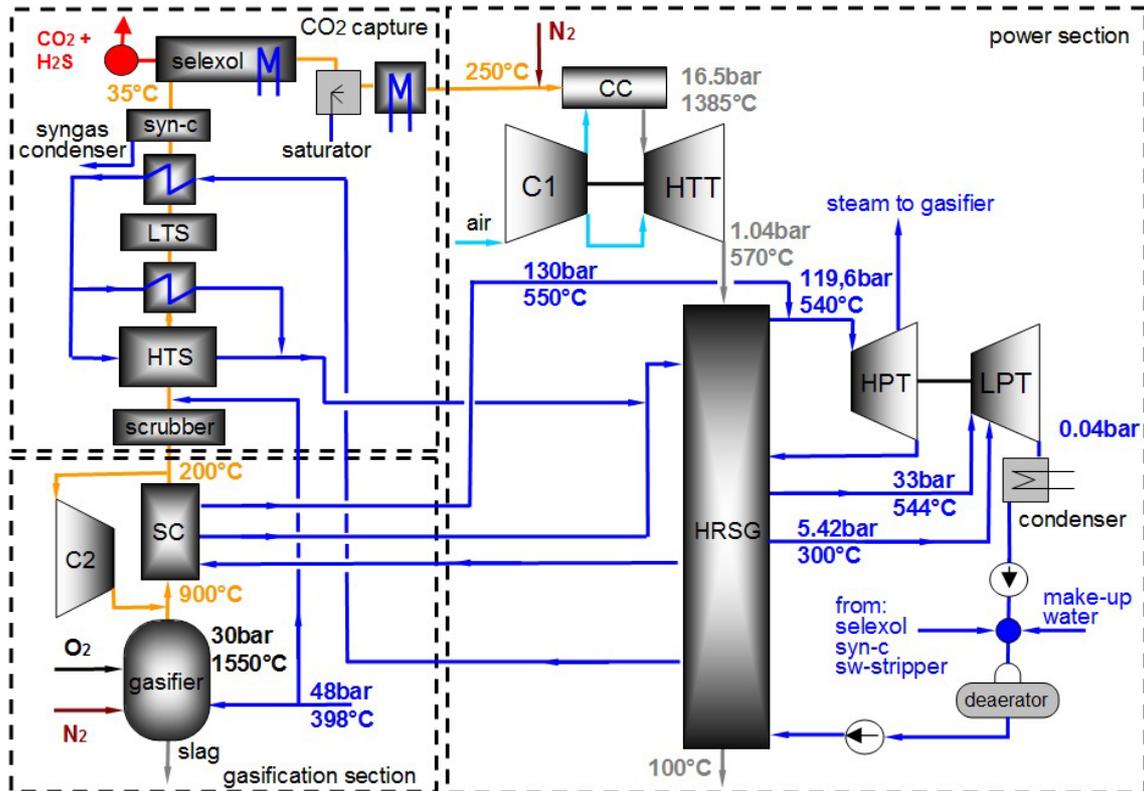


Abbildung 11-1: Vereinfachtes Blockschaltbild des IGCCpre_S-Prozesses

| | |
|---------|---|
| SC | Synthesegaskühler (Economiser, Verdampfer und Überhitzer) |
| C2 | Synthesegasverdichter |
| HTS | Hochtemperatur-Shift-Reaktor |
| LTS | Niedertemperatur-Shift-Reaktor |
| syn-c | Synthesegaskondensator |
| Selexol | Selexol CO ₂ -Abscheidung und Entschwefelung |
| CC | Brennkammer |
| C1 | Luftverdichter |
| HTT | Hochtemperaturturbine |
| HRSG | Abhitzedampferzeuger (heat recovery steam generator) |
| HPT | Hochdruckdampfturbine |
| LPT | Niederdruckdampfturbine |

In den Shift-Reaktoren wird COS ebenfalls in H₂S umgewandelt, weswegen kein COS-Hydrolyse-Prozess erforderlich ist. Die Wasserkonzentration am Austritt der Shift-Sektion ist im Vergleich zum IGCC-Prozess ohne Abscheidung höher. Die Wasserkondensation findet somit bei höheren Temperaturen statt, wodurch die Kondensationswärme zur Erwärmung von Prozesswasser genutzt werden kann. Im nachfolgenden Kondensator wird das Synthesegas auf 35°C gekühlt, wobei anfallendes Kondensat abgeschieden wird. Im Selexol-Prozess wird die

Schwefelabscheidung mit der Kohlendioxidabscheidung vereint. Dies erfolgt durch einen zweistufigen Selexol-Prozess, wobei in der ersten Stufe H₂S und in der zweiten Stufe CO₂ abgetrennt wird. Die Schwefelrückgewinnung erfolgt ebenfalls mit dem Claus-Prozess (siehe Kapitel 7.8).

Das gereinigte H₂-reiche Synthesegas (25,03 mass% H₂) wird anschließend im Sättiger mit Wasser gesättigt und erwärmt. Über Wärmetauscher wird mittels Hochdruckwärme (130 bar) das Synthesegas auf 250°C erwärmt und wie im zuvor beschriebenen Prozess (Kapitel 10.1) mit Stickstoff verdünnt, ehe es in die Gasturbinenbrennkammer geleitet wird. Die Ausführung von Verdichter und Gasturbine sowie die Rauchgaskühlung im Abhitzedampferzeuger sind ähnlich dem IGCC-Prozess ohne Abscheidung simuliert worden.

Durch den höheren Schwefelabscheidegrad im zweistufigen Selexol-Prozess tritt die zu vermeidende Schwefelgaskondensation, verglichen zum IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung, bei geringeren Temperaturen auf. Somit wird eine geringere Abgastemperatur angenommen [22].

11.2. Ausführung und Validierung

Nachfolgend wird ebenfalls ein Vergleich mit einem von Lozza et al. [20] simulierten IGCC-Prozess mit *pre-combustion sequestration* durchgeführt. Dieser Referenzprozess wird kurz als IGCCpre_R bezeichnet und der in dieser Diplomarbeit simulierte Prozess als IGCCpre_S. Der Zusatz „pre“ verdeutlicht dabei die CO₂-Abscheidung vor der Verbrennung (*pre-combustion sequestration*). Die Buchstaben „S“ und „R“ stehen in diesem Zusammenhang ebenfalls jeweils für Simulation und Referenz. Die Nachfolgende Abbildung 11-2 zeigt das IPSEpro-Schaltbild des IGCCpre_S-Prozess.

11.2.1. Vergasungsprodukte

Der Vergasungsprozess ist hier identisch jenem von Kapitel 10. Im IGCCpre_S-Prozess wird dieselbe zugeführte Menge an Kohle wie Lozza et al. [20] in dessen simulierten IGCCpre_R-Prozess angegeben hat verwendet. Im Unterschied zum IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung wird jedoch eine höhere Menge an Kohle zur Vergasung verwendet. Infolgedessen erhöht sich der Stickstoffbedarf zur Kohleförderung sowie der Sauerstoff- und Wasserdampfbedarf. In Tabelle 11-1 sind nochmals die Faktoren zur Berechnung der erforderlichen Massenströme zusammengefasst.

Tabelle 11-1: Berechnungsfaktoren Vergasung

| | Faktor |
|---|--------|
| Stickstoffbedarf Kohleförderung [$\text{kg}_{\text{N}_2}/\text{kg}_{\text{trocken-Kohle}}$] | 0,22 |
| Dampfbedarf Vergasung [$\text{kg}_{\text{Dampf}}/\text{kg}_{\text{Kohle}}$] | 0,06 |
| Sauerstoffbedarf Vergasung [$\text{kg}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{Kohle}}$] | 0,9144 |

Bei einem Kohlemassenstrom von 38,88 kg/s ergibt sich ein Stickstoffbedarf von 8,55 kg/s welcher mit 80°C und 80 bar zu den Kohleschleusen geleitet wird. Der Dampfmassenstrom von 2,33 kg/s wird bei 398,2°C und 48 bar aus der Hochdruckturbine entnommen. Die Luftzerlegungsanlage liefert den Sauerstoffbedarf von 35,55 kg/s bei 15°C und 48 bar. Zur Berechnung des elektrischen Energieaufwands der Luftzerlegungsanlage sind ebenfalls die in Tabelle 10-4 beschriebenen Berechnungsfaktoren verwendet worden. Daraus ergibt sich ein Leistungsbedarf von 39305 kW_{el} für die Luftzerlegungsanlage. Der zusätzliche Energiebedarf für die Kohlemühlen und Aschehandhabung sowie für den N₂-Verdichter sind mit den Werten aus Tabelle 10-16 berechnet worden.

11.2.2. Vergasungsprodukte

Die Synthesegaszusammensetzung unterscheidet sich aufgrund identischer Vergasungsbedingungen nicht von jener des IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung. In Tabelle 11-2 ist die Synthesegaszusammensetzung am Austritt aus dem Vergaser verglichen mit dem Referenzprozess [20] dargestellt.

Tabelle 11-2: Synthesegaszusammensetzung Vergaseraustritt [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 59,20 | 2,60 | 23,27 | 4,00 | 0,31 | 0,95 | 9,67 | 0,00 | k.A. |
| IGCCpre_S | 59,12 | 2,35 | 23,57 | 4,11 | 0,25 | 0,94 | 9,61 | 0,00 | 0,05 |

Die Unterschiede in der Synthesegaszusammensetzung ergeben, wie im IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung (siehe Kapitel 10.2.2), ebenfalls verschiedene Heizwerte, welche in Tabelle 11-3 nochmals angeführt werden.

Tabelle 11-3: Heizwert Synthesegas Vergaseraustritt

| | Heizwert [kJ/kg] |
|-----------|------------------|
| IGCCpre_S | 10258 |
| IGCCpre_R | 10194 |
| Differenz | 64 |

Die Simulation ergibt eine Vergasungsreaktionstemperatur von 1741°C, welche durch Wärmeverlust und Membranwandkühlung auf 1550°C reduziert wird. Diese Temperaturabnahme erfordert bei einem Synthesegasmassenstrom von 79,71 kg/s eine Wärmeabfuhr von 2,47% der zugeführten Wärmeleistung, welche nach der Gleichung (10.1) berechnet wird. Wie im IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung werden 2% der zugeführten Wärmeleistung an die Membranwände abgegeben und die verbleibenden 0,47% als Vergaserwärmeverlust veranschlagt.

Die Mischung mit 200°C heißem rezirkuliertem Synthesegas erzeugt eine Synthesegastemperatur von 900°C. Für die weitere Kühlung auf 200°C ist wie im Referenzprozess [20] ein Überhitzer dem Synthesegaskühler und –economiser vorgeschaltet worden. Dieser überhitzt 16,32 kg/s Dampf bei 130 bar auf 550°C, welcher anschließend in die Hochdruckdampfturbine geleitet wird.

11.2.3. Synthesegasbehandlung

Wie auch im IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung wird zur Synthesegasreinigung ein Wäscher simuliert. Das 200°C heiße Synthesegas wird bei einem Druck von 40,99 bar mit Wasser gesättigt und abgekühlt. Im Referenzprozess von Lozza et al. [20] ist der Austrittszustand aus dem Wäscher nicht definiert worden. Somit konnte zur Überprüfung des Sättigungszustandes keine Nachrechnung durchgeführt werden (siehe Kapitel 10.2.3). Mittels einer Massenbilanz ist jedoch eine Wasserzufuhr von 3,09 kg/s errechnet worden.

Im Anschluss an die Synthesegaswäsche wird in den Shift-Reaktoren (siehe Kapitel 7.6) der verbleibende CO-Anteil im Synthesegas in H₂ und CO₂ verwandelt. Dies erfordert nach Angaben von Lozza et al. [20] am Eintritt in den Hochtemperatur-Shift-Reaktor ein molares Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis von 1,5 (als Kohlenstoff wird die Summe aus den molaren Anteilen von CO₂ und CO verwendet). Das Synthesegas wird hierfür mit 54,6 kg/s Dampf aus der Hochdruckturbine vermischt. Diese Beimischung von 398,2°C heißem Dampf erzeugt einen Synthesegasstrom von 137,4 kg/s, welcher bei einer Temperatur von 246,5°C in den

ersten Shift-Reaktor geleitet wird. In Tabelle 11-4 ist die Synthesegaszusammensetzung am Eintritt in den Hochtemperatur-Shift-Reaktor verglichen mit dem Referenzprozess [20] dargestellt, woraus eine sehr gute Übereinstimmung zu entnehmen ist.

Tabelle 11-4: Synthesegaszusammensetzung Eintritt HT-Shift [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 31,37 | 1,38 | 12,33 | 49,13 | 0,16 | 0,50 | 5,13 | 0,00 | k.A. |
| IGCCpre_S | 31,39 | 1,25 | 12,52 | 49,09 | 0,13 | 0,89 | 5,10 | 0,00 | 0,03 |

Die aus der Simulation erreichten H₂O-, CO₂-, und CO-Werte ergeben im Verhältnis ein molares Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis von 1,504.

Die Austrittstemperatur aus dem HT-Shift-Reaktor ist auf 400°C fixiert worden. Die anfallende Reaktionswärme wird zur Verdampfung von 29,05 kg/s Hochdruckwasser (130 bar) verwendet. Tabelle 11-5 zeigt eine Gegenüberstellung der Synthesegaszusammensetzung am Austritt aus dem HT-Shift-Reaktor mit ebenfalls guter Übereinstimmung.

Tabelle 11-5: Synthesegaszusammensetzung Austritt HT-Shift [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 4,20 | 28,55 | 39,50 | 21,96 | 0,16 | 0,50 | 5,13 | 0,00 | k.A. |
| IGCCpre_S | 4,33 | 28,22 | 39,64 | 22,06 | 0,13 | 0,50 | 5,10 | 0,00 | 0,03 |

Die Simulation liefert im Vergleich zur Referenz nahezu identische Ergebnisse. Die CO-Konvertierungsrate ist im simulierten Prozess etwas geringer (siehe dazu Kapitel 9.2).

Das 400°C heiße Produktgas wird anschließend über weitere Wärmetauscher auf die Eintrittstemperatur des Niedertemperatur-Shift-Reaktors von 210°C abgekühlt. Diese Reaktion erzeugt in der Simulation ein H₂-reiches Produktgas (siehe Tabelle 11-6) mit einer Temperatur von 241°C, welche um 5,5°C unter dem Wert der Referenz [20] liegt.

Tabelle 11-6: Synthesegaszusammensetzung Austritt NT-Shift [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 0,80 | 31,95 | 42,90 | 18,56 | 0,16 | 0,50 | 5,13 | 0,00 | k.A. |
| IGCCpre_S | 0,71 | 31,76 | 43,33 | 18,46 | 0,13 | 0,50 | 5,10 | 0,00 | 0,03 |

Trotz geringen Abweichungen der Synthesegaszusammensetzung am Austritt der beiden Shift-Reaktoren erzeugen diese in Summe einen Heizwertunterschied, welcher Auswirkung auf die Energiebilanz hat. Der Heizwert des Synthesegases nimmt in den beiden simulierten

Shift-Reaktoren im Verhältnis zu jenem in der Referenz [20] in Summe um 29,8 kJ/kg zu (siehe Kapitel 9.2), wodurch die freiwerdende Wärme geringer ist. Bei einem Synthesegasmassenstrom von 137,4 kg/s bedeutet dies einen Unterschied von 4095 kW_{th}. Diese nicht unwesentliche Wärmemenge steht somit für den Dampfprozess nicht zur Verfügung.

Die Wärme des Synthesegases aus dem Niedertemperatur-Shift-Reaktor wird genutzt, um Prozesswasser für die Vergaserkühlung und Synthesegaskühlung vorzuwärmen.

In der Referenzarbeit [20] sind keine genauen Angaben bezüglich der Prozesswasserführung gemacht worden. Dies erschwert die Modellierung einer ähnlichen Schaltungsweise.

Die Schwefel- bzw. Kohlendioxidabscheidung ist mittels eines Selexol-Prozesses simuliert worden. Wie auch bei der Schwefelabscheidung mit dem chemischen Absorptionsmittel MDEA (siehe Kapitel 7.2.1.1) muss für die physikalische Absorption mittels des Lösungsmittels Selexol das Synthesegas auf die Absorbtemperatur abgekühlt werden. Hierfür wird in der Simulation wie auch im Referenzprozess [20] ein Kondensator verwendet. Von Lozza et al. [20] sind keine Angaben zur Kondensationstemperatur bzw. der erforderlichen Absorbtemperatur gemacht worden. In der technischen Fachliteratur [16] wird eine Absorbereintrittstemperatur von 35°C für den Selexol-Prozess verwendet. Dieser Wert ist in der Simulation berücksichtigt worden. Das bei der Kondensation auf 35°C anfallende Wasser wird in den Prozesskreislauf rückgeführt.

Romano [22] weist in seiner Arbeit darauf hin, dass die Selexol-Prozessdaten urheberrechtlich geschützt sind und somit die Zuverlässigkeit seiner Ergebnisse fraglich ist. Er betrachtet den Selexol-Prozess als *black box* und verwendet Prozessdaten eines ähnlichen Kraftwerks.

Für die Modellierung der Schwefel- bzw. CO₂-Abscheidung ist ein Programmmodul entworfen worden (siehe Kapitel 9.4), welches den Abscheideprozess ebenfalls nach Art einer *black box* simuliert. Dabei ist ein CO₂-Abscheidegrad von 94,6% von der Referenz [20] übernommen worden. Spezifische Verbrauchsangaben des elektrischen und thermischen Energiebedarfs sind im Referenzprozess [20] nicht angegeben, weswegen Werte aus technischer Fachliteratur [16] verwendet worden sind. Diese Angaben werden spezifisch auf die abgetrennte CO₂-Menge bezogen.

Als elektrischer Energiebedarf werden 52,4 kWh_{el}/ton_{CO₂} veranschlagt, wobei 21,28 kWh_{el}/ton_{CO₂} davon zur Kühlung des Lösungsmittels auf 5°C erforderlich sind und 29,55 kWh_{el}/ton_{CO₂} für die Lösungsmittelpumpen benötigt werden. Die H₂S-Regeneration erfordert eine Erwärmung des Lösungsmittels auf über 150°C. Hierfür werden 84,18 kWh_{th}/ton_{CO₂} an thermischer Energie veranschlagt [16]. In Tabelle 11-7 wird der errechnete Leistungsbedarf der Selexolanlage mit den Werten von Lozza et al. [20] verglichen.

