



## Herausforderung

Eine robuste und genaue Methode zur Überwachung der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Amin-Waschlösungen zur CO<sub>2</sub>-Emissionsminderung ist erforderlich.

## Lösung

Die TIC-Messung mit der multi N/C-Serie bietet eine genaue, automatisierte und zuverlässige Methode für die CO<sub>2</sub>-Routineüberwachung in Amin-Absorptionslösungen.

## TIC-Bestimmung in Amin-Absorptionslösungen zur Effizienzsteuerung der CO<sub>2</sub>-Emissionsminderung bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe

### Einleitung

Die Verringerung der Kohlendioxidemissionen, und damit die Begrenzung des globalen Treibhauseffekts, ist eine der größten Herausforderungen für die heutige und zukünftige Generationen. Zu den größten Verursachern industriellen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes zählen z.B. mit fossilen Brennstoffen befeuerte Kraftwerke, Müllverbrennungsanlagen und die Zement- und Betonherstellung. In diesen Industriezweigen können zusätzliche Anlagen zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung (CCS – carbon capture and storage) installiert werden, die das CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas entfernen und nachfolgend eine Reinigung, Verflüssigung und Speicherung ermöglichen. Die Abtrennung und Rückgewinnung von CO<sub>2</sub> zur Wiederverwendung durch Umwandlung in wertvolle Produkte mit dem Ziel der Kohlenstoffneutralität ist ein wichtiges Thema in der industriellen Forschung und der Entwicklung neuer Technologien.

Kohlendioxidabscheidungsanlagen verwenden in der Regel ein flüssiges Lösungsmittel, das das CO<sub>2</sub> im Absorptionsteil (Abb. 1, rechter Teil) aufnimmt und in einem Desorptionsteil

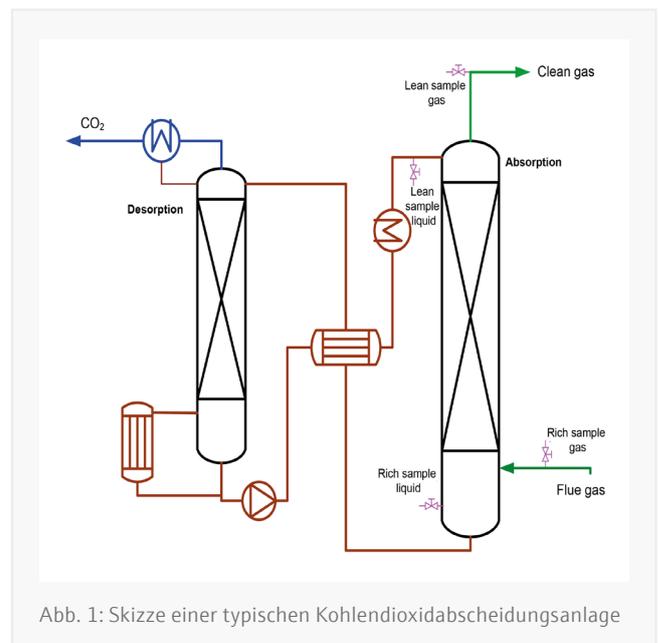


Abb. 1: Skizze einer typischen Kohlendioxidabscheidungsanlage

(Abb. 1, linker Teil) wieder abgibt, bevor es in den Absorptionsteil zurückgeführt wird. Diese flüssigen Lösungsmittel bestehen typischerweise aus wässrigen Amin-Lösungen, z.B. 30% Amin in Wasser (z.B. Monoethanolamin - MEA, 2-Amino-2-methyl-1-propanol - AMP und andere), die mit dem CO<sub>2</sub> im Absorptionsteil reagieren und es chemisch binden.



