

-ACT 3-

**Accelerating CO₂ Capture, Utilisation and Storage
Technologies Third Call**

Teil 1: Kurzbericht

Beschleunigung der basischen
Feststoffadsorptionsschleifentechnologie
(**Accelerating Basic Solid Adsorbent Looping Technology**)
-ABSALT-

(Laufzeit: 10.2021 – 12.2023)

Förderkennzeichen: 03EE5089

Partner: University of Nottingham (UNOTT), UK; PQ Corporation, UK; BASF, Germany, CEMEX, Switzerland; University of Ulster (UU): UK; University of Bologna (UNIBO), Italy; CPERI-CERTH, Greece and Korean Institute of Energy Research (KIER, International Cooperation Partner)

Coordinator (overall project): Prof. Colin Snape, University of Nottingham

Contact person:

BASF SE

Dr. Tobias Merkel

EMT/P – J550

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen

tobias.merkel@basf.com

1. Teil I: Kurzbericht

Silica-Polyethylenimin (PEI) ist unter den stark basischen Adsorbentien ein vielversprechender Kandidat, sowohl für die CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung (PCC) - als auch für die direkte Abtrennung aus Luft (DAC). Die Haupt-Stellschrauben für die erfolgreiche Implementierung von Silica-PEI in der Feststoffadsorptionsschleifentechnologie (SALT) unter Verwendung von Wirbelbetten sowohl für die Adsorption als auch für die Desorption sind (i) die Maximierung der dynamischen CO₂-Adsorptionskapazität bei hohen Separationseffizienzen und (ii) Limitierung der Adsorbens Wiederbeschaffungskosten. Daher bestand das übergeordnete Ziel des hier beantragten, zweijährigen Forschungsprogramms darin, zu zeigen, dass solche Lebensdauern durch Optimierung der Silica-PEI-Zusammensetzung, hauptsächlich durch Alkoxylierung, erreicht werden können und SALT somit niedrigere Separationskosten im Vergleich zu etablierteren Aminwäsche-technologien ermöglicht. Dies bietet eine Grundlage für den Vergleich mit anderen Technologien, einschließlich der Oxyfuel-Verbrennung, um SALT zu höheren TRLs mit vollständigen Demonstrationen zu bringen.

Ein wasserbasiertes Verfahren zur Herstellung von auf Siliziumdioxid geträgertem alkoxylierten Polyethylenimin (APEI) wurde in Zusammenarbeit mit PQ Corporation und der Universität von Nottingham entwickelt. Es basiert auf einem Testprogramm, in dem achtundvierzig APEIs getestet wurden, die aus zwei handelsüblichen PEIs mit unterschiedlichem Molekulargewicht unter Verwendung von Propylenoxid, Butylenoxid und länger-kettigen Oxiden, sowie in einigen Fällen einem Antioxidationsmittel, Kaliumphosphat mit verschiedenen Kieselsäuren hergestellt wurden. Es konnte bestätigt werden, dass alkoxylierte PEIs (APEIs) auf einem Siliziumdioxid-Träger bei der CO₂-Abscheidung niedrigere Regenerationstemperaturen ermöglichen, die Oxidationsstabilität erheblich verbessern und die Koadsorption von Feuchtigkeit verringern. Obwohl sich das Projekt auf die Anwendung von SALT in der Zementindustrie konzentrierte, können die Siliziumdioxid-APEIs auch für die direkte Luftabscheidung (DAC) bei Temperaturen nahe der Umgebungstemperatur eingesetzt werden.

Auf der Grundlage der Testergebnisse wurden vier APEI-Formulierungen ausgewählt, die erfolgreich im Pilotmaßstab hergestellt werden konnten. Damit kann auch von einer erfolgreichen Skalierung auf den industriellen Maßstab ausgegangen werden. Die Produktion von Silica-APEI wurde erfolgreich auf 100 kg skaliert, ohne dass es zu Leistungseinbußen im Vergleich zu kleineren Chargen mit 1 g und 5 kg kam. Basierend auf cost-performance-Betrachtungen wurde eine 100 kg Probe hergestellt und erfolgreich im Pilotmaßstab am Korea Institute of Energy Research (KIER) getestet. Die CO₂-Abtrennung aus einem nachgestellten Rauchgas, wie es typischerweise in der Zementindustrie anfällt, wurde in den Pilotversuchen getestet. Dabei wurde diverse Versuchsbedingungen variiert. Beispielsweise wurde der Adsorber bei 50 und 60 °C betrieben und der Desorber bei 95 °C in Stickstoff, 110 bis 115 °C in 15 % CO₂ (Rest Stickstoff) und 115 bis 120 °C in 90 bis 95 % CO₂. Der Fokus der durchgeführten Pilotversuchsreihe lag darauf, eine hohe Abscheideeffizienz bei minimaler Degradation des Aktivmaterials zu erreichen. Daher wurde die Desorptionstemperaturen möglichst niedrig gehalten. Obwohl konstant hohe Abscheideeffizienzen von über 90% erreicht wurden, mussten aufgrund der gezielt niedrig gewählten Desorptionstemperatur, Abstriche bei der dynamischen Adsorptionskapazität in Kauf genommen werden. Da nur eine vernachlässigbare Degradation des Aktivmaterials beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass durch höhere Desorptionstemperaturen auch höhere dynamische Adsorptionskapazitäten erzielbar wären.