Tabelle 11-7: Leistungsbedarf Selexolanlage

| | IGCCpre_S | IGCCpre_R |
|--|-----------|-----------|
| el. Leistungsbedarf [kW _{el}] | 17083 | 14240 |
| therm. Leistungsbedarf [kW _{th}] | 27443 | 27000 |

Mit den spezifischen Verbrauchsangaben aus der Fachliteratur ergibt sich ein um gut 3 MW_{el} höherer Leistungsbedarf als bei der Referenz [20]. Der thermische Energiebedarf hingegen unterscheidet sich nur um 443 kW_{th}. Zur Bereitstellung der Wärme für den H₂S-Stripper sowie für den Sauerwasser-Stripper wird von Lozza et al. [20] ein Niederdruckdampfmassenstrom von 10,5 kg/s bei einem Druck von 6 bar und 158,8°C verwendet. Werden für den Sauerwasser-Stripper 12 kJ/MJ_{Hu_Kohle} veranschlagt (was einem Wärmebedarf von 12396 kW_{th} entspricht), so zeigt die Simulation, dass 10,5 kg/s dieses Niederdruckdampfes nicht ausreichen, um den H₂S-Stripper sowie den Sauerwasser-Stripper mit der erforderlichen Wärmemenge zu versorgen. Aus diesem Grund sind im IGCCpre_S-Prozess zusätzlich 4,8 kg/s Niederdruckdampf veranschlagt worden.

Im Selexol-Prozess werden 90,98 kg/s eines Gasgemisches aus 99,47 mol% CO₂ und 0,57 mol% H₂S und SO₂ abgeschieden. Somit ergibt sich ein verbleibender Synthesegasmassenstrom von 23,9 kg/s. Im Referenzprozess [20] wird ein Massenstrom von 23,43 kg/s angegeben. In Tabelle 11-8 ist die Zusammensetzung des Austrittsgases aus der Selexol-Anlage den Werten der Referenz gegenübergestellt. Auch hier kann wieder von einer sehr guten Übereinstimmung mit den Referenzwerten gesprochen werden.

Tabelle 11-8: Synthesegaszusammensetzung Austritt Selexol [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 1,56 | 3,37 | 84,13 | 0,25 | 0,00 | 0,99 | 9,70 | 0,00 | k.A. |
| IGCCpre_S | 1,38 | 3,33 | 84,05 | 0,42 | 0,00 | 0,97 | 9,86 | 0,00 | 0,00 |

Das abgeschiedene CO₂-reiche Gas wird anschließend durch einen gekühlten Verdichter auf 150 bar komprimiert und verlässt die Selexol-Anlage mit 25°C. Die benötigte Verdichterleistung wird von Lozza et al. [20] mit 22,21 MW_{el} für 89,55kg/s des CO₂-Gemischs angegeben. Daraus kann ein spezifischer Energieverbrauch von 248 kJ_{el}/kg_{CO₂} errechnet werden. Dieser Wert berücksichtigt die Verdichtung von unterschiedlichen Druckniveaus, wie sie in der Arbeit von Lozza et al. [20] ausgeführt worden ist. Diese gekühlte Verdichtung ist nicht simuliert worden, weswegen ebenfalls 248 kJ_{el}/kg_{CO₂} veranschlagt worden sind. Im simulierten Prozess ergibt sich bei einem reinen CO₂-Massenstrom von 90,558 kg/s eine benötigte Verdichterleistung von 22,46 MW_{el}. Ein CO₂-Anteil, welcher mit dem abgeschiedenen H₂S in die CLAUS-Anlage gelangt, ist hier nicht berücksichtigt worden.

Das von H₂S und SO₂ befreite Synthesegas verlässt die Selexolanlage mit einer Temperatur von 6,38°C und wird anschließend in den Sättiger geleitet, in dem es auf 141,4°C erwärmt und mit Wasser angereichert wird. Am Austritt des Sättigers stellt sich lt. Lozza et al. [20] ein Wasseranteil von 10,56 mol% bei einem Druck von 35,60 bar im Synthesegas ein. Dies ergibt einen Partialdruck des Wassers von 3,759 bar, welcher nahezu dem Sättigungsdruck bei 141,4°C entspricht (siehe Tabelle 10-9).

Im simulierten IGCCpre_S-Prozess wird jene Wassermenge zugeführt, um den im Referenzprozess [20] angegebenen Austrittsmassenstrom von 30,62 kg/s zu erreichen. Tabelle 11-14 zeigt einen Vergleich der Synthesegaszusammensetzung am Austritt des Sättigers.

Tabelle 11-9: Synthesegaszusammensetzung Austritt Sättiger [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 1,40 | 3,02 | 75,43 | 10,56 | 0,00 | 0,89 | 8,70 | 0,00 | k.A. |
| IGCCpre_S | 1,25 | 3,01 | 76,02 | 9,93 | 0,00 | 0,88 | 8,92 | 0,00 | 0,00 |

Auf Basis der Synthesegaszusammensetzung vor Eintritt in die Brennkammer lässt sich der Kaltgaswirkungsgrad (4.10) errechnen (siehe Tabelle 11-10).

Tabelle 11-10: Vergleich Kaltgaswirkungsgrad

| | IGCCpre_S | IGCCpre_R |
|-------------------------|-----------|-----------|
| Kaltgaswirkungsgrad [%] | 70,80 | 69,63 |

Aufgrund des höheren Synthesegasheizwertes am Vergaseraustritt (siehe Kapitel 10.2), sowie der vorhin erklärten Heizwertunterschiede des Produktgases der Shift-Reaktoren ergibt sich der Unterschied im Kaltgaswirkungsgrad. Das Synthesegas wird vor Eintritt in die Gasturbinenbrennkammer auf 250°C erwärmt und mit einem Stickstoffstrom aus der Luftzerlegungsanlage vermischt. Es erfordert eine Zufuhr von 66,14 kg_{N₂}/s, um den im Referenzprozess [20] angegeben Synthesegasmassenstrom von 96,76 kg/s zu erreichen. Bei einem spezifischen Energieverbrauch von 422,81 kJ_{el}/kg_{N₂} (siehe Kapitel 10.2.3) des Stickstoffverdichters ergibt sich ein elektrischer Leistungsbedarf von 27965 kW_{el}.

Tabelle 11-11 liefert einen Vergleich der Gaszusammensetzung am Eintritt in die Brennkammer.

Tabelle 11-11: Synthesegaszusammensetzung Eintritt Brennkammer [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 0,87 | 1,87 | 46,80 | 6,56 | 0,00 | 0,55 | 43,35 | 0,00 | k.A. |
| IGCCpre_S | 0,78 | 1,87 | 47,37 | 6,19 | 0,00 | 0,55 | 43,25 | 0,00 | 0,00 |

Die Gasturbineneinheit (Verdichter, Brennkammer und Gasturbine) ist identisch dem IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung modelliert worden (siehe Kapitel 10.2.3).

Die Verbrennung erfordert einen Druckluftbedarf von 566,8 kg/s (siehe Tabelle 10-12). Dabei werden 441,84 kg/s in die Brennkammer geleitet und 124,96 kg/s zur Gasturbinenschaufelkühlung verwendet [20].

Um eine Brennkammeraustrittstemperatur von 1384,8°C [20] zu simulieren, wird ein Wärmeverlust der Brennkammer von 2,43% (bezogen auf den Heizwert des zugeführten Synthesegases) benötigt. Aus der Arbeit von Lozza et al. [20] konnten keine Angaben bezüglich Wärmeverlust in der Brennkammer entnommen werden. Bei Verwendung der von Lozza et al. [20] definierten Gaszusammensetzung am Brennkammereintritt, und Fixierung der Austrittstemperatur von 1384,8°C, ergibt die Simulation einen Brennkammerwärmeverlust von 0,87%, welcher aufgerundet auf 0,9% jener Angabe von Giuffrida et al. [23] entsprechen würde.

In der Gasturbine wird das Rauchgas von 16,54 bar auf einen Druck von 1,04 bar entspannt und verlässt diese mit einer Temperatur von 570,2°C [20]. Die Gasturbinenschaufelkühlung ist identisch dem in Kapitel 10.2.3 beschriebenen Prozess simuliert worden. Durch die Beimischung von Luft zum Rauchgasstrom wird eine Temperatur von 1227°C am Gasturbineneintritt erzeugt. In der Simulation ergibt sich somit ein isentroper Wirkungsgrad der Turbine von $\eta_{is,T} = 90,62\%$. Weitere Wirkungsgrade und Annahmen, welche hier nicht beschrieben sind, können aus Tabelle 10-14 entnommen werden.

Der Gasturbinengenerator erzeugt bei identischen elektrischen sowie mechanischen Wirkungsgraden eine elektrische Leistung von 328,5 MW_{el}, welcher verglichen zu Lozza et al. [20] um rund 3 MW_{el} höher ist. Dieser Unterschied hat sich auch im zuvor beschriebenen IGCC_S-Prozess ergeben.

Das Rauchgas am Austritt der Gasturbine besteht zum Großteil aus dem inerten Gas Stickstoff und zu geringeren Teilen aus Wasserdampf und Sauerstoff (siehe Tabelle 11-12). Wie auch im IGCC_S-Prozess zeigt der Vergleich der Rauchgaszusammensetzung mit den Werten der Referenz eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 11-12: Rauchgaszusammensetzung Austritt Gasturbine [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCCpre_R | 0,00 | 0,72 | 0,00 | 14,45 | 0,00 | 0,88 | 73,33 | 10,62 | k.A. |
| IGCCpre_S | 0,00 | 0,70 | 0,00 | 14,58 | 0,00 | 0,88 | 73,32 | 10,52 | 0,00 |

11.2.4. Schaltung des Abhitzedampferzeugers

Der Abhitzedampferzeuger unterscheidet sich nur geringfügig von jenem aus dem IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung (siehe Kapitel 10.2.4). Die Modellierung, ähnlich jener aus dem Referenzprozess [20], ist aufgrund fehlender Angaben ebenfalls nur annähernd möglich gewesen.

Wie auch im IGCCpre_R-Prozess wird im Abhitzedampferzeuger ein Rauchgasmassenstrom von 663,56 kg/s von 570,2°C auf 100°C abgekühlt, ehe er an die Umgebung abgegeben wird. Somit wird im IGCCpre_S-Prozess dieselbe Wärmemenge wie im IGCCpre_R-Prozess dem Rauchgas entzogen.

Das Kondensator- sowie Entgaserdruckniveau ist identisch jenem aus dem IGCC_S-Prozess. Dem auf 1,45 bar verdichteten Kondensatmassenstrom werden vor Eintritt in den Niedertemperaturwärmetauscher, welcher das Rauchgas auf 100°C abkühlt, diverse rückgeführte Prozesswassermengen beigemischt. Dabei handelt es sich um 22,14 kg/s Kondensat (35°C) aus dem Synthesegaskondensator, kondensierter Dampf aus Sauerwasser-Stripper (4,8 kg/s / 41,6°C) und H₂S-Stripper (10,5 kg/s / 34,14°C), sowie 44,22 kg/s an frischem Zusatzwasser mit 15°C. Im Vergleich zum IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung ist die Kohletrocknung nicht im Prozess eingeschlossen, weswegen hierfür kein Dampf dem Abhitzedampferzeuger entnommen und wieder beigemischt wird.

Dieses Kondensatgemisch erzeugt in Summe einen Massenstrom von 189,71 kg/s, welcher anschließend über einen Wärmetauscher auf 93°C erwärmt und in den Entgaser geleitet wird. Danach wird das Prozesswasser über Speisewasserpumpen auf die erforderlichen Druckniveaus (6 bar, 30 bar, 155 bar) verdichtet. Der Großteil des Prozesswassers wird bei einem Druck von 130 bar über Rauchgaswärmetauscher erwärmt und zu den Synthesegaskühlern geleitet, wo es verdampft und zum Teil auch überhitzt wird. Der Kreislauf ist dementsprechend ausgelegt worden, um die im Referenzprozess [20] angegebenen Massenströme zu erzeugen. Im Synthesegasverdampfer wird 146,8 kg/s Sattdampf bei 130 bar erzeugt und dem Überhitzer im Abhitzedampferzeuger zugeführt. Im Synthesegasüberhitzer wird 16,32 kg/s Dampf auf 550°C überhitzt und zusammen mit dem überhitzten Dampf aus dem Abhitzedampferzeuger in die Hochdruckdampfturbine geleitet. Wie auch im IGCC_S-Prozess konnte der von Lozza et al. [20] angegebene Dampfmassenstrom von 167,9 kg/s bei 541,4°C und 119,6 bar nicht erreicht werden.

Unter Einhaltung der nötigen Temperaturdifferenzen werden im IGCCpre_S-Prozess 163,9 kg/s des überhitzten Dampfes in der Hochdruckdampfturbine auf 36 bar entspannt. Aus der

Hochdruckdampfturbine wird der für die Vergasung sowie für die Shift-Reaktoren benötigte Dampf bei einem Druck von 48 bar und 398,2°C entnommen, was in Summe einem Massenstrom von 56,9 kg/s entspricht. Somit ergibt sich ein Dampfmassenstrom von 107 kg/s am Turbinenaustritt, welcher nochmals auf 544°C überhitzt wird, ehe er in der Niederdruckdampfturbine auf 0,04 bar entspannt wird. Die Massenbilanz mit den von Lozza et al. [20] angegebenen Dampfströmen zeigt, dass, wie auch im IGCC_R-Prozess, vermutlich ein Leckagenverlust von 1,67 kg/s zwischen Ein- und Austritt an der Hochdruckdampfturbine berücksichtigt worden ist. Im Referenzprozess [20] wird am Hochdruckturbinenaustritt ein Dampfmassenstrom von 109,3 kg/s angegeben. Im Gegensatz zum simulierten Prozess wird im IGCCpre_R-Prozess die Niederdruckdampfturbine mit 115,3 kg/s überhitztem Dampf bei 544°C beaufschlagt. Im simulierten Prozess kann keine zusätzliche Dampfmenge erzeugt werden weshalb die Niederdruckturbine mit 107 kg/s Dampf bei 33,12 bar beaufschlagt wird.

Die Beimischung von 6,63 kg/s Dampf bei 5,52 bar und 300°C in die Niederdruckdampfturbine ist im IGCCpre_S-Prozess ident dem IGCCpre_R-Prozess realisiert worden.

Auch im IGCCpre_R-Prozess konnten keine genaueren Angaben zu Turbinenwirkungsgraden und Austrittszustand des entspannten Niederdruckdampfes entnommen werden. Für die Simulation des IGCCpre_S-Prozesses sind deswegen auch die im IGCC_S verwendeten Werte übernommen worden. Die erzeugte Generatorleistung der Dampfturbinen ist aufgrund der doch erheblich geringeren Massenströme auch um 5,7 MW_{el} niedriger als bei Lozza et al. [20]. Dies resultiert zum einen aus der geringeren Wärmeabgabe der Shift-Reaktoren (siehe Kapitel 7.6), zum anderen sind für den Sauerwasser-Stripper zusätzlich 12,4 MW_{th} errechnet worden. Der Wärmeverbrauch des Sauerwasser-Strippers ist im IGCCpre_R nicht definiert worden, weshalb mit demselben Verbrauchswert des IGCC_R-Prozess gerechnet worden ist.

In Tabelle 11-13 sind die Prozessannahmen des Abhitzedampferzeugers nochmals zusammengefasst.

Tabelle 11-13: Annahmen Abhitzedampferzeuger IGCCpre_S / IGCCpre_R

| | IGCCpre_S | IGCCpre_R |
|--|-----------|-----------|
| gasseitiger Druckverlust [kPa] | 3 | 3 |
| Wärmeverlust [% der transportierten Wärme] | 0,7 | k.A. |
| Druckniveaus [bar] | 130/36 | 130/36 |
| max. Dampftemperatur [°C] | 550 | 550 |
| Unterkühlung ΔT im Kondensator [°C] | 5 | k.A. |
| Pinch point ΔT im Abhitzedampferzeuger [°C] | 5 | k.A. |
| Pinch point ΔT im Synthesegaskühler [°C] | 15 | k.A. |
| min. Abgastemperatur [°C] | 100 | 100 |
| Druckverlust Überhitzer [%] | 8 | 8 |
| Kondensatordruck [bar] | 0,04 | 0,04 |
| Energieaufwand Wärmeabfuhr (Kondensator) [MJ _{el} /MJ _{th}] | 0,01 | 0,01 |
| hydraulischer Pumpenwirkungsgrad [%] | 80 | 80 |
| mechanischer Turbinenwirkungsgrad [%] | 99,5 | 99,5 |
| elektrischer Generatorwirkungsgrad [%] | 98,7 | 98,7 |
| isentropen Wirkungsgrad HD-Turbine η_{is_HDT} [%] | 92,0 | k.A. |
| isentropen Wirkungsgrad ND-Turbine η_{is_NDT} [%] | 93,5 | k.A. |

In Tabelle 11-14 sind die Ergebnisse der Simulation zusammengefasst und der Arbeit von Lozza et al. [20] gegenübergestellt (siehe dazu auch Tabelle 10-16). Wie auch im IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung sind im Referenzprozess von Lozza et al. [20] zwei Vergaser mit zwei Gasturbinen simuliert worden, welche zusammen einen Abhitzedampferzeuger mit einem heißen Rauchgasstrom beaufschlagen. Die elektrischen Leistungsangaben sind somit halbiert worden, um die Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

Tabelle 11-14: Elektrische Leistungsbilanz IGCCpre_S und IGCCpre_R [MW_{el}]

| | IGCCpre_S | IGCCpre_R |
|--|--------------|--------------|
| Gasturbine | 328,5 | 325,4 |
| Hilfsantriebe Gasturbine | -1,16 | -1,16 |
| Dampfturbine | 187,1 | 192,8 |
| Speisewasser- und Kondensatpumpen | -3,38 | -3,77 |
| Luftzerlegungsanlage | -39,3 | -39,3 |
| N ₂ -Verdichter für Synthesegasverdünnung | -27,95 | -27,95 |
| Kohleschleusenverdichter (88 bar) | -4,96 | -4,96 |
| Verdichter für Synthesegasrezirkulierung | -1,32 | -1,31 |
| Zusatzaufwand Selexolprozess | -17,08 | -14,24 |
| CO ₂ -Verdichtung auf 150 bar | -22,46 | -22,21 |
| Aufwand für Wärmeabfuhr Kondensator | -2,34 | -2,83 |
| Kohlemühle und Kohlehandhabung | -1,94 | -1,94 |
| Asche- und Schlackehandhabung | -0,56 | -0,53 |
| BOP (Balance of Plant) | -1,55 | -1,55 |
| Netzleistung [MW_{el}] | 391,6 | 396,5 |
| Wärmezufuhr bezogen auf H _u Kohle [MW _{th}] | 1033,1 | 1033,1 |
| Kaltgaswirkungsgrad [%] | 70,80 | 69,63 |
| el. Nettowirkungsgrad [%] | 37,90 | 38,38 |
| spezifische CO ₂ Emission [g/kWh] | 69,6 | 82,3 |

Im simulierten IGCCpre_S-Prozess wird ein Nettoleistungoutput von 391,6 MW_{el} erzeugt, welcher um 4,1 MW_{el} geringer ist als im Vergleichsprozess [20]. Dabei lässt sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad von 37,9% errechnen.