Beim Erhitzen während des Desorptionsvorgangs wird die chemische Bindung wieder rückgängig gemacht, und es wird fast reines CO<sub>2</sub> freigesetzt. Das Aufheizen ist jedoch ein energieintensiver Prozess, und die Reduzierung der erforderlichen Wärme kann Betriebskosten einsparen. Eine Verringerung der Wärmezufuhr bei der Desorption (Senkung der Desorptionstemperatur) bedeutet jedoch auch, dass mehr CO<sub>2</sub> in der Amin-Lösung verbleibt und somit die Absorptionsleistung sinkt.

Um das Optimum zwischen Absorptionsleistung und benötigter Heizleistung zu finden, ist die Überwachung der CO<sub>2</sub>-Beladung in der Amin-Lösung sehr wichtig und muss daher regelmäßig gemessen werden.

Diese Messungen können mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden, wie z.B. Raman-Spektrometrie, konventionelle Titration oder die Analyse des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) mit einem TOC/

TIC-Analysator. Da die Amin-Lösungen durch die thermische Belastung einer Alterung unterliegen, werden die spektrometrischen Messmethoden durch die daraus resultierenden Zersetzungs- und Verfärbungsprozesse gestört. Die instrumentelle TIC-Analyse ist von diesen Veränderungen jedoch unbeeinträchtigt und daher die Methode der Wahl für die Überwachung der CO<sub>2</sub>-Beladung der Lösungen.

Für diese Applikationsschrift wurde der multi N/C 2100S von Analytik Jena verwendet, um CO<sub>2</sub>-Konzentrationen mittels TIC-Methode zu messen. Die Messungen erfolgten im mageren Lösungsmittel (lean) - Lösungsmittel mit reduzierter CO<sub>2</sub>-Menge, welches zum Absorptionsteil fließt - und im fetten Lösungsmittel (rich) - Lösungsmittel mit hoher CO<sub>2</sub>-Konzentration, das in den Desorptionsteil fließt. Außerdem wurden zum Vergleich auch einige Proben mit einer volumetrischen Titrationsmethode, die in der Vergangenheit verwendet wurde, analysiert. Zu diesem Zweck wurden verschiedene mager und fett konzentrierte Proben nach Erreichen eines Fließgleichgewichts in einer Versuchsanlage der Sulzer Chemtech AG in der Schweiz entnommen. Dort wurde ein synthetisches Rauchgas, d.h. Umgebungsluft gemischt, mit einer bekannten Menge an CO<sub>2</sub> dem Absorptionsteil zugeführt. Die Gasproben am Einlass und am Auslass wurden kontinuierlich mit NDIR-Gasanalysatoren auf die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen überwacht.

## Material und Methoden

Die TIC-Bestimmung wurde entsprechend der in DIN EN 1484 beschriebenen Methode mit dem multi N/C 2100S in Kombination mit dem Autosampler AS 60 durchgeführt.

### Proben und Reagenzien

- Je 12 magere und fette Proben aus dem Versuchsaufbau von Sulzer Chemtech
- 10 % Phosphorsäure für die automatische TIC-Bestimmung
- TIC Kalibrationsstandard-Lösungen (Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in Wasser)

### Probenvorbereitung und Messung

Magere Flüssigproben wurden im Verhältnis 1:30 mit deionisiertem Wasser verdünnt, während fette Flüssigproben im Verhältnis 1:100 verdünnt wurden. Das Verdünnungsverhältnis hängt von der endgültigen CO<sub>2</sub>-Konzentration ab und ist auf eine Messkonzentration von 300-400 mg/l ausgerichtet. Alle Proben wurden in 8-ml-Probengefäße gefüllt, mit Aluminiumfolie abgedeckt und auf das Probentablett gestellt.