Die wesentlichsten Unterscheidungsmerkmale sind der um 3 MW_{el} höhere Verbrauch der Selexolanlage, der geringere Leistungoutput der Dampfturbine, sowie die um 3,1 MW_{el} höhere Generatorleistung der Gasturbine.

Aus dem im Rauchgas enthaltenen CO₂-Anteil kann ein spezifischer CO₂-Emissionswert von 69,6 g/kWh bei einer Netzleistung von 391,6 MW_{el} errechnet werden. Mit den von Lozza et al. [20] angegebenen 396,5 MW_{el} Netzleistung (siehe Tabelle 11-14) sowie dem angegebenen

CO₂-Anteil im Rauchgas errechnet sich ein spezifischer CO₂-Emissionswert von 70,2 g/kWh, und nicht wie angegeben 82,3 g/kWh.

Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben wir auch hier vermutet, dass von Lozza et al. [20] Anteile an zusätzlichen Emissionen, wie beispielsweise NO_x oder CH₄, dem CO₂-Anteil im Abgas hinzugerechnet werden, und somit ein spezifischer CO₂-Emissionswert von 82,3 g/kWh erreicht wird.

11.3. IGCCpre_S+

Der als IGCCpre_S+ bezeichnete Prozess verwendet, wie auch in Kapitel 10.3 beschrieben, die von Giuffrida et al. [23] veranschlagten 0,9% Wärmeverlust in der Brennkammer. Dadurch wird der erwähnte Heizwertunterschied von IGCCpre_S zu IGCCpre_R nicht durch den erhöhten Wärmeverlust von 2,4% korrigiert, sondern im Prozess umgesetzt.

Damit die Gasturbineneintrittstemperatur von 1385°C beibehalten werden kann, muss die Verbrennungsluftzufuhr erhöht werden, was den Leistungsbedarf des Luftverdichters vergrößert (siehe Tabelle 11-15).

Tabelle 11-15: Massenstromvergleich IGCCpre_S mit IGCCpre_S+

| | IGCCpre_S | IGCCpre_S+ |
|--|-----------|------------|
| Luftüberschusszahl Brennkammer (λ) [kg/kg] | 2,106 | 2,153 |
| Luftmassenstrom [kg/s] | 566,8 | 578,6 |
| Rauchgasmassenstrom [kg/s] | 663,6 | 675,4 |

Aus dem höheren Rauchgasmassenstrom kann zum einen in der Gasturbine und zum andern im Abhitzedampferzeuger mehr Energie entzogen und umgesetzt werden (siehe Tabelle 11-16). Der Netzleistungsoutput erhöht sich auf 398,74 MW_{el} und es ergibt sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad von 38,60%.

Tabelle 11-16: Elektrischer Leistungsvergleich IGCCpre_S mit IGCCpre_S+

| | IGCCpre_S | IGCCpre_S+ |
|--|-----------|------------|
| Gasturbinenleistung [MW _{el}] | 328,49 | 332,73 |
| Dampfturbinenleistung [MW _{el}] | 187,07 | 190,10 |
| Netzleistung [MW _{el}] | 391,55 | 398,74 |
| el. Nettowirkungsgrad [%] | 37,90 | 38,60 |
| spezifische CO ₂ Emission [g/kWh] | 69,6 | 68,3 |

In Abbildung 11-3 ist das IPSEpro-Schaltbild des IGCC_S+-Prozess dargestellt.

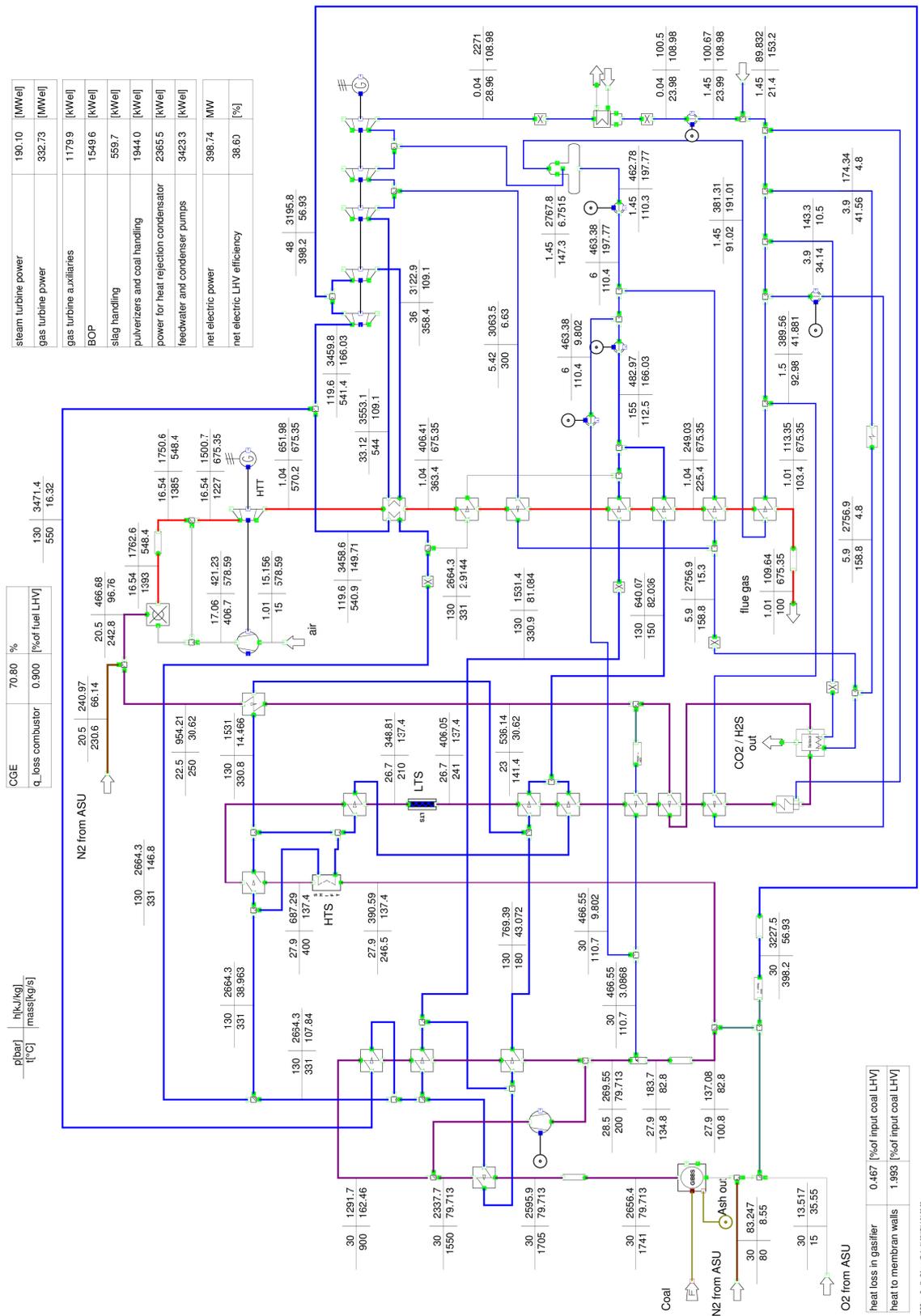


Abbildung 11-3: IPSEpro-Schaltbild IGCCpre_S+-Prozess

12. Graz-Cycle mit Kohlevergasung

Der Graz-Cycle entstand in den 90er Jahren am Institut für Thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik an der Technischen Universität Graz. Dabei handelt es sich um einen Oxy-Fuel-Prozess mit CO₂-Rückhaltung, wobei höchste Wirkungsgrade verwirklicht werden. Durch ständige Weiterentwicklung unter Verwendung aktueller Gasturbinentechnologien entstand schließlich der S-Graz-Cycle [27], welcher Erdgas als Brennstoff verwendet. Auf Basis dieses Prozesses hat erstmals Matthias Mayr in seiner Diplomarbeit [14] die Integration einer Kohlevergasung in den S-Graz-Cycle untersucht.

Nachfolgend wird der in den Kapiteln 10 und 11 verwendete Kohlevergasungsprozess in den Graz-Cycle integriert. Dieser Prozess wird kurz als IGCC_GC bezeichnet. Anschließend werden die Prozessdaten dem IGCCpre_S+-Prozess gegenübergestellt und die Ergebnisse verglichen.

12.1. Prozessbeschreibung

Der Kohlevergasungsprozess, welcher in den Kapiteln 10 und 11 schon genauer erläutert worden ist, wird im IGCC_GC mit dem S-Graz-Cycle kombiniert. Dies bedeutet eine Verbrennung des erzeugten Synthesegases in der Brennkammer des Graz-Cycle. Bei der Verbrennung von Erdgas mit reinem Sauerstoff, wie es im S-Graz-Cycle umgesetzt worden ist, besteht das Produktgas zum Großteil aus einem Gemisch von CO₂ und Wasserdampf. Durch die Kondensation des Wasserdampfes ist es möglich das CO₂ abzutrennen.

Um den Gehalt an unerwünschten inerten Gasbestandteilen wie etwa Stickstoff im Arbeitsmedium möglichst gering zu halten, wird im IGCC_GC-Prozess das Synthesegas ebenfalls mit reinem Sauerstoff aus der Luftzerlegungsanlage verbrannt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied des IGCC_GC im Vergleich zum IGCC_S+- bzw. IGCCpre_S+-Prozess. Weiters wird der zur Kohleförderung benötigte Stickstoffbedarf in den Kohleschleusen im IGCC_GC-Prozess durch das aus dem Prozess abgeschiedene CO₂ ersetzt.

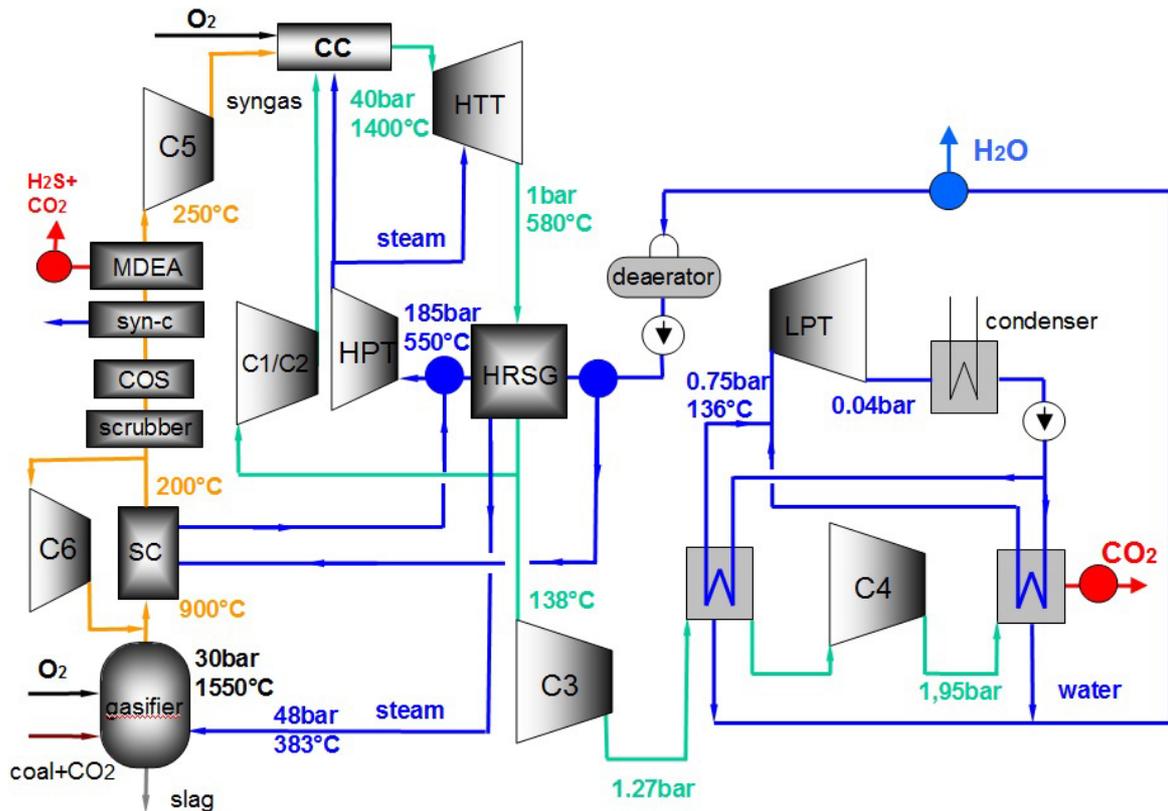


Abbildung 12-1: Vereinfachtes Blockschaltbild des IGCC_GC-Prozesses

| | |
|----------------|---|
| SC | Synthesegaskühler (Economiser, Verdampfer und Überhitzer) |
| C5, C6 | Synthesegasverdichter |
| COS | COS-Hydrolyseprozess |
| syn-c | Synthesegaskondensator |
| MDEA | MDEA-Entschwefelungsprozess |
| CC | Brennkammer |
| C1, C2, C3, C4 | Arbeitsgasverdichter |
| HTT | Hochtemperaturturbine |
| HRSG | Abhitzedampferzeuger (heat recovery steam generator) |
| HPT | Hochdruckdampfturbine |
| LPT | Niederdruckdampfturbine |

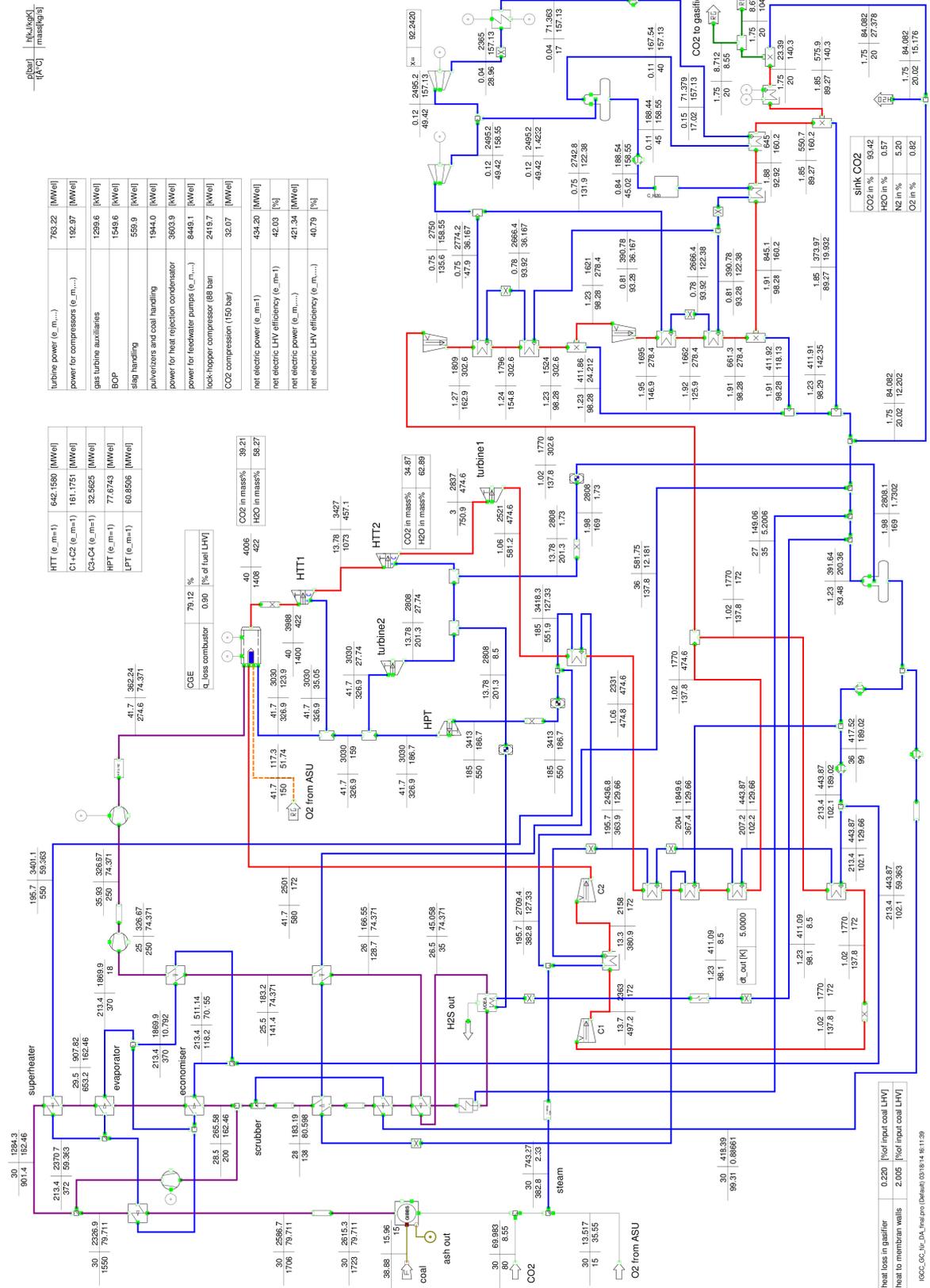
Der Aufbau des Kohlevergasers entspricht dem in Kapitel 11 beschriebenen IGCCpre_S- bzw. IGCCpre_S+-Prozess (siehe Abbildung 12-1). Das heiße Synthesegas wird durch die Synthesegaskühler (Economiser, Verdampfer und Überhitzer) auf 200°C abgekühlt, wobei ausschließlich überhitzter Dampf erzeugt wird. Anschließend erfolgt die Reinigung durch einen Wäscher, die COS-Hydrolyse in einem Katalysator, sowie die Schwefelabscheidung im MDEA-Prozess wie sie auch im IGCC_S- bzw. IGCC_S+-Prozess simuliert worden ist. Die Schwefelrückgewinnung wird ebenfalls im Claus-Prozess (siehe Kapitel 7.8) durchgeführt.

Das gereinigte Synthesegas wird wieder erwärmt und über einen Verdichter auf das benötigte Brennkammerdruckniveau von 41,7 bar verdichtet. Zusammen mit dem Sauerstoff aus der Luftzerlegungsanlage wird das Synthesegas verbrannt, wobei durch Beimischung von Dampf und einem H₂O/CO₂-Gemisch die Brennkammer gekühlt wird. Das bei der Verbrennung entstehende 1400°C heiße Arbeitsmedium gelangt anschließend in die Hochtemperaturturbine (HTT), in der es auf einen Druck von 1,06 bar entspannt wird und verlässt diese mit einer Temperatur von 581°C. Im Abhitzedampferzeuger (HRSG) wird die Wärme des Arbeitsmediums verwendet, um überhitzten Dampf von 550°C und 185 bar zu erzeugen. Zusammen mit dem überhitzten Dampf aus den Synthesegaskühlern (SC) wird der überhitzte Dampf aus dem HRSG in der Hochdruckdampfturbine (HPT) auf den Brennkammerdruck entspannt. Abgezweigter Dampf aus der HPT wird verwendet, um die Brennkammer sowie die Turbinenschaufeln der HTT zu kühlen und weiter den Wärmebedarf für MDEA-Stripper und Sauerwasser-Stripper zu liefern.

Das Arbeitsmedium verlässt den Abhitzedampferzeuger mit einer Temperatur von 138°C, wobei 36% über die Verdichter C1 und C2 in die Brennkammer zurückgeführt werden. Aus den verbleibenden 54% wird über die zwischengekühlten Verdichter C3 und C4 der Dampfanteil auskondensiert und das CO₂ abgeschieden. Die abgegebene Wärme wird dazu verwendet, um Niederdruckdampf (0,75 bar, 136°C) zu erzeugen. Dieser wird in der Niederdruckdampfturbine (LPT) auf einen Kondensatordruck von 0,04 bar entspannt. Das Kondensat wird anschließend durch Kondensatpumpen verdichtet und nach der Entgasung wieder den Verdampfern zugeführt. Der Niederdruckdampfkreislauf stellt einen abgeschlossenen Kreislauf dar. Ein geringer Teil des abgeschiedenen CO₂ wird auf 88 bar verdichtet und zur Kohleförderung in den Kohleschleusen verwendet. Der verbleibende Anteil des CO₂ von 104,4 kg/s wird auf 150 bar verdichtet.

12.2. Ausführung und Ergebnisse

Im folgenden Kapitel wird die Simulation des IGCC_GC-Prozess detailliert beschrieben. In Abbildung 12-2 ist das IPSEpro-Schaltbild des IGCC_GC-Prozess dargestellt.



| Component | Value | Unit |
|--------------------------------------|--------|--------|
| turbine power (e_m...) | 763.22 | [MWel] |
| power for compressors (e_m...) | 192.97 | [MWel] |
| gas turbine auxiliaries | 1298.6 | [kWel] |
| BOP | 1548.6 | [kWel] |
| slag handling | 559.9 | [kWel] |
| pulverizers and coal handling | 1944.0 | [kWel] |
| power for heat rejection condenser | 3603.9 | [kWel] |
| power for feedwater pumps (e_m...) | 8448.1 | [kWel] |
| lock-hopper compressor (88 bar) | 2415.7 | [kWel] |
| CO2 compression (150 bar) | 32.07 | [MWel] |
| net electric power (e_m=1) | 434.20 | [MWel] |
| net electric LHV efficiency (e_m=1) | 42.03 | [%] |
| net electric power (e_m...) | 421.34 | [MWel] |
| net electric LHV efficiency (e_m...) | 40.79 | [%] |

| Component | Value | Unit |
|---------------|----------|--------|
| HTT (e_m=1) | 642.1560 | [MWel] |
| C1-C2 (e_m=1) | 181.1751 | [MWel] |
| G3-G4 (e_m=1) | 32.5625 | [MWel] |
| HPT (e_m=1) | 77.6743 | [MWel] |
| LPT (e_m=1) | 60.8506 | [MWel] |

| Parameter | Value | Unit |
|------------------|-------|-----------------|
| CGE | 79.12 | [%] |
| Q_loss combustor | 0.90 | [% of fuel LHV] |

| Component | CO2 in mass% | H2O in mass% |
|-----------|--------------|--------------|
| HTT1 | 40.006 | 38.21 |
| HTT2 | 14.08 | 422 |

| Parameter | Value | Unit |
|-----------------------|-------|-----------------------|
| heat loss in gasifier | 0.220 | [% of input coal LHV] |
| heat to membran walls | 2.005 | [% of input coal LHV] |

Abbildung 12-2: IPSEpro-Schaltbild IGCC_GC-Prozess

12.2.1. Vergasungsprodukte

Die Kohlevergasung ist auf Basis der in Kapitel 11 beschriebenen Prozessdaten simuliert worden. Dies bedeutet, dass dieselbe Menge Kohle mit derselben Menge an Sauerstoff und Wasserdampf vergast wird. Im Unterschied zum IGCC-Prozess aus Kapitel 11 ist der N₂-Anteil im Produktgas unerwünscht, weswegen die Kohlezugabe über die Kohleschleusen mit einem CO₂-Gemisch erfolgt. Dieses CO₂-Gemisch (Tabelle 12-6) stammt, wie noch später beschrieben wird, aus dem Abscheidvorgang am Ende des Kraftwerk-Prozesses. Durch einen gekühlten Verdichter wird das Gasgemisch auf 88 bar verdichtet, ehe es bei 80°C der Kohle zugemischt wird.

Der zur Vergasung der Kohle (siehe Tabelle 10-3) erforderliche Dampf-, Sauerstoff- und Kohlendioxidbedarf wird anhand der in Tabelle 12-1 abgebildeten Faktoren berechnet.

Tabelle 12-1: Berechnungsfaktoren Vergasung

| | Faktor |
|--|--------|
| Kohlendioxidbedarf Kohleförderung [$\text{kg}_{\text{CO}_2\text{gem}}/\text{kg}_{\text{trocken-Kohle}}$] | 0,22 |
| Dampfbedarf Vergasung [$\text{kg}_{\text{Dampf}}/\text{kg}_{\text{Kohle}}$] | 0,06 |
| Sauerstoffbedarf Vergasung [$\text{kg}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{Kohle}}$] | 0,9144 |

Der CO₂-Bedarf für die Kohleförderung ist anhand jenem Faktor errechnet worden, welcher von Lozza et al. [20] zur Berechnung des N₂-Bedarfs verwendet worden ist. Bei einem Kohlemassenstrom von 38,88 kg/s ergibt sich ein Kohlendioxidbedarf von 8,55 kg/s. Für die CO₂-Verdichtung hat sich ein spezifischer Energieaufwand von 283 kJ_{el}/kg_{CO₂gem} ergeben.

Der Dampfmassenstrom von 2,33 kg/s wird bei 383°C und 195,7 bar aus dem Dampfkreislauf des Graz-Cycle entnommen und auf das Vergaserdruckniveau von 30 bar reduziert. Die Luftzerlegungsanlage liefert den erforderlichen Sauerstoffbedarf (siehe Tabelle 10-4) von 35,55 kg/s bei 15°C und 48 bar. Zur Berechnung des elektrischen Energieaufwands der Luftzerlegungsanlage sind ebenfalls die in Tabelle 10-4 beschriebenen Berechnungsfaktoren verwendet worden. Wie später noch eingehender beschrieben wird, wird das Synthesegas in der Brennkammer mit Sauerstoff aus der Luftzerlegungsanlage verbrannt. Die Luftzerlegungsanlage erzeugt somit eine höhere Menge an Sauerstoff als im IGCCpre_S+-Prozess, in dem die Verbrennung mit Luft simuliert wird. Für den Vergasungsprozess ergibt sich ein erforderlicher Leistungsbedarf der Luftzerlegungsanlage von 39305 kW_{el}. Der zusätzliche Energiebedarf für Kohlemühlen und Aschehandhabung ist mit den Werten aus Tabelle 10-16 berechnet worden. Hier sei nochmals darauf hingewiesen, dass der Vergasungsprozess, wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, bei 30 bar simuliert worden ist und nicht wie in der Publikation von Lozza et al. [20] bei 44 bar (siehe Kapitel 10.2.1).

12.2.2. Vergasungsprodukte

Die Verwendung eines Kohlendioxidgemisches anstatt von Stickstoff zur Kohleförderung hat eine Auswirkung auf die Synthesegaszusammensetzung, welche in Tabelle 12-2 mit dem IGCCpre_S+-Prozess verglichen wird.

Tabelle 12-2: Synthesegaszusammensetzung Vergaseraustritt [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|------------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC-GC | 63,62 | 4,82 | 21,56 | 7,05 | 0,19 | 0,97 | 1,68 | 0,00 | 0,12 |
| IGCCpre_S+ | 59,12 | 2,35 | 23,57 | 4,11 | 0,25 | 0,94 | 9,61 | 0,00 | 0,05 |

Die Simulation ergibt eine Vergasungsreaktionstemperatur von 1723°C, welche verglichen zum simulierten IGCC-Prozess mit CO₂-Abscheidung um 18°C geringer ist.

Das heiße Synthesegas wird, wie auch in den beiden zuvor beschriebenen Prozessen (siehe Kapitel 10 und 11), durch Wärmeverlust und Membranwandkühlung auf 1550°C reduziert. Diese Temperaturabnahme erfordert bei einem Synthesegasmassenstrom von 79,71 kg/s eine Wärmeabfuhr von 2,2% der zugeführten Wärmeleistung, welche nach Gleichung (10.1) berechnet wird. Die Wärmemenge, welche an die Membranwände abgegeben wird, entspricht 2% der zugeführten Wärmeleistung. Die verbleibenden 0,2% werden als Vergaserverlust eingerechnet, und ist damit geringer als bei den vorigen Prozessen.

Die Synthesegaskühlung wird wie auch im IGCCpre_S+-Prozess mittels Economiser, Verdampfer und Überhitzer simuliert und das Synthesegas wird dabei auf 200°C abgekühlt. Dabei wird aus dem Prozesswasser jedoch nicht Sattdampf und überhitzter Dampf erzeugt, sondern ausschließlich überhitzter Dampf. Hierfür wird Prozesswasser aus dem Entgaser durch eine Speisewasserpumpe auf 213,4 bar verdichtet und anschließend im Economiser erwärmt, im Verdampfer sowie über die Membranwände des Vergasers verdampft, und schließlich im Überhitzer auf eine Temperatur von 550°C überhitzt. Dabei wird ein Dampfmassenstrom von 59,4 kg/s erzeugt. Etwa die Hälfte des auf 200°C abgekühlten Synthesegases wird über einen Verdichter in den Vergaser rückgeführt und kühlt das Synthesegas am Vergaseraustritt von 1550°C auf 900°C ab.

Die andere Hälfte des Synthesegases wird durch einen Filter (wurde nicht simuliert) von den Feststoffen befreit und in den Wasserwäscher (siehe Kapitel 7.1) geleitet. Im Wäscher wird das Synthesegas von Verunreinigungen befreit und mit Wasser angereichert. Wie im IGCC_S-Prozess (Kapitel 10.2.3) gezeigt wurde, ist das Synthesegas am Austritt aus dem Wäscher mit Wasser gesättigt. Um eine realistische Wasseranreicherung des Synthesegases zu simulieren, ist der Synthesegaszustand am Wäscheraustritt, welcher von Lozza et al. [20] im Standard-IGCC-Prozess beschrieben worden ist, übernommen worden. Das heißt, dass das Synthesegas am Wäscheraustritt bei einem Druck von 40,99 bar eine Temperatur von 138°C aufweist.

Der Sättigungsdruck von Wasser bei einer Temperatur von 138°C ist 3,4151 bar (siehe Tabelle 10-7). Daraus ergibt sich ein Wasseranteil von 8,3315 mol% im Synthesegas (siehe Tabelle 12-3). Dies wird durch eine Zufuhr von 0,885 kg/s an Wasser erreicht.

Tabelle 12-3: Synthesegaszusammensetzung Austritt Wäscher [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|------------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC-GC | 62,75 | 4,75 | 21,26 | 8,33 | 0,19 | 0,96 | 1,65 | 0,00 | 0,12 |
| IGCCpre_S+ | 56,45 | 2,24 | 22,51 | 8,43 | 0,24 | 0,90 | 9,18 | 0,00 | 0,05 |

Im IGCC-GC-Prozess werden keine Shift-Reaktoren verwendet, weswegen der Prozessschritt der COS-Hydrolyse notwendig ist (siehe Kapitel 7.7). Dafür muss das Synthesegas auf die COS-Hydrolysetemperatur von 180°C erwärmt werden [20]. Die COS-Hydrolyse ist im IGCC_GC-Prozess nur angedeutet worden, weswegen sich keine Änderungen in der Synthesegaszusammensetzung ergeben. Die Schwefelabtrennung aus dem Synthesegas ist wie auch im IGCC_S+-Prozess mit dem chemischen Lösungsmittel MDEA simuliert worden (siehe Kapitel 9.3). Um eine MDEA-Absorbtemperatur von 35°C zu erreichen wird ein Kondensator verwendet. Die Simulation der MDEA-Abscheidung ist identisch dem IGCC_S- bzw. IGCC_S+-Prozess ausgeführt worden. Für die detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 10.2.3. Der errechnete elektrische Energiebedarf der MDEA-Schwefelabscheidung beträgt 499 kW_{el}. Als thermischer Energiebedarf werden 7981 kW_{th} benötigt. Zur Bereitstellung dieser Wärmemenge wird ein Dampfmassenstrom von 8,5 kg/s verwendet, welcher aus der Hochdruckdampfturbine (13,98 bar / 201°C) entnommen wird. Die verbleibende Wärme des Dampfstroms wird anschließend im Sauerwasser-Stripper verwendet, um gelöste Gase aus der Waschflüssigkeit zu entfernen. Dies erfordert einen Wärmebedarf von 12386 kW_{th}. Die Synthesegaszusammensetzung am Austritt aus der MDEA-Abscheidung ist in Tabelle 12-4 dargestellt.

Tabelle 12-4: Synthesegaszusammensetzung Austritt MDEA [mol%]

| | CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | H ₂ S | Ar | N ₂ | O ₂ | SO ₂ |
|---------|-------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|----------------|----------------|-----------------|
| IGCC_GC | 68,75 | 4,83 | 23,30 | 0,27 | 0,00 | 1,05 | 1,81 | 0,00 | 0,00 |

Das von Schwefel befreite Synthesegas verlässt den MDEA-Absorber bei einer Temperatur von 35°C und wird über mehrere Wärmetauscherstufen auf 250°C erwärmt. Im IGCC_GC-Prozess wird kein Sättiger verwendet, da die Verbrennungstemperatur in der Brennkammer durch Beimischung von Rauchgas und Wasserdampf auf 1400°C konstant gehalten wird. Durch den Synthesegasverdichter wird das Synthesegas auf einen Druck von 41,7 bar verdichtet, ehe es in die Brennkammer geleitet wird. Die Temperatur am Verdichteraustritt bzw. Brennkammereintritt beträgt 274,6°C. Um die erforderliche Verdichterleistung berechnen

zu können, ist vor dem Verdichter ein Druck von 35,93 bar angenommen worden. Dieser Wert stammt aus der Arbeit von Lozza et al. [20] und ist in dessen Standard-IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung an dieser Stelle angegeben worden. Somit ergibt sich eine erforderliche Verdichterleistung von 2447,5 kW_{el}.

Das Brennkammermodul des Graz-Cycle-Prozesses erlaubt noch nicht die Verwendung von Argon im Synthesegas. Aus diesem Grund ist vor der Brennkammer ein Modul hinzugefügt worden, welches den im Synthesegas enthaltenen Argonanteil dem Stickstoff zurechnet.

Auf Basis der Synthesegaszusammensetzung vor Eintritt in die Brennkammer ergibt sich ein Kaltgaswirkungsgrad (4.10) von 79,12%, der etwa dem des Standard IGCC-Prozess entspricht.

Das Synthesegas wird in der Brennkammer mit Sauerstoff aus der Luftzerlegungsanlage (siehe Tabelle 10-4) verbrannt, wobei ein Sauerstoffverhältnis von 1,03 angenommen worden ist, und ein Druckverlust von 1,7 bar wie auch im S-Graz-Cycle [27] simuliert worden ist. Die Bereitstellung von 51,74 kg/s Sauerstoff ergibt einen erforderlichen Leistungsbedarf von 57208 kW_{el}. Wie auch im IGCCpre_S+-Prozess wird ein Brennkammerwärmeverlust von 0,9% (bezogen auf den Heizwert des zugeführten Synthesegases) berücksichtigt. Zur Kühlung der Brennkammer werden 170 kg/s des Arbeitsmediums sowie 124 kg/s Dampf verwendet. Das 1400°C heiße Arbeitsmedium am Brennkammeraustritt besteht zu 58,27 mass% aus Wasserdampf, zu 39,21 mass% aus CO₂ und aus einem geringen Anteil an Stickstoff (2,18 mass%) und Sauerstoff (0,34 mass%). In der HTT wird das Arbeitsmedium von 40 bar auf 1,06 bar entspannt, wobei die Turbinenschaufeln mit Dampf aus der HPT gekühlt werden. Am HTT-Austritt ergibt sich schließlich ein Massenstrom von 474,6 kg/s mit einer in Tabelle 12-5 dargestellten Zusammensetzung.