Für die direkte TIC-Messung wurde ein repräsentatives Probenaliquot von 500 µl mit einer Mikroliterspritze in den TIC-Reaktor des Analysegeräts dosiert. Ein Aliquot von 10 %-iger Phosphorsäure wurde automatisch in den TIC-Reaktor gegeben. Durch die Säure wird HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (die gelöste Form von CO<sub>2</sub>) umgewandelt. Das gelöste CO<sub>2</sub> wird durch Ausblasen mit Trägergas (reiner Sauerstoff oder kohlenwasserstoff- und CO<sub>2</sub>-freie synthetische Luft) aus der Lösung ausgetrieben. Das Messgas wurde nach entsprechender Trocknung und Aufreinigung in den Detektor geleitet. Die Quantifizierung erfolgte mittels nichtdispersiver Infrarotspektrometrie in einem Focus Radiation NDIR Detektor.

## Kalibrierung

Der multi N/C-Analysator wurde mit Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Standardlösungen (50:50-Mischung) für zwei Konzentrationsbereiche von 5 bis 50 mg/l und 50 bis 500 mg/l TIC kalibriert. Alle Kalibrierlösungen wurden gemäß DIN EN 1484 hergestellt. In beiden Bereichen wurde eine lineare Kalibrierfunktion verwendet.

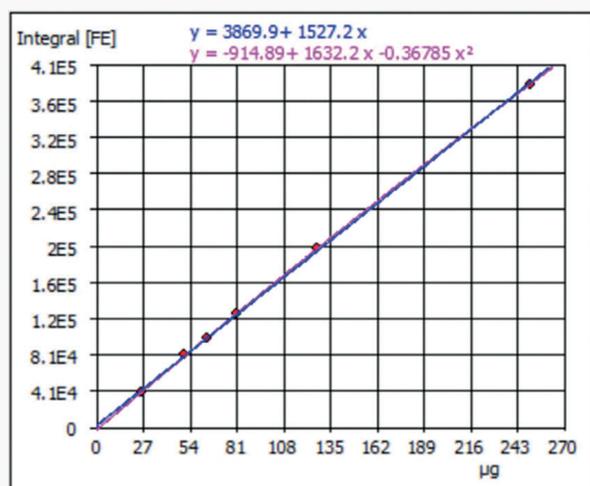


Abb. 2: Beispiel einer TIC-Kalibrierkurve 50–500 mg/l

## Methodenparameter

Tabelle 1: Methodenparameter für den multi N/C 2100S

Parameter	Spezifikation
Bestimmungsverfahren	TIC
Aufschlussmethode	10% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Anzahl der Wiederholmessungen	min. 2, max. 3
Autosampler, Tablett und Gefäßgrößen	AS 60, Tablett 60 Positionen, 8 ml-Probengefäße
Spülzyklen mit Probe	3
Proben-Injektionsvolumen	500 µl
Integrationszeit	240 s

## Ergebnisse und Diskussion

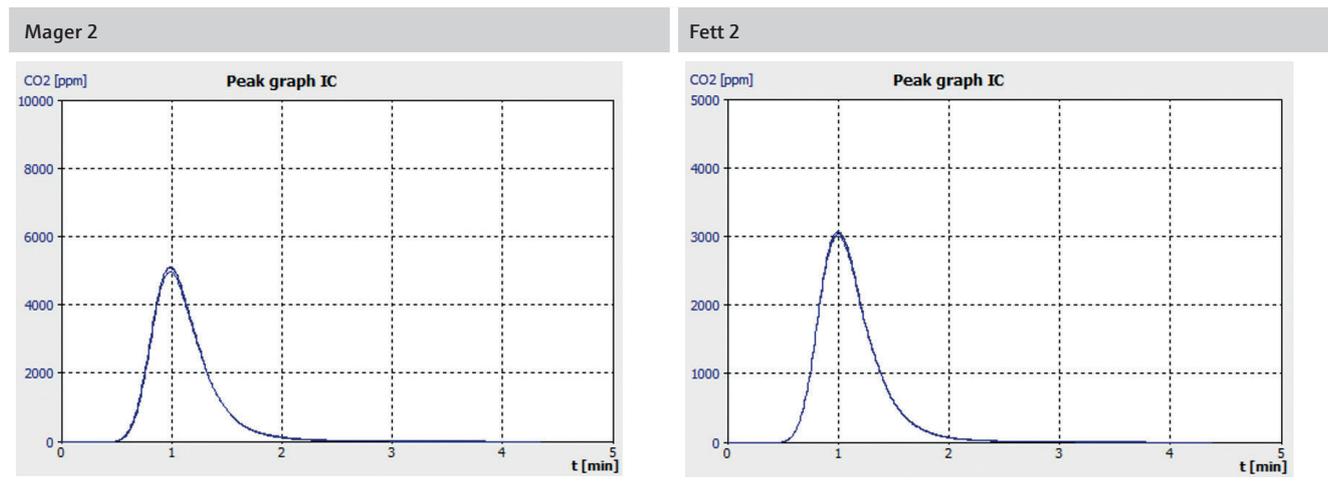
Beispiele für analytische Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt. Die TIC-Messungen wurden jeweils als Mehrfachinjektionen aus einem Probengefäß durchgeführt. Es wurden Paare von mageren und fetten Proben bei unterschiedlichen Säulenbetriebszuständen entnommen.