Tabelle 12-5: Zusammensetzung Arbeitsmedium HTT-Austritt [mass%]

| | CO ₂ | H ₂ O | N ₂ | O ₂ |
|---------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| IGCC_GC | 34,87 | 62,89 | 1,94 | 0,30 |

Im HRSG wird das Arbeitsmedium weiter auf eine Temperatur von 138°C abgekühlt, wobei Hochdruckdampf (550°C / 185 bar) erzeugt wird. Dieser wird zusammen mit dem Dampf aus den Synthesegaskühlern in der HPT entspannt. Die Ausführung des HRSG sowie der HTT und HPT entspricht im Wesentlichen jener des S-Graz-Cycles [27], weswegen hier auf eine genauere Beschreibung verzichtet wird. Das abgekühlte Arbeitsmedium wird anschließend aufgeteilt, wobei ca. 36% (172 kg/s) über zwischengekühlte Verdichter in die Brennkammer rückgeführt werden und 54% (303 kg/s) zur CO₂-Abscheidung geführt werden. Der CO₂-Abscheidevorgang entspricht ebenfalls der Ausführung des S-Graz-Cycles [27]. Durch zwischengekühlte Verdichter wird der Dampf aus dem Arbeitsmedium auskondensiert und zum Großteil (175 kg/s) über den Entgaser zurück in den Hochdruckdampfprozess geleitet. Ein Kondensatüberschuss von 15 kg/s wird aus dem Prozess abgeschieden. In Tabelle 12-6 ist die

Zusammensetzung des abgeschiedenen Gasmassenstroms, welcher zu 93,42 mass% aus CO₂ besteht, dargestellt. Man beachte, dass im N₂-Anteil der Argon-Anteil berücksichtigt ist.

Tabelle 12-6: Zusammensetzung CO₂-Gemisch [mass%]

| | CO ₂ | H ₂ O | N ₂ | O ₂ |
|---------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| IGCC_GC | 93,42 | 0,57 | 5,20 | 0,81 |

Um die Vergleichbarkeit mit dem IGCCpre_S+-Prozess zu ermöglichen, wird das CO₂-Gemisch anschließend auf 150 bar verdichtet. Zur Berechnung der Verdichtungsleistung ist ein äquivalenter Faktor von 328,9 kJ/kg_{CO2} ermittelt worden, wodurch sich eine benötigte Verdichtungsleistung von 32,1 MW_{el} ergibt.

In Tabelle 12-7 sind abschließend die Ergebnisse des IGCC_GC-Prozesses zusammengefasst. Der Energiebedarf des Kondensators im Niederdruckdampfkreislauf wird wie auch im IGCCpre_S-Prozess mit 0,01 [MJ_{el}/MJ_{th}] berücksichtigt.

Tabelle 12-7: Elektrische Leistungsbilanz IGCC_GC [MW_{el}]

| | IGCC_GC |
|---|----------------|
| Hochtemperatorturbine (HTT) | 642,16 |
| Hilfsantriebe HTT | -1,30 |
| Hochdruckdampfturbine (HPT) | 77,67 |
| Niederdruckdampfturbine (LPT) | 60,85 |
| Verdichter (C1 + C2) | -161,17 |
| Verdichter (C3 + C4) | -32,56 |
| Luftzerlegungsanlage | -96,51 |
| CO ₂ -Verdichtung auf 150 bar | -32,07 |
| Speisewasser- und Kondensatpumpen | -8,64 |
| Verdichter für Synthesegasrezirkulierung | -1,20 |
| Synthesegasverdichter (41,7 bar) | -2,45 |
| Kohleschleusenverdichter (88 bar) | -2,42 |
| Entschwefelungsanlage MDEA | -0,50 |
| Aufwand für Wärmeabfuhr Kondensator | -3,60 |
| Kohlemühle und Kohlehandhabung | -1,94 |
| Asche- und Schlackehandhabung | -0,56 |
| BOP (Balance of Plant) | -1,55 |
| Netzleistung ohne mech. Verluste [MW_{el}] | 434,20 |
| el. Nettowirkungsgrad ohne mech. Verluste [%] | 42,03 |
| Wärmezufuhr bezogen auf H_u Kohle [MW_{th}] | 1033,10 |
| Netzleistung [MW_{el}] ($\eta_m=0,996$; $\eta_{gen}=0,985$; $\eta_{tr}=0,9965$) | 421,34 |
| el. Nettowirkungsgrad [%] ($\eta_m=0,996$; $\eta_{gen}=0,985$; $\eta_{tr}=0,9965$) | 40,79 |

12.3. Vergleich von IGCC_GC mit IGCCpre_S+

Abschließend werden die Ergebnisse der Simulation des IGCC-Prozesses mit CO₂-Abscheidung vor der Verbrennung (IGCCpre_S+) mit den Ergebnissen des Graz-Cycles mit Kohlevergasung (IGCC_GC) verglichen. Im vorangegangenen Kapitel 12.2 sind die Unterschiede der beiden Prozesse bereits detailliert beschrieben worden. In Tabelle 12-8 werden die wesentlichsten Unterscheidungsmerkmale nochmals gegenübergestellt.

Die Gegenüberstellung zeigt sehr deutlich die Vor- und Nachteile beider CO₂-Abscheidungsvarianten. Aufgrund der Verbrennung des Synthesegases mit Sauerstoff ist für den IGCC_GC-Prozess ca. 57 MW_{el} mehr an Leistung für die Luftzerlegungsanlage notwendig. Die Verdichtung des abgeschiedenen CO₂ erfordert im IGCC_GC-Prozess etwa 10 MW_{el} mehr an Leistung. Grund dafür sind der höhere Massenstrom durch den höheren N₂-Anteil, sowie die Verdichtung von einem tieferen Druckniveau als im IGCCpre_S+-Prozess. Im Gegensatz dazu benötigt der IGCCpre_S+-Prozess im Selexol-Abscheideprozess 17,08 MW_{el} sowie weitere 27,95 MW_{el} zur N₂-Verdichtung, um das Synthesegas vor der Brennkammer zu verdünnen. Die Leistungsbilanz zeigt, dass der Kohlevergasungsprozess in Kombination mit der Graz-Cycle-Ausführung einen um ca. 2,2% höheren Nettowirkungsgrad erzielt, wodurch 22,6 MW_{el} mehr an elektrischer Leistung erzeugt wird. Begleitet werden diese Ergebnisse von dem positiven Effekt, dass kein Treibhausgas an die Umwelt abgegeben wird. Der geringe Anteil an CO₂, welcher bei der MDEA-Schwefelabscheidung an die Umgebung abgegeben wird, kann vernachlässigt werden.

In Tabelle 12-9 sind die wesentlichsten Prozessdaten des Standard IGCC-Prozess ohne CO₂-Abscheidung (IGCC_S+) dargestellt. Der Vergleich zu den beiden zuvor beschriebenen Prozessen verdeutlicht die Einbußen, welche durch die CO₂-Abtrennung entstehen. Der elektrische Nettowirkungsgrad des IGCCpre_S+-Prozess liegt um ca. 9,7% unter jenem des IGCC_S+-Prozesses. Durch die spezielle Schaltungsweise des IGCC_GC-Prozesses gehen hingegen ca. 7,5% an elektrischem Nettowirkungsgrad verloren.

Tabelle 12-8: Vergleich IGCC_GC mit IGCCpre_S+

| IGCC_GC | | IGCCpre_S+ | |
|--|--------|--|--------|
| zugeführte Massen in Vergaser [kg/s] | | zugeführte Massen in Vergaser [kg/s] | |
| Kohle | 38,88 | Kohle | 38,88 |
| O ₂ | 35,55 | O ₂ | 35,55 |
| H ₂ O-Dampf | 2,33 | H ₂ O-Dampf | 2,33 |
| CO ₂ -Gemisch | 8,55 | N ₂ | 8,55 |
| zugeführte Brennstoffleistung [MW] | | zugeführte Brennstoffleistung [MW] | |
| Kohle | 1033 | Kohle | 1033 |
| Heizwert [kJ/kg] | | Heizwert [kJ/kg] | |
| Kohle | 26570 | Kohle | 26570 |
| Syngas BK-Eintritt | 10990 | Syngas BK-Eintritt | 23886 |
| zugeführte Massen in BK [kg/s] | | zugeführte Massen in BK [kg/s] | |
| Syngas | 74,37 | Syngas | 30,62 |
| O ₂ | 51,74 | Luft | 461,63 |
| H ₂ O-Dampf | 123,91 | N ₂ | 66,14 |
| Arbeitsgas | 172 | | |
| elektrische Leistungen [MW_{el}] | | elektrische Leistungen [MW_{el}] | |
| Turbinen (HTT, HPT, LPT) | 763,21 | Turbinen (GT, HPT, LPT) | 522,83 |
| Verdichter (C1-C6) | 192,97 | Verdichter C2 | 1,32 |
| Pumpen | 8,45 | Pumpen | 3,42 |
| Zusatzaufwände [MW_{el}] | | Zusatzaufwände [MW_{el}] | |
| CO ₂ -Verdichter Kohleschleuse | 2,42 | N ₂ -Verdichter Kohleschleuse | 4,96 |
| LZA (Vergasung, Verbrennung) | 96,51 | LZA (Vergasung) | 39,3 |
| MDEA (H ₂ S) | 0,50 | Selexol (CO ₂ + H ₂ S) | 17,08 |
| CO ₂ -Verdichtung (150bar) m _{CO2} = 104,4 kg/s | 32,07 | CO ₂ -Verdichtung (150bar) m _{CO2} = 90,56 kg/s | 22,46 |
| | | N ₂ -Verdichter BK | 27,95 |
| BOP, Kohlemühlen, Schlacke, Kondensator, usw. | 8,96 | BOP, Kohlemühlen, Schlacke, Kondensator, usw. | 7,55 |

| IGCC_GC | | IGCCpre_S+ | |
|--|--------|--|--------|
| Ergebnis | | Ergebnis | |
| Netzleistung [MW _{el}] | 421,34 | Netzleistung [MW _{el}] | 398,74 |
| el. Nettowirkungsgrad [%] | 40,79 | el. Nettowirkungsgrad [%] | 38,6 |
| spezifische CO ₂ Emission [g/kWh] | 0,0 | spezifische CO ₂ Emission [g/kWh] | 68,3 |

Tabelle 12-9: Vergleichsdaten IGCC_S+

| IGCC_S+ | | elektrische Leistungen [MW_{el}] | |
|---|--------|---|--------|
| zugeführte Massen in Vergaser [kg/s] | | Turbinen (GT, HPT, LPT) | 545,90 |
| Kohle | 35,71 | Verdichter C2 | 1,21 |
| O ₂ | 32,65 | Pumpen | 3,10 |
| H ₂ O-Dampf | 2,14 | Zusatzaufwände [MW_{el}] | |
| N ₂ | 7,86 | N ₂ -Verdichter Kohleschleuse | 4,56 |
| zugeführte Brennstoffleistung [MW] | | LZA (Vergasung) | 36,10 |
| Kohle | 948,8 | MDEA (CO ₂ + H ₂ S) | 0,39 |
| Heizwert [kJ/kg] | | N ₂ -Verdichter BK | 34,57 |
| Kohle | 26570 | BOP, Kohlemühlen, Schlacke, Kondensator, usw. | 7,63 |
| Syngas BK-Eintritt | 9769 | Ergebnis | |
| zugeführte Massen in BK [kg/s] | | Netzleistung [MW _{el}] | 458,37 |
| Syngas | 76,43 | el. Nettowirkungsgrad [%] | 48,31 |
| Luft | 424,66 | spezifische CO ₂ Emission [g/kWh] | 709,2 |
| N ₂ | 81,75 | | |

13. Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit zeigt sich, wie komplex es ist, einen simulierten Kraftwerksprozess aus der Literatur nachzuempfinden, wenn nicht sämtliche Angaben und getroffenen Annahmen über diesen zur Verfügung stehen. Die Verwendung von unterschiedlichen Simulationsprogrammen kann zusätzlich dazu beitragen, abweichende Ergebnisse zu erreichen.

Die beiden validierten IGCC-Prozesse zeigen jedoch in vielerlei Hinsicht übereinstimmende Ergebnisse, weshalb von einer relativ guten Näherung des verwendeten Referenzprozesses gesprochen werden kann.

Die Simulation des Kohlevergasungsprozesses in der vorliegenden Diplomarbeit entspricht nahezu jenem der Referenzarbeit, aber enthält noch kleine Unstimmigkeiten welche erläutert worden sind. Eine exaktere Simulation des hier verwendeten Shell-Flugstromvergaser würde jedoch eine Vielzahl an Vergaserparametern erfordern, die aber von Shell selbst nur spärlich veröffentlicht werden. Für die untersuchten Prozesse kann die Modellierung allerdings als ausreichend genau angesehen werden.

Im simulierten Standard-IGCC-Prozess wird das Synthesegas in einer Gasturbine verbrannt und mit der Abwärme des austretenden Rauchgases ein Dampfprozess betrieben. Für diesen Prozess ergibt sich ein elektrischer Nettowirkungsgrad von 48,31%, wobei das Rauchgas zur Gänze in die Atmosphäre freigesetzt wird. Dabei ergibt sich ein spezifischer CO₂-Emissionswert von 709,2 g/kWh.

Verglichen dazu zeigt die Variante des IGCC-Prozesses mit der CO₂-Abscheidung aus dem Synthesegas vor der Verbrennung Wirkungsgradeinbußen von 9,7%. Diese werden zum einen durch den energieaufwendigen CO₂-Abscheidungsprozess mit dem physikalischen Lösungsmittel Selexol verursacht, zum anderen macht die CO₂-Verdichtung auf ein Druckniveau von 150 bar zusätzlichen Energiebedarf erforderlich. Der IGCC-Prozess gestaltet sich durch den Bedarf an speziellen Shift-Reaktoren außerdem komplexer. Die CO₂-Abscheidung reduziert jedoch den spezifischen CO₂-Emissionswert auf 68,3 g/kWh.

Die simulierte Variante des Graz-Cycles in Kombination mit dem IGCC-Prozess zeigt hingegen Wirkungsgradeinbußen von 7,5% verglichen zum Standard IGCC-Prozess. Da die Verbrennung des Synthesegases mit reinem Sauerstoff erfolgt, muss dieser durch die Luftzerlegungsanlage bereitgestellt werden, welche dafür zusätzlich Energie benötigt. Aus dem Rauchgas, was zum Großteil aus CO₂ und H₂O besteht, wird durch Kondensation des Wasserdampfes das verbleibende CO₂ vollständig entfernt und abgetrennt. Auch hier macht die CO₂-Verdichtung auf 150 bar weiteren Energiebedarf erforderlich.

Bei dem Vergleich der beiden simulierten IGCC-Prozesse mit CO₂-Abscheidung erweist sich der Graz-Cycle als deutlich vorteilhaftere Variante. Durch den IGCC_GC-Prozess kann ein Nettowirkungsgrad von 40,79% erreicht werden, welcher um 2,2% über jenem des

IGCCpre_S+-Prozesses liegt. Durch das Verfahrensprinzip des Graz-Cycles ist der Einsatz von Shift-Reaktoren sowie komplexen CO₂-Abscheideanlagen nicht erforderlich. Durch die vollständige Abscheidung des im Rauchgas enthaltenen CO₂ verlässt kein Treibhausgas den Graz-Cycle, weshalb die Verwendung eines Schornsteins im herkömmlichen Sinn nicht erforderlich ist.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 2-1: TPES und CO ₂ -Emissionen 2011 (Anteile der Brennstoffe in %) [2]..... | 3 |
| Abbildung 2-2: CO ₂ -Abtrennsysteme [4]..... | 4 |
| Abbildung 2-3: Phasendiagramm von CO ₂ mit Sublimations-, Schmelz- und Siedekurven sowie Tripelpunkt und kritischem Punkt [5]..... | 6 |
| Abbildung 2-4: Geologische CO ₂ -Speicher [3]..... | 7 |
| Abbildung 3-1: Kohlearten und Einsatzbereiche [7]..... | 8 |
| Abbildung 3-2: Immediat- und Elementaranalyse verschiedener Kohlearten [6]..... | 10 |
| Abbildung 3-3: Fluidtemperatur der Schlacke als Funktion des Basen-Säure-Verhältnisses [6] | 14 |
| Abbildung 4-1: Druckeinfluss auf Synthesegaszusammensetzung bei 1000°C [6] | 21 |
| Abbildung 4-2: Temperatureinfluss auf Synthesegaszusammensetzung bei 30 bar [6]..... | 22 |
| Abbildung 5-1: Darstellung verschiedener Vergasungssysteme hinsichtlich des fluiddynamischen Verhaltens des Feststoffes und Gases [9]..... | 24 |
| Abbildung 5-2: Shell Kohlevergasungsprozess [6]..... | 28 |
| Abbildung 5-3: Schleusensystem für Trockenförderung [6]..... | 29 |
| Abbildung 6-1: Schematische Darstellung eines IGCC-Prozesses ohne CO ₂ -Abscheidung [16] | 32 |
| Abbildung 6-2: Schematische Darstellung eines IGCC-Prozesses mit CO ₂ -Abscheidung [16] | 33 |
| Abbildung 7-1: Sauerwasser-Stripper mit <i>live steam injection</i> [17] | 35 |
| Abbildung 7-2: Gleichgewicht von physikalischer und chemischer Absorption [6] | 37 |
| Abbildung 7-3: Typisches MDEA Flussbild [6] | 40 |
| Abbildung 7-4: Selexol-Prozess zur H ₂ S und CO ₂ Entfernung [13] | 43 |
| Abbildung 7-5: Adsorptionsbeladung bei verschiedenen Drücken und Temperaturen [6]..... | 45 |
| Abbildung 7-6: Membran und PSA Kombination [6]..... | 47 |
| Abbildung 7-7: Dreistufiger Claus-Prozess [13]..... | 50 |
| Abbildung 9-1: IPSEpro-Schaltbild Kohlevergaser | 53 |
| Abbildung 9-2: IPSEpro-Symbolbild Shift-Reaktor 1 | 55 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 9-3: IPSEpro-Symbolbild Shift-Reaktor 2 | 57 |
| Abbildung 9-4: IPSEpro-Symbolbild MDEA | 58 |
| Abbildung 9-5: IPSEpro-Symbolbild Selexol | 59 |
| Abbildung 9-6: IPSEpro-Symbolbild Sauerwasser-Stripper..... | 60 |
| Abbildung 10-1: Vereinfachtes Blockschaltbild des IGCC_S-Prozesses | 62 |
| Abbildung 10-2: IPSEpro-Schaltbild IGCC_S-Prozess | 65 |
| Abbildung 10-3: IPSEpro-Schaltbild IGCC_S+-Prozess..... | 82 |
| Abbildung 11-1: Vereinfachtes Blockschaltbild des IGCCpre_S-Prozesses | 84 |
| Abbildung 11-2: IPSEpro-Schaltbild IGCCpre_S-Prozess..... | 86 |
| Abbildung 11-3: IPSEpro-Schaltbild IGCCpre_S+-Prozess..... | 100 |
| Abbildung 12-1: Vereinfachtes Blockschaltbild des IGCC_GC-Prozesses..... | 102 |
| Abbildung 12-2: IPSEpro-Schaltbild IGCC_GC-Prozess..... | 104 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 4-1: Änderungen der Synthesegaszusammensetzung mit dem Druck bei 1500°C [6] | 21 |
| Tabelle 5-1: Eigenschaften von Flugstromvergasungsprozessen [6] | 26 |
| Tabelle 7-1: Chemische Lösungsmittel in AGR-Prozessen [18] | 39 |
| Tabelle 7-2: Physikalische Lösungsmittel in AGR-Prozessen [18] | 41 |
| Tabelle 7-3: Gemischte Lösungsmittel in AGR-Prozessen [18] | 44 |
| Tabelle 7-4: Massenbilanz Membrane/PSA Kombination [6] | 48 |
| Tabelle 9-1: Synthesegasvergleich Vergasung [mol%] | 54 |
| Tabelle 9-2: Gaszusammensetzung Eintritt Shift-Reaktor 1 [mol%] | 55 |
| Tabelle 9-3: Gaszusammensetzung Austritt Shift-Reaktor 1 [mol%] | 56 |
| Tabelle 9-4: Heizwertvergleich Shift-Reaktor 1 | 56 |
| Tabelle 9-5: Gaszusammensetzung Austritt Shift-Reaktor 2 [mol%] | 57 |
| Tabelle 9-6: Heizwertvergleich Shift-Reaktor 2 | 57 |
| Tabelle 9-7: MDEA Berechnungsfaktoren | 59 |
| Tabelle 9-8: Selexol Berechnungsfaktoren | 60 |
| Tabelle 10-1: Kohlezusammensetzung in % Masseanteile [22] | 66 |
| Tabelle 10-2: Heizwertvergleich | 67 |
| Tabelle 10-3: Kohlezusammensetzung [%mass] bei 99% Kohlenstoffumwandlungsrate | 67 |
| Tabelle 10-4: Daten Luftzerlegungsanlage | 68 |
| Tabelle 10-5: Synthesegaszusammensetzung Vergaseraustritt [mol%] | 69 |
| Tabelle 10-6: Energiebilanz Vergaser | 71 |
| Tabelle 10-7: Sättigungsdruck Wasser [26] | 72 |
| Tabelle 10-8: Synthesegaszusammensetzung Austritt Wäscher [mol%] | 72 |
| Tabelle 10-9: Synthesegaszusammensetzung Austritt Sättiger [mol%] | 73 |
| Tabelle 10-10: Kaltgaswirkungsgradvergleich IGCC_S mit IGCC_R | 73 |
| Tabelle 10-11: Synthesegaszusammensetzung Eintritt Brennkammer [mol%] | 74 |
| Tabelle 10-12: Luftzusammensetzung Eintritt Brennkammer [mol%] [20] | 74 |
| Tabelle 10-13: Rauchgaszusammensetzung Austritt Gasturbine [mol%] | 75 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 10-14: Annahmen Gasturbinensektor | 75 |
| Tabelle 10-15: Annahmen Abhitzedampferzeuger IGCC_S / IGCC_R | 78 |
| Tabelle 10-16: Elektrischer Zusatzaufwand | 78 |
| Tabelle 10-17: Elektrische Leistungsbilanz IGCC_S und IGCC_R [MW _{el}] | 79 |
| Tabelle 10-18: Berechnung von CO ₂ aus C-Anteil von Kohle | 80 |
| Tabelle 10-19: Massenstromvergleich IGCC_S mit IGCC_S+ | 81 |
| Tabelle 10-20: Elektrischer Leistungsvergleich IGCC_S mit IGCC_S+ | 81 |
| Tabelle 11-1: Berechnungsfaktoren Vergasung | 87 |
| Tabelle 11-2: Synthesegaszusammensetzung Vergaseraustritt [mol%] | 87 |
| Tabelle 11-3: Heizwert Synthesegas Vergaseraustritt | 88 |
| Tabelle 11-4: Synthesegaszusammensetzung Eintritt HT-Shift [mol%] | 89 |
| Tabelle 11-5: Synthesegaszusammensetzung Austritt HT-Shift [mol%] | 89 |
| Tabelle 11-6: Synthesegaszusammensetzung Austritt NT-Shift [mol%] | 89 |
| Tabelle 11-7: Leistungsbedarf Selexolanlage | 91 |
| Tabelle 11-8: Synthesegaszusammensetzung Austritt Selexol [mol%] | 91 |
| Tabelle 11-9: Synthesegaszusammensetzung Austritt Sättiger [mol%] | 92 |
| Tabelle 11-10: Vergleich Kaltgaswirkungsgrad | 92 |
| Tabelle 11-11: Synthesegaszusammensetzung Eintritt Brennkammer [mol%] | 93 |
| Tabelle 11-12: Rauchgaszusammensetzung Austritt Gasturbine [mol%] | 94 |
| Tabelle 11-13: Annahmen Abhitzedampferzeuger IGCCpre_S / IGCCpre_R | 96 |
| Tabelle 11-14: Elektrische Leistungsbilanz IGCCpre_S und IGCCpre_R [MW _{el}] | 97 |
| Tabelle 11-15: Massenstromvergleich IGCCpre_S mit IGCCpre_S+ | 98 |
| Tabelle 11-16: Elektrischer Leistungsvergleich IGCCpre_S mit IGCCpre_S+ | 99 |
| Tabelle 12-1: Berechnungsfaktoren Vergasung | 105 |
| Tabelle 12-2: Synthesegaszusammensetzung Vergaseraustritt [mol%] | 106 |
| Tabelle 12-3: Synthesegaszusammensetzung Austritt Wäscher [mol%] | 107 |
| Tabelle 12-4: Synthesegaszusammensetzung Austritt MDEA [mol%] | 107 |
| Tabelle 12-5: Zusammensetzung Arbeitsmedium HTT-Austritt [mass%] | 108 |
| Tabelle 12-6: Zusammensetzung CO ₂ -Gemisch [mass%] | 109 |
| Tabelle 12-7: Elektrische Leistungsbilanz IGCC_GC [MW _{el}] | 110 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 12-8: Vergleich IGCC_GC mit IGCCpre_S+ | 112 |
| Tabelle 12-9: Vergleichsdaten IGCC_S+ | 113 |

Literaturverzeichnis

- [1] BP, „BP Energy Outlook 2035“, 2014, URL: http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/Energy-Outlook/Energy_Outlook_2035_booklet.pdf (15.02.2014).
- [2] IEA, „CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights“, 2013, URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2013.pdf> (16.02.2014).
- [3] IEA, „Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage“, 2013, URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapCarbonCaptureandStorage.pdf> (16.02.2014)
- [4] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, und L. Meyer, „IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage“, Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University, Cambridge, 2005.
- [5] E. S. Rubin, M. B. Berkenpas, H. C. Frey, C. Chen, S. T. McCoy, und C. J. Zaremsky, „Technical Documentation: Integrated Gasification Combined Cycle Systems (IGCC) with Carbon Capture and Storage (CCS)“, Paper76, Department of Engineering and Public Policy, Carnegie Institute of Technology, 2007.
- [6] C. Higman und M. van der Burgt, „Gasification“, Gulf Professional Publishing, Burlington, 2003.
- [7] World Coal Institute, „Kohle als Ressource“, 2009. URL: [http://www.worldcoal.org/bin/pdf/original_pdf_file/coal_resource_overview_coal_german\(03_06_2009\).pdf](http://www.worldcoal.org/bin/pdf/original_pdf_file/coal_resource_overview_coal_german(03_06_2009).pdf) (30.12.2013).
- [8] F. Joos, „Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen“, Springer, Berlin, 2006.
- [9] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, und H. Hofbauer, „Energie aus Biomasse“, Springer, Berlin Heidelberg, 2009, S. 463–598.
- [10] F. Buschsieweke, „Dampfwirbelschichttrocknung von Braunkohle“, Dissertation am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart, 2006.
- [11] H. Effenberger, „Dampferzeugung“, Springer, Berlin, 2000.
- [12] P. Wang und M. Mehrdad, „Slag Behavior in Gasifiers. Part I: Influence of Coal Properties and Gasification Conditions“, Energies ISSN 1996-1073, Vol 6 Issue 2 pp. 784-806, 2013.
- [13] D. A. Bell, B. F. Towler, und M. Fan, „Coal gasification and its applications“, 1st ed. Oxford, U.K. ; MA: William Andrew/Elsevier, Burlington, 2011.

- [14] M. Mayr, „Adaption des CO₂-freien Kraftwerks Graz Cycle für Kohlebefeuerung“, Diplomarbeit am Institut für Thermische Turbomaschinen und Maschinendynamik der TU-Graz, Graz, 2009.
- [15] R. Malhotra, „Fossil energy: selected entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology“, Springer, Dordrecht, 2012.
- [16] European benchmark task force, „European best practice guide for assessment of CO₂ capture technologies“, 2011. URL: http://www.energia.polimi.it/news/D%204_9%20best%20practice%20guide.pdf (05.12.2013).
- [17] R. H. Weiland und N. A. Hatcher, „Sour Water Strippers Exposed“, Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, 2012, URL: http://www.ogtrt.com/files/publications/Stripping_Sour_Water_Manuscript-0.pdf (17.02.2014).
- [18] NETL, „Cost and Performance Comparison Baseline for Fossil Energy Power Plants“, 2013, URL: http://www.netl.doe.gov/energy-analyses/pubs/BitBase_FinRep_Rev2.pdf (10.12.2013).
- [19] SimTech, „IPSEpro Process Simulation, Process Simulation Environment“, 2011.
- [20] G. G. Lozza und M. C. Romano, „Sviluppo di modellistica di impianti di generazione elettrica integrati con processi di gassificazione di carbone che utilizzano una miscela di CO₂ e O₂ come agente gassificante“, 2009, URL: http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/centrali-carbone-costi/rse159.pdf (05.12.2013).
- [21] T. Pröll und H. Hofbauer, „Development and Application of a Simulation Tool for Biomass Gasification Based Processes“, International Journal of Chemical Reactor Engineering: Vol. 6: A89, 2008.
- [22] M. C. Romano, „Advanced coal-fired power plants with CO₂ capture“, PhD thesis, Politecnico di Milano, Italy, 2008.
- [23] A. Giuffrida, M. C. Romano, und G. G. Lozza, „Thermodynamic assessment of IGCC power plants with hot fuel gas desulfurization“, Applied Energy, Bd. 87, Nr. 11, Nov. 2010, S. 3374–3383.
- [24] A. Giuffrida, M. C. Romano, und G. Lozza, „Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications“, Applied Energy, Bd. 88, Nr. 11, Nov. 2011, S. 3949–3958.
- [25] MASEA Datenbank, „Materialdatensammlung für die energetische Altbausanierung“, URL: <http://www.masea-ensan.de/> (05.12.2013).
- [26] K., Stephan, Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen Verein Deutscher Ingenieure, „VDI-Wärmeatlas“, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2006.

- [27] H. Jericha, W. Sanz, und E. Göttlich, „Design Concept for Large Output Graz Cycle Gas Turbines“, ASME Paper GT2006-90032, ASME Turbo Expo 2006, Barcelona, Spain.

Anhang A

A_1: Programmcode Kohlevergaser Gibbs_Schwefel

Dieses Modul ist von der Firma AE&E sowie von IWT der TU Graz erstellt worden. Weitere Überarbeitungen und Änderungen folgten von:

- Lorenz Griendl IWT am 30.09.2008
- Matthias Mayr am 27.11.2008
- Wolfgang Sanz am 6.11.2009
- Nenad Kovjenic am 14.3.2011.

Änderungen:

Im Rahmen dieser Diplomarbeit ist die Möglichkeit die Aschentemperatur definieren zu können ergänzt worden. Weiters wurden Berechnungsgleichungen modifiziert um den Argonanteil des Eingangsgasstroms korrekt zu übernehmen und dessen Einfluss an der Massenbilanz und Produktgaszusammensetzung zu berücksichtigen.

Folgend wird der Programmcode des Gibbs_Schwefel-Moduls angeführt und die Änderungen gekennzeichnet.

Molmasse Gas bei Eintritt kgGas/kmolGas:

```
fM_gas_i:                               M_gas_i =1/ ( hts_in.Composition.WATER/18.015
                                         + hts_in.Composition.AR/39.948
                                         + hts_in.Composition.C2H6/30.068
                                         + hts_in.Composition.C3H8/44.09652
                                         + hts_in.Composition.CO/28.011
                                         + hts_in.Composition.CO2/44.0098
                                         + hts_in.Composition.H2 / 2.016
                                         + hts_in.Composition.H2O/ 18.015
                                         + hts_in.Composition.H2S / 34.08188
                                         + hts_in.Composition.N2/28.013
                                         + hts_in.Composition.O2 / 31.999
                                         + hts_in.Composition.SO2 / 64.0648
                                         + hts_in.Composition.CH4/16.04276);
```

Abfrage der Heizwertberechnung:

ifl Heizwert == nach_Boie then

```
f_heating_value:      heating_value = 34835 * coal.FuelComposition.myC
                      + 93870 * coal.FuelComposition.myH
                      + 10465 * coal.FuelComposition.myS
                      + 6280 * coal.FuelComposition.myN
                      - 10800 * coal.FuelComposition.myO
                      - 2440 * coal.FuelComposition.myWater ;
```

```
f_set:               empirical_heating_value=heating_value;
```

```
endifl
```

ifl Heizwert == Empirisch then

```
f_heating_valu:      heating_value=empirical_heating_value;
```

```
endifl
```

Molanteile Gas bei Eintritt [kmoli/kmolgas]:

```
fXCH4_i:             XCH4_i = (hts_in.Composition.CH4/16.04276)*M_gas_i;
```

```
fXH2O_i:             XH2O_i = (hts_in.Composition.H2O/18.015)*M_gas_i;
```

```
fXH2_i:              XH2_i = (hts_in.Composition.H2/2.016)*M_gas_i;
```

```
fXCO_i:              XCO_i = (hts_in.Composition.CO/28.011)*M_gas_i;
```

```
fXCO2_i:             XCO2_i = (hts_in.Composition.CO2/44.0098)*M_gas_i;
```

```
fXN2_i:              XN2_i = (hts_in.Composition.N2/28.013)*M_gas_i;
```

```
fXO2_i:              XO2_i = (hts_in.Composition.O2/31.999)*M_gas_i;
```

```
fXH2S_i:             XH2S_i=(hts_in.Composition.H2S/34.0808)*M_gas_i;
```

```
fXSO2_i:             XSO2_i=(hts_in.Composition.SO2/64.063)*M_gas_i;
```

Molmasse Kohle bei Eintritt bei aschefreiem Zustand [kgcoal/kmolcoal]:

fM_coal: $M_{\text{coal}} = 1 / (\text{coal.FuelComposition.myC}/12.011$
 $+ \text{coal.FuelComposition.myH}/(2*1.008)$
 $+ \text{coal.FuelComposition.myN}/(2*14.007)$
 $+ \text{coal.FuelComposition.myO}/(2*15.999)$
 $+ \text{coal.FuelComposition.myS}/(32.065)$
 $+ \text{coal.FuelComposition.myWater}/18.015);$

Molanteile der aschefreien Kohle bei Eintritt [kmoli/kmolcoalaf]:

fY_c_coal: $Y_{\text{c_coal}} = \text{coal.FuelComposition.myC} * M_{\text{coal}} / 12.011;$
fY_h_coal: $Y_{\text{h_coal}} = \text{coal.FuelComposition.myH} * M_{\text{coal}} / (2 * 1.008);$
fY_n_coal: $Y_{\text{n_coal}} = \text{coal.FuelComposition.myN} * M_{\text{coal}} / 28.013;$
fY_o_coal: $Y_{\text{o_coal}} = \text{coal.FuelComposition.myO} * M_{\text{coal}} / (2 * 15.999);$
fY_s_coal: $Y_{\text{s_coal}} = \text{coal.FuelComposition.myS} * M_{\text{coal}} / (32.065);$
fY_w_coal: $Y_{\text{w_coal}} = \text{coal.FuelComposition.myWater} * M_{\text{coal}} / 18.015;$

Berechnung der Minimierung der Gibbsschen Enthalpie für die berechnete Brennkammertemperatur:

fT_reac: $T_{\text{reac}} = t_{\text{hts}} + 273.15;$

Standardbildungsenthalpien [J/mol]:

fdHCH4_0: $dH_{\text{CH4}_0} = -7.4520e4;$
fdH_CO_0: $dH_{\text{CO}_0} = -11.0530e4;$
fdH_O2_0: $dH_{\text{O2}_0} = 0;$
fdH_H2O_0: $dH_{\text{H2O}_0} = -24.1814e4;$
fdH_CO2_0: $dH_{\text{CO2}_0} = -39.3510e4;$
fdH_H2_0: $dH_{\text{H2}_0} = 0;$
fdH_N2_0: $dH_{\text{N2}_0} = 0;$
fdH_C_0: $dH_{\text{C}_0} = 0;$
fdH_S_0: $dH_{\text{S}_0} = 0;$
fdH_H2S_0: $dH_{\text{H2S}_0} = -2.063e4;$

fdH_SO2_0: dH_SO2_0=-29.6840e4;

Standardbildungsentropien [J/mol K]:

fdSCH4_0: dS_CH4_0 = 186.27;

fdS_CO_0: dS_CO_0 = 197.56;

fdS_O2_0: dS_O2_0 = 205.04;

fdS_H2O_0: dS_H2O_0 = 188.72;

fdS_CO2_0: dS_CO2_0 = 213.68;

fdS_H2_0: dS_H2_0=130.57;

fdS_C_0: dS_C_0 = 5.74;

fdS_H2S_0: dS_H2S_0=205.752;

fdS_SO2_0: dS_SO2_0=248.22;

fdS_S_0: dS_S_0 = 32.054;