Zum Vergleich wurden die Proben auch mit der konventionellen Titrationsmethode analysiert. Aufgrund des großen manuellen Aufwands bei der Titration wurde nur die Analyse der Probe „Mager 2“ wiederholt. Hierbei ist die Standardabweichung etwa 10-mal höher als bei der TIC-Analyse.

Tabelle 2: Vergleich der Ergebnisse von TIC- und Titrationsmethode für magere und fette Proben

Probenbezeichnung	Ergebnis TIC (in Verdünnung) ± SD [mg/l]	Verdünnungsverhältnis	CO <sub>2</sub> -Konzentration durch TIC-Methode ± SD [%-wt]	CO <sub>2</sub> -Konzentration durch Titrationsmethode ± SD [%-wt]
Mager 1	338,2 ± 0,94	1:30	3,489 ± 0,010	2,922
Fett 1	293,7 ± 0,28	1:100	9,683 ± 0,009	13,841
Mager 2	450,3 ± 3,75	1:30	4,875 ± 0,032	4,212 ± 0,34
Fett 2	271,8 ± 2,42	1:100	8,989 ± 0,080	9,233
Mager 3	465,7 ± 1,30	1:30	4,714 ± 0,013	4,034
Fett 3	280,2 ± 1,10	1:100	9,313 ± 0,037	8,883

Tabelle 3: Beispiele von Messkurven für magere und fette Proben



Die beispielhaften Messkurven verdeutlichen die hervorragende Reproduzierbarkeit der Messwerte innerhalb einer Mehrfachinjektion aus einem Probengefäß. Im Ergebnis zeigt die TIC-Methode die geringste Abweichung zur bekannten Menge an zugegebenem CO<sub>2</sub> und auch die geringste Standardabweichung im Vergleich der Analysenmethoden (siehe Abb. 3). Die NDIR-Analyse der Gasphase ist etwas weniger genau, hat aber den Vorteil, dass die Konzentration online verfügbar ist. Die Titration der Flüssigproben zeigt jedoch die schlechteste Genauigkeit mit der größten Standardabweichung.