Berechnung der Gibbschen Enthalpie bei T = Treac

fdG_CH4: dG_CH4 = dH_CH4_0 + 164.10482354778930112 * T_reac -
2.407525e-2 * (T_reac)^2 - 8806.341997043125 - T_reac * dS_CH4_0
- 22.35858 * T_reac * ln(T_reac);

fdG_CO: dG_CO = dH_CO_0 + 186.58075201738003510 * T_reac - 2.5122e-3
* (T_reac)^2 - 8462.4547860045 - T_reac * dS_CO_0 - 27.6342 *
T_reac * ln(T_reac);

fdG_CO2: dG_CO2 = dH_CO2_0 + 297.98758604634718980 * T_reac -
5.73619e-3 * (T_reac)^2 + 409279.25 / T_reac -
16163.349099957717562 - T_reac * dS_CO2_0 - 43.29358 * T_reac *
ln(T_reac);

fdG_H2O: dG_H2O = dH_H2O_0 + 230.94874875998743235 * T_reac -
3.14025e-4 * (T_reac)^2 - 9.3509667e-7 * (T_reac)^3 -
10338.951855252214636 - T_reac * dS_H2O_0 - 34.41714 * T_reac *
ln(T_reac);

fdG_H2: dG_H2 = dH_H2_0 + 186.65475068684179278 * T_reac - 1.695735e-3
* (T_reac)^2 - 8414.8434988030375 - T_reac * dS_H2_0 - 27.71794 *
T_reac * ln(T_reac);

fdG_O2:
$$dG_{O2} = dH_{O2_0} + 236.65680252073737175 * T_{\text{reac}} - 5.40123e-4 * (T_{\text{reac}})^2 + 392949.95 / T_{\text{reac}} - 13007.822556154752507 - T_{\text{reac}} * dS_{O2_0} - 34.62649 * T_{\text{reac}} * \ln(T_{\text{reac}});$$

fdG_C:
$$dG_C = dH_C - T_{\text{reac}} * dS_C;$$

fdH_C: if $T_{\text{reac}} < 1100$ then

$$dH_C = dH_{C_0} + 0.109 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 0.5 * 38.94e-3 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + 1.481e5 * (T_{\text{reac}}^{-1} - 298.15^{-1}) - 1/3 * 17.385e-6 * (T_{\text{reac}}^3 - 298.15^3);$$

else

$$dH_C = dH_{C_0} + 24.439 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 0.5 * 0.435e-3 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + 31.627e5 * (T_{\text{reac}}^{-1} - 298.15^{-1}) + 1/3 * 0e-6 * (T_{\text{reac}}^3 - 298.15^3);$$

fdS_C: if $T_{\text{reac}} < 1100$ then

$$dS_C = dS_{C_0} + 0.109 * \ln(T_{\text{reac}} / 298.15) + 38.94e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 1/2 * 1.481e5 * (T_{\text{reac}}^{-2} - 298.15^{-2}) - 1/2 * 17.385e-6 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2);$$

else

$$dS_C = dS_{C_0} + 24.439 * \ln(T_{\text{reac}} / 298.15) + 0.435e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 1/2 * 31.627e5 * (T_{\text{reac}}^{-2} - 298.15^{-2}) + 1/2 * 0e-6 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2);$$

fdG_S: if $T_{\text{reac}} < 298.15$ then

$$dG_S = dH_{S_0} + 16.554 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 26.9345e-3 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) - 0.045e5 * (1/T_{\text{reac}} - 1/298.15) - 1/3 * 101.409e-6 * (T_{\text{reac}}^3 - 298.15^3) - T_{\text{reac}} * (dS_{S_0} + 16.554 * \ln(T_{\text{reac}}/298.15) + 53.869e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) - 0.045e5 * (1/T_{\text{reac}}^2 - 1/298.15^2) - 101.409e-6 * 0.5 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + 16.554 * \ln(T_{\text{reac}}/298.15) + 53.869e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) - 0.5 * 0.045e5 * (T_{\text{reac}}^{-2} - 298.15^{-2}) - 0.5 * 101.409e-6 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2));$$

else

$$dG_S = dH_{S_0} + 21.707 * (T_{\text{reac}} - 298.15) - 0.2445e-3 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) - 2.049e5 * (1/T_{\text{reac}} - 1/298.15) + 1/3 * 0.165e-6 * (T_{\text{reac}}^3 - 298.15^3) - T_{\text{reac}} * (dS_{S_0} + 21.707 * \ln(T_{\text{reac}}/298.15) - 0.489e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) - 2.059e5 * (1/T_{\text{reac}}^2 - 1/298.15^2) + 0.165e-6 * 0.5 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + 21.707 * \ln(T_{\text{reac}}/298.15) - 0.489e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) - 0.5 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2));$$

$$2.059e5 * (T_{\text{reac}}^{-2} - 298.15^{-2}) + 0.5 * 0.165e-6 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2));$$

$$\begin{aligned} \text{fdG_H2S:} \quad dG_{\text{H2S}} = & dH_{\text{H2S}_0} + 41.309 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 5.335e-3 * \\ & (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + 31.885e5 * (1/T_{\text{reac}} - 1/298.15) - 1/3 * \\ & 0.988e-6 * (T_{\text{reac}}^3 - 298.15^3) - T_{\text{reac}} * (dS_{\text{H2S}_0} + 41.309 * \\ & \ln(T_{\text{reac}}/298.15) + 10.67e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 31.885e5 * \\ & (1/T_{\text{reac}}^2 - 1/298.15^2) - 0.988e-6 * 0.5 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + \\ & 41.309 * \ln(T_{\text{reac}}/298.15) + 10.67e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 0.5 * \\ & 31.885e5 * (T_{\text{reac}}^{-2} - 298.15^{-2}) - 0.5 * 0.988e-6 * (T_{\text{reac}}^2 - \\ & 298.15^2)); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{fdG_SO2:} \quad dG_{\text{SO2}} = & dH_{\text{SO2}_0} + 54.779 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 1.675e-3 * \\ & (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + 24.745e5 * (1/T_{\text{reac}} - 1/298.15) - 1/3 * \\ & 0.241e-6 * (T_{\text{reac}}^3 - 298.15^3) - T_{\text{reac}} * (dS_{\text{SO2}_0} + 54.779 * \\ & \ln(T_{\text{reac}}/298.15) + 3.35e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 24.745e5 * \\ & (1/T_{\text{reac}}^2 - 1/298.15^2) - 0.241e-6 * 0.5 * (T_{\text{reac}}^2 - 298.15^2) + \\ & 54.779 * \ln(T_{\text{reac}}/298.15) + 3.35e-3 * (T_{\text{reac}} - 298.15) + 0.5 * \\ & 24.745e5 * (T_{\text{reac}}^{-2} - 298.15^{-2}) - 0.5 * 0.241e-6 * (T_{\text{reac}}^2 - \\ & 298.15^2)); \end{aligned}$$

Delta-Gibbs-Energie [J/mol]:

$$\text{fdeltaG_CH4:} \quad \text{deltaG_CH4} = dG_{\text{CH4}} - (dG_{\text{C}} + 2 * dG_{\text{H2}});$$

$$\text{fdeltaG_CO:} \quad \text{deltaG_CO} = dG_{\text{CO}} - (dG_{\text{C}} + 0.5 * dG_{\text{O2}});$$

$$\text{fdeltaG_CO2:} \quad \text{deltaG_CO2} = dG_{\text{CO2}} - (dG_{\text{C}} + dG_{\text{O2}});$$

$$\text{fdeltaG_H2O:} \quad \text{deltaG_H2O} = dG_{\text{H2O}} - (dG_{\text{H2}} + 0.5 * dG_{\text{O2}});$$

$$\text{fdeltaG_H2S:} \quad \text{deltaG_H2S} = dG_{\text{H2S}} - (dG_{\text{S}} + dG_{\text{H2}});$$

$$\text{fdeltaG_SO2:} \quad \text{deltaG_SO2} = dG_{\text{SO2}} - (dG_{\text{S}} + dG_{\text{O2}});$$

Molenströme von Gas und coal [kmol/s]:

$$\text{fN_ein_gas:} \quad N_{\text{ein_gas}} = \text{hts_in.mass} / M_{\text{gas_i}};$$

$$\text{fN_ein_coal:} \quad N_{\text{ein_coal}} = (\text{coal.mass} - \text{coal.FuelComposition.myAsh} * \text{coal.mass}) / M_{\text{coal}};$$

$$\text{fN_sum:} \quad N_{\text{sum}} = N_{\text{ein_coal}} + N_{\text{ein_gas}};$$

$$\begin{aligned}
 \text{fC_mole:} & \quad (N_{\text{ein_gas}} * (X_{\text{CH4_i}} + X_{\text{CO_i}} + X_{\text{CO2_i}}) + \text{coal.mass} * \text{coal.FuelComposition.myC}/12.001) - (N_{\text{aus}} * (X_{\text{CH4_a}} + X_{\text{CO_a}} + X_{\text{CO2_a}})) = 0; \\
 \text{fH_mole:} & \quad (N_{\text{ein_gas}} * (4 * X_{\text{CH4_i}} + 2 * X_{\text{H2O_i}} + 2 * X_{\text{H2_i}} + 2 * X_{\text{H2S_i}}) + \text{coal.mass} * (\text{coal.FuelComposition.myH} * 2/2 + \text{coal.FuelComposition.myWater}/18.015 * 2)) - (N_{\text{aus}} * (4 * X_{\text{CH4_a}} + X_{\text{H2S_a}} + 2 * X_{\text{H2O_a}} + 2 * X_{\text{H2_a}})) = 0; \\
 \text{fO_mole:} & \quad (N_{\text{ein_gas}} * (X_{\text{CO_i}} + 2 * X_{\text{CO2_i}} + X_{\text{H2O_i}} + 2 * X_{\text{O2_i}} + 2 * X_{\text{SO2_i}}) + \text{coal.mass} * (\text{coal.FuelComposition.myWater}/18.015 + \text{coal.FuelComposition.myO}/32 * 2)) - (N_{\text{aus}} * (X_{\text{CO_a}} + 2 * X_{\text{CO2_a}} + X_{\text{H2O_a}} + 2 * X_{\text{O2_a}} + 2 * X_{\text{SO2_a}})) = 0; \\
 \text{fS_mole:} & \quad (N_{\text{ein_gas}} * (X_{\text{H2S_i}} + X_{\text{SO2_i}}) + \text{coal.mass} * \text{coal.FuelComposition.myS}/32.065) - (N_{\text{aus}} * (X_{\text{H2S_a}} + X_{\text{SO2_a}})) = 0; \\
 \text{fconv_N2:} & \quad N_{\text{aus}} * X_{\text{N2}} - X_{\text{N2_i}} * N_{\text{ein_gas}} - \text{coal.mass} * \text{coal.FuelComposition.myN}/28.013 = 0;
 \end{aligned}$$

Hier wurde X_AR_a ergänzt:

$$\begin{aligned}
 \text{fsum:} & \quad (X_{\text{CH4_a}} + X_{\text{CO_a}} + X_{\text{CO2_a}} + X_{\text{H2_a}} + X_{\text{H2O_a}} + X_{\text{O2_a}} + X_{\text{N2}} + X_{\text{H2S_a}} + X_{\text{SO2_a}} + X_{\text{AR_a}}) - 1 = 0; \\
 \text{fgibbs_CH4:} & \quad X_{\text{CH4_a}} = \exp((- \Delta G_{\text{CH4}} - \Lambda_{\text{C}} - 4 * \Lambda_{\text{H}}) / (8.314 * T_{\text{reac}})); \\
 \text{fgibbs_CO2:} & \quad X_{\text{CO2_a}} = \exp((- \Delta G_{\text{CO2}} - \Lambda_{\text{C}} - 2 * \Lambda_{\text{O}}) / (8.314 * T_{\text{reac}})); \\
 \text{fgibbs_CO:} & \quad X_{\text{CO_a}} = \exp((- \Delta G_{\text{CO}} - \Lambda_{\text{C}} - 1 * \Lambda_{\text{O}}) / (8.314 * T_{\text{reac}})); \\
 \text{fgibbs_H2O:} & \quad X_{\text{H2O_a}} = \exp((- \Delta G_{\text{H2O}} - \Lambda_{\text{O}} - 2 * \Lambda_{\text{H}}) / (8.314 * T_{\text{reac}})); \\
 \text{fgibbs_H2:} & \quad X_{\text{H2_a}} = \exp((- 2 * \Lambda_{\text{H}}) / (8.314 * T_{\text{reac}})); \\
 \text{fgibbs_O2:} & \quad X_{\text{O2_a}} = \exp((- 2 * \Lambda_{\text{O}}) / (8.314 * T_{\text{reac}})); \\
 \text{fgibbs_H2S:} & \quad X_{\text{H2S_a}} = \exp((- \Delta G_{\text{H2S}} - \Lambda_{\text{S}} - 2 * \Lambda_{\text{H}}) / (8.314 * T_{\text{reac}})); \\
 \text{fgibbs_SO2:} & \quad X_{\text{SO2_a}} = \exp((- \Delta G_{\text{SO2}} - \Lambda_{\text{S}} - 2 * \Lambda_{\text{O}}) / (8.314 * T_{\text{reac}}));
 \end{aligned}$$

Berechnung der molaren Masse am Austritt des Reaktors [kJ/kmol]:**Hier wurde X_AR_a ergänzt:**

fMges: $M_{ges} = X_{CH4_a} * 16.04276 + X_{H2O_a} * 18.015 + X_{H2_a} * 2.016 + X_{CO_a} * 28.011 + X_{CO2_a} * 44.0098 + X_{N2} * 28.013 + X_{O2_a} * 31.999 + X_{H2S_a} * 34.08188 + X_{SO2_a} * 64.0648 + X_{AR_a} * 39.948;$

fQ_rec_sanz: $Q_{rec} = (hts_out.mass * hts_out.h + ash_out.mass * ash_out.h - hts_in.mass * hts_in.h - coal.mass * coal.t * coal.FuelComposition.cp - coal.mass * heating_value - (hts_in.mass * hts_in.HU - hts_out.mass * hts_out.HU));$

fQ_ges: $Q_{rec} + Q_{rad} = 0;$

Berechnung der Strahlungswärme im Reaktor:

fQ_rad: $Q_{rad} = 1.05/1000 * eps_Flamme * eps_Wand * 5.67e-8 * A_s * (T_{reac}^4 - (t_{wand} + 273.15)^4);$

ifl ref(steam_in) && ref(steam_out) then

fQ_steam: $-Q_{rec} = steam_out.mass * (steam_out.h - steam_in.h);$

f_steam_mass: $steam_in.mass = steam_out.mass;$

f_steam_pressure: $steam_in.p = steam_out.p;$

endifl

Berechnung der minimalen Sauerstoffmenge O2 min in [kmolO2/s]:

fO2_min: $O2_min = ((2 * hts_in.XCH4 + 0.5 * hts_in.XH2 + 0.5 * hts_in.XCO) * N_ein_gas + (coal.FuelComposition.myC/12 + coal.FuelComposition.myH/4 + (coal.FuelComposition.myS - coal.FuelComposition.myO)/32) * coal.mass);$

flambda: $lambda = (hts_in.Composition.O2 * hts_in.mass/32) / O2_min;$

Druckverlust:

fdelta_p_prod: $hts_out.p = hts_in.p;$

Berücksichtigung der Asche:

Hier wurde dt_ash_out ergänzt, wodurch die Aschetemperatur definiert werden kann.

fmass_ash: ash_out.mass = coal.mass * coal.FuelComposition.myAsh;
fmass: hts_out.mass = hts_in.mass+coal.mass*(1-coal.FuelComposition.myAsh);
ftemp_out: hts_out.t = t_hts;
ftemp_ash: hts_out.t - dt_ash_out = ash_out.t;

Hier wurde die Argon Massenbilanz ergänzt:

fAR_Mass: hts_in.mass * hts_in.Composition.AR = hts_out.mass *
 hts_out.Composition.AR;

Berechnung der Zusammensetzung des Produktgases in [mass%]:

fH2_hts_out: hts_out.Composition.H2 = X_H2_a * 2.01588/ Mges;
fCH4_hts_out: hts_out.Composition.CH4 = X_CH4_a * 16.04276/ Mges;
fH2O_hts_out: hts_out.Composition.H2O = X_H2O_a * 18.01528/ Mges;
fCO_hts_out: hts_out.Composition.CO = X_CO_a * 28.011/ Mges;
fCO2_hts_out: hts_out.Composition.CO2 = X_CO2_a * 44.010/ Mges;
fO2_hts_out: hts_out.Composition.O2 = X_O2_a * 31.999 / Mges;
fH2S_hts_out: hts_out.Composition.H2S = X_H2S_a * 34.08188/Mges;
fSO2_hts_out: hts_out.Composition.SO2 = X_SO2_a * 64.0648/Mges;
fWATER_hts_out: hts_out.Composition.WATER = 0;

Hier wurde die Berechnungsgleichung für Argon geändert

fAR_hts_out: hts_out.Composition.AR = X_AR_a * 39.948 / Mges;
fC2H6_hts_out: hts_out.Composition.C2H6 * hts_out.mass = hts_in.Composition.C2H6
 * hts_in.mass;
fC3H8_hts_out: hts_out.Composition.C3H8 * hts_out.mass = hts_in.Composition.C3H8
 * hts_in.mass;

A_2: Programmcode Shift_htex

Dieses Modul wurde von Matthias Mayer am 17.12.2008 überarbeitet und ist auch in dieser Diplomarbeit nochmals bearbeitet worden.

Änderungen:

Die Berechnung der molaren Masse des Gasgemisches wurde bislang ohne der Berücksichtigung des Argonanteils durchgeführt. Dies ist korrigiert worden. Weiters wurde eine Änderung der Reaktionstemperatur durchgeführt. Ebenfalls ist ein Wärmetauscherelement hinzugefügt worden, um einen Teil der anfallenden Reaktionswärme über einen Wasser- oder Dampfstrom abführen zu können.

Folgend wird der Programmcode des Shift_htex-Moduls angeführt und die Änderungen gekennzeichnet.

Stickstoff und Argon nimmt nicht an der Reaktion teil:

fconv_CH4: XCH4 = hts_in.XCH4;

fconv_N2: XN2 = hts_in.XN2;

Argon hier ergänzt:

fconv_AR: XAR = hts_in.XAR;

Berechnung der molaren Masse:

Argon hier ergänzt:

fMges: Mges = XCH4*16.04276 + XH2O*18.015 + XH2* 2.016 + XCO *
 28.011 + XCO2 * 44.0098 + XN2 * 28.013 + XAR * 39.948;

Berechnung der Konvertierung von CO mit H2O zu CO2 und H2:

hts_in.t wurde hier auf hts_out.t geändert

fK3: K3 = 1 * exp(-(1000* G_COH2O_CO2H2(hts_out.t) / (8.315 *
 (hts_out.t + 273.15)))));

fXCO: XCO = XCO2 * XH2 / XH2O /K3;

Anzahl der Mole:**Argon hier ergänzt:**

$$\text{fmol:} \quad 1 = \text{XH}_2\text{O} + \text{XH}_2 + \text{XCO} + \text{XCO}_2 + \text{XCH}_4 + \text{XN}_2 + \text{XAR};$$

$$\text{fNein}_\text{H:} \quad \text{Nein}_\text{H} = 2 * \text{hts}_\text{in}.\text{XH}_2\text{O} + 4 * \text{hts}_\text{in}.\text{XCH}_4 + 2 * \text{hts}_\text{in}.\text{XH}_2;$$

$$\text{fNein}_\text{O:} \quad \text{Nein}_\text{O} = \text{hts}_\text{in}.\text{XH}_2\text{O} + \text{hts}_\text{in}.\text{XCO} + 2 * \text{hts}_\text{in}.\text{XCO}_2;$$

$$\text{fNein}_\text{C:} \quad \text{Nein}_\text{C} = \text{hts}_\text{in}.\text{XCH}_4 + \text{hts}_\text{in}.\text{XCO} + \text{hts}_\text{in}.\text{XCO}_2;$$

$$\text{fNaus}_\text{H:} \quad \text{Naus}_\text{H} = (\text{Nein}_\text{H}) / (4 * \text{XCH}_4 + 2 * \text{XH}_2\text{O} + 2 * \text{XH}_2);$$

$$\text{fNaus}_\text{O:} \quad \text{Naus}_\text{O} = (\text{Nein}_\text{O}) / (2 * \text{XCO}_2 + \text{XH}_2\text{O} + \text{XCO});$$

$$\text{fNaus}_\text{C:} \quad \text{Naus}_\text{C} = (\text{Nein}_\text{C}) / (\text{XCH}_4 + \text{XCO} + \text{XCO}_2);$$

$$\text{fNaus}_\text{1:} \quad \text{Naus}_\text{H} = \text{Naus}_\text{O};$$

$$\text{fNaus}_\text{2:} \quad \text{Naus}_\text{O} = \text{Naus}_\text{C};$$

Heizwert bei Ein- und Austritt des Shiftreaktors:

$$\text{fh}_\text{rect:} \quad \text{h}_\text{rec}_\text{t} = \text{hts}_\text{out}.\text{HU};$$

$$\text{fh}_\text{rec}_\text{0:} \quad \text{h}_\text{rec}_\text{0} = \text{hts}_\text{in}.\text{HU};$$

Freierwerdende Reaktionswärme (exotherme Reaktion):

$$\text{fQrec:} \quad \text{Q}_\text{rec} = \text{hts}_\text{in}.\text{mass} * (\text{h}_\text{rec}_\text{t} - \text{h}_\text{rec}_\text{0});$$

Massenbilanzen:

$$\text{fmass:} \quad \text{hts}_\text{out}.\text{mass} = \text{hts}_\text{in}.\text{mass};$$

$$\text{fH}_2_\text{hts}_\text{out:} \quad \text{hts}_\text{out}.\text{mass} * \text{hts}_\text{out}.\text{Composition}.\text{H}_2 = \text{XH}_2 * \text{hts}_\text{in}.\text{mass} * 2.01588 / \text{Mges};$$

$$\text{fCH}_4_\text{hts}_\text{out:} \quad \text{hts}_\text{out}.\text{mass} * \text{hts}_\text{out}.\text{Composition}.\text{CH}_4 = \text{XCH}_4 * \text{hts}_\text{in}.\text{mass} * 16.04276 / \text{Mges};$$

$$\text{fH}_2\text{O}_\text{hts}_\text{out:} \quad \text{hts}_\text{out}.\text{mass} * \text{hts}_\text{out}.\text{Composition}.\text{H}_2\text{O} = \text{XH}_2\text{O} * \text{hts}_\text{in}.\text{mass} * 18.01528 / \text{Mges};$$

$$\text{fCO}_\text{hts}_\text{out:} \quad \text{hts}_\text{out}.\text{mass} * \text{hts}_\text{out}.\text{Composition}.\text{CO} = \text{XCO} * \text{hts}_\text{in}.\text{mass} * 28.011 / \text{Mges};$$

fWATER_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.WATER = 0;

fN2_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.N2 = hts_in.mass * hts_in.Composition.N2;

fAR_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.AR = hts_in.mass * hts_in.Composition.AR;

fC2H6_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.C2H6 = hts_in.mass * hts_in.Composition.C2H6;

fC3H8_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.C3H8 = hts_in.mass * hts_in.Composition.C3H8;

fH2S_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.H2S = hts_in.mass * hts_in.Composition.H2S;

fSO2_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.SO2 = hts_in.mass * hts_in.Composition.SO2;

fO2_hts_out: hts_out.mass * hts_out.Composition.O2 = hts_in.mass * hts_in.Composition.O2;

Druckverluste:

fdelta_p_prod: hts_out.p = hts_in.p;

Energiebilanz:

Wärme Q_htex wurde hinzugefügt und kann durch einen Dampf- oder Wasserstrom abgeführt werden.

fenergy: hts_in.mass * hts_in.h - Q_rec - Q_htex = hts_out.mass * hts_out.h;

fdelta_p_h2o: drain_h20.p = feed_h2o.p;

fmass_h2o: drain_h20.mass = feed_h2o.mass;

f3: drain_h20.Composition.ftpx(drain_h20.p, 0.0) + delta_t_h2o - drain_h20.t = 0;

fQ_htex: feed_h2o.mass * (drain_h20.h - feed_h2o.h) = Q_htex;

A_3: Programmcode LT_shift

Dieses Modul entspricht jenem zuvor beschriebenen Shift_htex Modul mit dem einzigen Unterschied, dass kein Wärmetauscherelement integriert ist. Der Unterschied in den Berechnungsgleichungen beschränkt sich somit nur auf die Energiebilanz.

Energiebilanz:

fenergy: $hts_in.mass * hts_in.h - Q_rec = hts_out.mass * hts_out.h;$

A_4: Programmcode CO2_Abscheider_Selexol

Dieses Modul dient zur Abscheidung von H₂S, SO₂ und CO₂ aus einem Gasstrom. Der H₂S- und SO₂-Anteil des Eingangsgases wird vollständig entfernt. Der CO₂-Abscheidegrad kann definiert werden. Der erforderliche elektrische sowie thermische Energiebedarf kann in kWh/tonCO₂ angegeben werden. Der errechnete thermische Energiebedarf muss über ein Wärmetauscherelement aus einem Wasser- oder Dampfstrom zugeführt werden.

Folgend wird der Programmcode des CO₂_Abscheider_Selexol-Moduls angeführt.

Berücksichtigung der Druckverluste:

f5: $drain_syngas.p = feed_gas.p - delta_p_gas ;$

f10: $drain_H2S_CO2.p = feed_gas.p - delta_p_clean_gas ;$

Temperaturänderungen:

f15: $drain_H2S_CO2.t = feed_gas.t + delta_T_CO2;$

f20: $drain_syngas.t = feed_gas.t + delta_T_SG;$

f25: $drain_steam.mass = feed_steam.mass;$

f30: $drain_steam.p = feed_steam.p - delta_p_steam;$

Molströme Abscheidung SO₂, H₂S:

$$f_{25}: \quad n_{SO_2} = \text{feed_gas.XSO}_2 * \text{feed_gas.mass} / \text{feed_gas.Mges};$$

$$f_{26}: \quad n_{H_2S} = \text{feed_gas.XH}_2\text{S} * \text{feed_gas.mass} / \text{feed_gas.Mges};$$

$$f_{27}: \quad n_{S_sum} = n_{H_2S} + n_{SO_2};$$

Massenströme Abscheidung SO₂, H₂S:

$$f_{SO_2_drain}: \quad n_{SO_2} * 64.0648 = \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{Composition.SO}_2 * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{mass};$$

$$f_{H_2S_drain}: \quad n_{H_2S} * 34.08188 = \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{Composition.H}_2\text{S} * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{mass};$$

Elektrischer Energiebedarf in kW:

$$f_{\text{power_consumption}}: \quad \text{power_consumption} = \text{power_req} * 3.6 * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{Composition.CO}_2 * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{mass};$$

Berechnung Abscheidegrad CO₂:

$$f_{H_2S_CO_2_drain}: \quad \text{feed_gas.Composition.CO}_2 * \text{feed_gas.mass} * \text{eta_CO}_2 / 100 = \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{Composition.CO}_2 * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{mass};$$

Thermischer Energiebedarf in kW:

$$f_{Q_reboiler}: \quad Q_{reboiler} = \text{heat_req} * 3.6 * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{Composition.CO}_2 * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{mass};$$

$$f_{Q_trans}: \quad \text{feed_steam.mass} * (\text{feed_steam.h} - \text{drain_steam.h}) = Q_{reboiler};$$

$$f_2: \quad \text{drain_steam.Composition.ftpx}(\text{drain_steam.p}, 0.0) - \text{dt_sub} - \text{drain_steam.t} = 0.0;$$

Berechnung des abgetrennten CO₂-Massenstroms:

$$f_{\text{WATER_clean_gas}}: \quad \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{mass} * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{Composition.WATER} = 0.0;$$

$$f_{\text{AR_clean_gas}}: \quad \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{mass} * \text{drain_H}_2\text{S_CO}_2.\text{Composition.AR} = 0.0;$$

f_C2H6_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.C2H6
=0.0;

f_C3H8_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.C3H8
=0.0;

f_CH4_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.CH4
=0.0;

f_CO_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.CO
=0.0;

f_CO2_clean_gas: drain_H2S_CO2.Composition.CO2 * drain_H2S_CO2.mass =
feed_gas.Composition.CO2 * feed_gas.mass
- drain_syngas.Composition.CO2 * drain_syngas.mass;

f_H2_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.H2
=0.0;

f_H2O_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.H2O
=0.0;

f_O2_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.O2
=0.0;

f_N2_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.N2
=0.0;

Berechnung der Zusammensetzung am Synthesegasaustritt:

f_SO2: drain_syngas.Composition.SO2 = 0;

f_H2S: drain_syngas.Composition.H2S = 0;

f_WATER: drain_syngas.Composition.WATER * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.WATER * feed_gas.mass;

f_AR: drain_syngas.Composition.AR * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.AR * feed_gas.mass;

f_C2H6: drain_syngas.Composition.C2H6 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.C2H6 * feed_gas.mass;

f_C3H8: drain_syngas.Composition.C3H8 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.C3H8 * feed_gas.mass;

f_CH4: drain_syngas.Composition.CH4 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.CH4 * feed_gas.mass;

$$\begin{aligned} f_{\text{CO}}: & \quad \text{drain_syngas.Composition.CO} * \text{drain_syngas.mass} = \\ & \quad \text{feed_gas.Composition.CO} * \text{feed_gas.mass}; \\ f_{\text{H2}}: & \quad \text{drain_syngas.Composition.H2} * \text{drain_syngas.mass} = \\ & \quad \text{feed_gas.Composition.H2} * \text{feed_gas.mass}; \\ f_{\text{H2O}}: & \quad \text{drain_syngas.Composition.H2O} * \text{drain_syngas.mass} = \\ & \quad \text{feed_gas.Composition.H2O} * \text{feed_gas.mass}; \\ f_{\text{O2}}: & \quad \text{drain_syngas.Composition.O2} * \text{drain_syngas.mass} = \\ & \quad \text{feed_gas.Composition.O2} * \text{feed_gas.mass}; \\ f_{\text{N2}}: & \quad \text{drain_syngas.Composition.N2} * \text{drain_syngas.mass} = \\ & \quad \text{feed_gas.Composition.N2} * \text{feed_gas.mass}; \end{aligned}$$

A_5: Programmcode MDEA_H2S_SO2

Dieses Modul ist ähnlich dem zuvor beschriebenen Modul CO2_Abscheider_Selexol aufgebaut. Es dient ebenfalls zur Abscheidung von H₂S, SO₂ und CO₂ aus einem Gasstrom. Schwefel wird in Form von H₂S und SO₂ vollständig abgetrennt. In Abhängigkeit der abgeschiedenen Schwefelmenge kann mittels eines Faktors der CO₂-Anteil definiert werden.

Der erforderliche elektrische sowie thermische Energiebedarf kann in MJ/kg_{Schwefel} angegeben werden. Der errechnete thermische Energiebedarf muss über ein Wärmetauscherelement aus einem Wasser- oder Dampfstrom zugeführt werden.

Folgend wird der Programmcode des MDEA_H2S_SO2-Moduls angeführt.

Berücksichtigung der Druckverluste:

f5: $\text{drain_syngas.p} = \text{feed_gas.p} - \text{delta_p_gas} ;$

f10: $\text{drain_H2S_CO2.p} = \text{feed_gas.p} - \text{delta_p_clean_gas} ;$

Temperaturänderungen:

f15: $\text{drain_H2S_CO2.t} = \text{feed_gas.t} + \text{delta_T_CO2};$

f20: $\text{drain_syngas.t} = \text{feed_gas.t} + \text{delta_T_SG};$

f21: $\text{drain_steam.mass} = \text{feed_steam.mass};$

f22: $\text{drain_steam.p} = \text{feed_steam.p} - \text{delta_p_steam};$

Molströme Abscheidung SO₂, H₂S, CO₂:

f_25: $n_{\text{SO2}} = \text{feed_gas.XSO2} * \text{feed_gas.mass} / \text{feed_gas.Mges};$

f_26: $n_{\text{H2S}} = \text{feed_gas.XH2S} * \text{feed_gas.mass} / \text{feed_gas.Mges};$

f_27: $n_{\text{S_sum}} = n_{\text{H2S}} + n_{\text{SO2}};$

f_30: $n_{\text{CO2}} = \text{ratio_CO2_H2S} * n_{\text{S_sum}};$

Massenströme Abscheidung SO₂, H₂S, CO₂:

f_SO2_drain: $n_{\text{SO2}} * 64.0648 = \text{drain_H2S_CO2.Composition.SO2} * \text{drain_H2S_CO2.mass};$

$$f_{CO2_drain}: \quad n_{CO2} * 44.0098 = drain_H2S_CO2.Composition.CO2 * drain_H2S_CO2.mass;$$

$$f_{H2S_drain}: \quad n_{H2S} * 34.08188 = drain_H2S_CO2.Composition.H2S * drain_H2S_CO2.mass;$$

Thermischer Energiebedarf in kW:

$$f_{Q_reboiler}: \quad Q_{reboiler} = heat_req * 1000 * (drain_H2S_CO2.Composition.SO2 + drain_H2S_CO2.Composition.H2S) * drain_H2S_CO2.mass;$$

$$f_{Q_trans}: \quad feed_steam.mass * (feed_steam.h - drain_steam.h) = Q_{reboiler};$$

Elektrischer Energiebedarf in kW:

$$f_{power_consumption}: \quad power_consumption = power_req * 1000 * (drain_H2S_CO2.Composition.SO2 + drain_H2S_CO2.Composition.H2S) * drain_H2S_CO2.mass;$$

Berechnung des abgetrennten H2S, SO2, CO2-Massenstroms:

$$f_{WATER_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.WATER = 0.0;$$

$$f_{AR_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.AR = 0.0;$$

$$f_{C2H6_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.C2H6 = 0.0;$$

$$f_{C3H8_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.C3H8 = 0.0;$$

$$f_{CH4_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.CH4 = 0.0;$$

$$f_{CO_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.CO = 0.0;$$

$$f_{H2_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.H2 = 0.0;$$

$$f_{H2O_clean_gas}: \quad drain_H2S_CO2.mass * drain_H2S_CO2.Composition.H2O = 0.0;$$

f_O2_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass*drain_H2S_CO2.Composition.O2
= 0.0;

f_N2_clean_gas: drain_H2S_CO2.mass*drain_H2S_CO2.Composition.N2
= 0.0;

f_CO2_clean_gas: drain_H2S_CO2.Composition.CO2 * drain_H2S_CO2.mass =
feed_gas.Composition.CO2 * feed_gas.mass
- drain_syngas.Composition.CO2 * drain_syngas.mass;

Berechnung der Zusammensetzung am Synthesegasaustritt:

f_SO2: drain_syngas.Composition.SO2 = 0;

f_H2S: drain_syngas.Composition.H2S = 0;

f_WATER: drain_syngas.Composition.WATER * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.WATER *
feed_gas.Composition.WATER;

f_AR: drain_syngas.Composition.AR * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.AR * feed_gas.mass;

f_C2H6: drain_syngas.Composition.C2H6 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.C2H6 * feed_gas.mass;

f_C3H8: drain_syngas.Composition.C3H8 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.C3H8 * feed_gas.mass;

f_CH4: drain_syngas.Composition.CH4 * drain_syngas.mass
= feed_gas.Composition.CH4 * feed_gas.mass;

f_CO: drain_syngas.Composition.CO * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.CO * feed_gas.mass;

f_H2: drain_syngas.Composition.H2 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.H2 * feed_gas.mass;

f_H2O: drain_syngas.Composition.H2O * drain_syngas.mass
= feed_gas.Composition.H2O * feed_gas.mass;

f_O2: drain_syngas.Composition.O2 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.O2 * feed_gas.mass;

f_N2: drain_syngas.Composition.N2 * drain_syngas.mass =
feed_gas.Composition.N2 * feed_gas.mass;

A_6: Programmcode stripper_heat

Dieses einfache Modul dient zur Berechnung des Wärmeverbrauchs eines Sauerwasserstrippers. Die Berechnung der erforderlichen Wärmemenge wird im speziellen Fall eines IGCC-Kraftwerks in Abhängigkeit der zugeführten Brennstoffwärmemenge errechnet. Somit müssen der Massenstrom und der Heizwert der zugeführten Kohle definiert werden. Über einen Faktor wird der erforderliche Wärmebedarf errechnet und beispielsweise einem Wasser- oder Dampfstrom entzogen.

Folgend wird der Programmcode des stripper_heat-Moduls angeführt.

Massenbilanz:

```
f2:    drain_steam.mass = feed_steam.mass;
```

Druckverlust:

```
f7:    drain_steam.p = feed_steam.p - delta_p_steam;
```

Berechnung des Wärmebedarfs in [kW]:

```
f20:   Q_stripper = heating_value * mass_coal * heat_req /1000;
```

```
f25:   (feed_steam.h - drain_steam.h) * feed_steam.mass - Q_stripper =0;
```