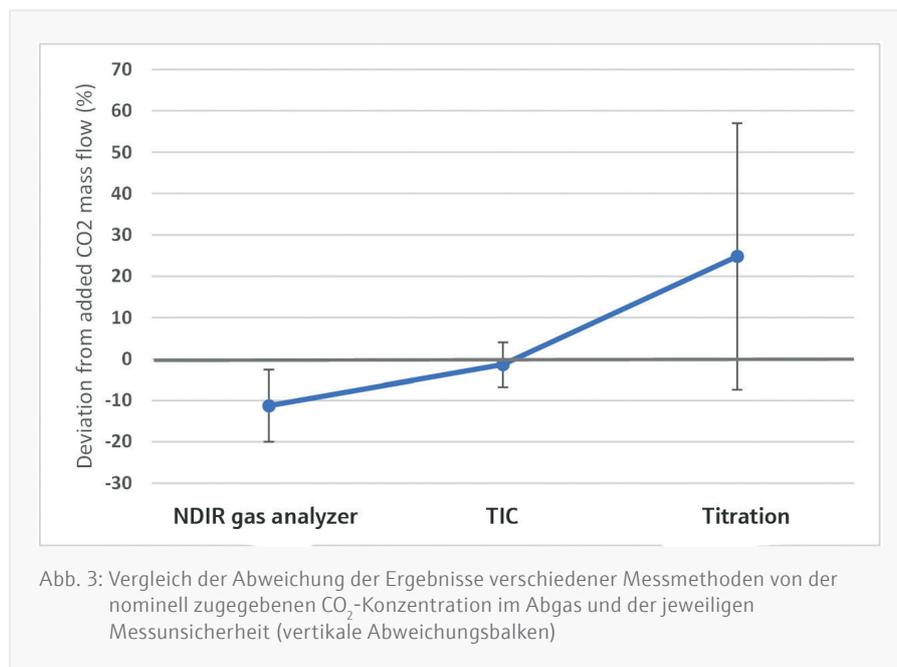


Abb. 3: Vergleich der Abweichung der Ergebnisse verschiedener Messmethoden von der nominell zugegebenen CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas und der jeweiligen Messunsicherheit (vertikale Abweichungsbalken)

## Zusammenfassung

Die TIC-Messung mit der multi N/C-Serie ist eine sehr robuste Methode zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Absorptionslösungsmitteln zur CO<sub>2</sub>-Emissionsminderung aus Verbrennungsprozessen fossiler Brennstoffe. Wie die Messdaten zeigen, wird mit dieser Methode eine sehr gute Präzision der Ergebnisse mit sehr geringer Standardabweichung erzielt. Im Vergleich zu anderen Methoden ist weniger Arbeitszeit und ein geringerer Aufwand für die Probenvorbereitung erforderlich, was einen zusätzlichen wirtschaftlichen Vorteil darstellt.

Der TOC-Analysator multi N/C 2100S mit Direktinjektionstechnik und dem AS 60-Autosampler bietet den Vorteil eines sehr geringen Probenverbrauchs pro Analyse. Weniger als 5 ml Probe reichen in der Regel für eine Dreifach-Bestimmung des TIC-Parameters aus. Der TOC-Analysator multi N/C 3100 mit Fließinjektionstechnik und dem AS vario mit Verdünnungsrack bietet dagegen sogar die Automatisierung der genannten Verdünnungsverhältnisse der Originalprobe von 1:5 bis 1:100 und damit einen höheren Bedienkomfort.

Beide multi N/C-Analysatoren sind gut geeignet für die Überwachung der TIC/CO<sub>2</sub>-Konzentration in Amin-Absorptionslösungen und können zusätzlich für die



Figure 4: multi N/C 2100S

Messung der Aminkonzentration in diesen wässrigen Absorptionslösungen durch eine direkte TOC/TN<sub>b</sub>-Bestimmung verwendet werden, wenn der Analysator mit einem zusätzlichen Stickstoffdetektor, wie z.B. einem elektrochemischen Detektor (ChD) oder einem Chemolumineszenzdetektor (CLD) ausgestattet ist.

## Referenzen

- [1] DIN EN 1484: 2019-04 Wasseranalytik – Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

## Danksagung

Die vorgestellte Methode und Messungen wurden von Sulzer Chemtech AG in Winterthur, Schweiz mit Unterstützung von Analytik Jena durchgeführt. Wir bedanken uns besonders bei Luca GALL, Bernhard HORSCHITZ und Ilja AUSNER für ihre Beiträge. Die Verwendung der neuen mit dem multi N/C 2100S implementierten Methode hat die Messgenauigkeit der Sulzer Absorptionstestanlage erheblich verbessert.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.