Was die Regenerationsstrategien für verbrauchte Silica-PEI-Adsorptionsmittel betrifft, so wurden an der University of Bologna und dem Centre for Research and Technology-Hellas Bedingungen ermittelt, bei denen die Pyrolyse von verbrauchtem Siliziumdioxid-PEI unter anderem Pyrazine

erzeugt, was beispielsweise bei der Herstellung von Aromastoffen verwendet wird. Es zeigte sich, dass die Lösungsmittlextraktion im Allgemeinen weniger effektiv als die Pyrolyse zur Entfernung von PEI aus Siliziumdioxid ist. Die Pyrolyse wurde auch auf semikontinuierlicher Basis demonstriert. Durch den Einsatz einer zweiten Stufe beim katalytischen Cracken kann die Selektivität zu Pyrazinen verbessert werden. In einem Festbett-Pyrolyse-Reaktor wurden konventionelle und alkoxylierte Silica-PEIs bei 500 °C und 600 °C umgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass das so regenerierte Silica mit nur geringfügigen Verlusten zur CO₂ Adsorption sowohl mit PEIs als auch APEIs eingesetzt werden kann.

Im Rahmen der techno-ökonomischen Analyse (TEA) wurde die Simulation der Referenz-Zementanlage an der Ulster University abgeschlossen. Die Ergebnisse liegen nahe an einer tatsächlichen Anlage (Daten von CEMEX), mit einer Abweichung kleiner 7%. Die weitere Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergab, dass unter den getroffenen Annahmen die resultierenden Betriebskosten von SALT zur Entfernung CO₂ aus dem Rauchgas eines Zementwerks geringer ausfallen würden, als bei Aminwäschen. Unter der Annahme, dass die Wärmeintegration in einem Zementwerk ca. 50 % der für die Regeneration in der Feststoffadsorptionstechnologie (SALT) benötigten Wärme bereitstellen kann, ergaben sich CO₂-Vermeidungskosten von ca. 45 € pro Tonne CO₂. Diese liegen nahe an den ursprünglich im Projekt angestrebten Vermeidungskosten. Die durchgeführte Ökobilanzanalyse hat vergleichbare Ergebnisse der konventionellen MEA-basierten Aminwäschen und des SALT-Verfahrens ergeben. Abschließend wurde das Design für eine Modell-Großanlage für den Einsatz des SALT-Verfahrens in einem Zementwerk fertiggestellt. Dieser erste Entwurf einer SALT-Demonstrationsanlage in einem Zementwerk soll die Weiterentwicklung von SALT mit Silica-APEI auf TRLs von 7 bis 8 beschleunigen.

Die durchgeführten Arbeiten zeigten, dass sich Silika-APEIs nicht nur für die industrielle CO₂-Abscheidung am Beispiel von Zement eignen, sondern auch für die direkte Abscheidung von CO₂ aus der Luft (DAC) interessant sind. Potenzielle wirtschaftliche Erfolgsaussichten könnten sich daher ebenfalls im Bereich des DAC ergeben.

-ACT 3-

Accelerating CO₂ Capture, Utilisation and Storage Technologies Third Call

Teil II: Sachbericht

Beschleunigung der basischen Feststoffadsorptionsschleifentechnologie (Accelerating **B**asic **S**olid **A**dsorbent **L**ooping **T**echnology) **-ABSALT-**

(Laufzeit: 10.2021 – 12.2023)

Förderkennzeichen: 03EE5089

Partner: University of Nottingham (UNOTT), UK; PQ Corporation, UK; BASF, Germany, CEMEX, Switzerland; University of Ulster (UU): UK; University of Bologna (UNIBO), Italy; CPERI-CERTH, Greece and Korean Institute of Energy Research (KIER, International Cooperation Partner)

Coordinator (overall project): Prof. Colin Snape, University of Nottingham

Contact person:

BASF SE

Dr. Tobias Merkel

EMT/P – J550

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen

tobias.merkel@basf.com

Partner und Projektaufbau:

Organization	Ansprechpartner	Rolle im Gesamtprojekt
University of Nottingham, coordinator	Prof. Colin Snape	Gesamtprojektkoordination Herstellung und Optimierung der Silica-PEI Adsorbentien (WP3); verantwortlich für Pilot-Tests (WP4); Beitrag zum Regenerationskonzept für Silica-PEI (WP5) und der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (WP6)
PQ Corporation (UK)	Dr. Simon Stebbing	Bereitstellung der Silicas für Labor und Pilottests sowie die Beladung der Silicas mit Aktivmaterial im Pilotmaßstab (WP1, 3 und 4)
BASF (Germany)	Dr. Tobias Merkel	Bereitstellung und Optimierung der PEIs und alkoxylierten PEIs im Labor und Pilotmaßstab (WP2 und 4)
CEMEX (Switzerland) Innovation Holding AG and Asia Research AG	D., Ana Filipa Santos	Bereitstellung von Rahmenbedingungen für die techno-ökonomische Analyse und die Risikobetrachtung mit Fokus auf die Anwendung in der Zementindustrie (WP6 und 7)
Ulster University (UK)	Prof. Ye Huang	Leitung der WP 6 und 7, die eine umfassende technisch-ökonomische Bewertung, eine Lebenszyklusanalyse, eine technische Risikobewertung und ein High-Level-Design für die großtechnische Umsetzung der Technologie durchführen.
University of Bologna (UNIBO, Italy)	Prof. Daniele Fabbri	Untersuchung des Abbaus von PEI auf molekularer und mechanistischer Ebene unter Verwendung einer Reihe von fortschrittlichen Analysetechniken (WP5), sowie der Rückgewinnung von Lösungsmittel aus verbrauchtem PEI.
The Centre for Research and Technology-Hellas (CERTH, Greece)	Dr. Angelos Lappas	Pyrolyse-Regenerationsstrategien der oxidierten Silica-PEI zur Gewinnung potenziell wertvoller Chemikalien (WP5) und Beitrag zur technisch-wirtschaftlichen Bewertung (WP6).

Die folgende Abbildung gibt einen schematischen Überblick über den Projektaufbau im ABSALT-Gesamtprojekt.

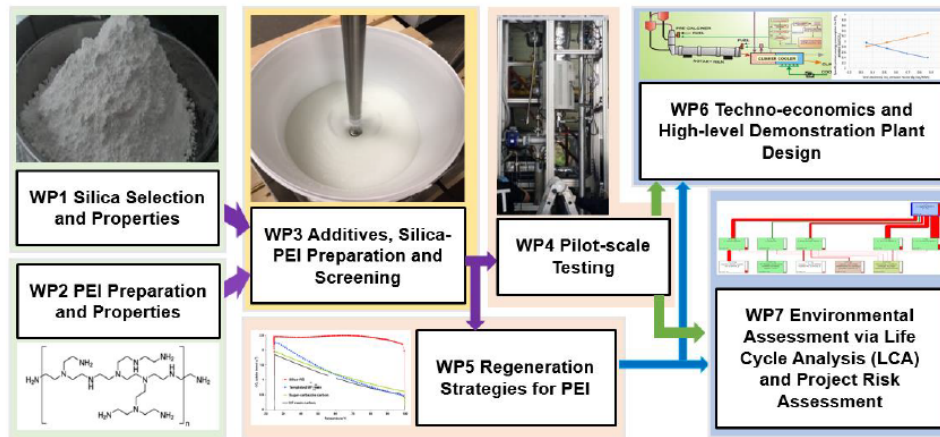


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Gesamtprojekts ABSALT

Inhaltsverzeichnis

1. Teil II: Detaillierte Beschreibung der durchgeführten Arbeiten
2. Patente und Veröffentlichungen
3. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

1. Teil II: Detaillierte Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

Das Projekt wurde im Rahmen der jeweiligen nationalen Bewilligungszeiträume und Kostenplanungen durchgeführt und erfolgreich ohne Änderungen der Zielsetzung gegenüber der Antragstellung abgeschlossen. Im Projektzeitraum haben sich keine relevanten Änderungen in Bezug auf die FE-Ergebnisse von dritter Stelle gegenüber der Antragstellung ergeben.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete dargestellt. Die Gliederung erfolgt entsprechend der Arbeitspakete WP1 bis WP7.

1.1 WP1 Silica-Auswahl und Eigenschaften (PQ Corporation)

Die PQ Corporation stellt mesoporöse Kieselsäuren/Silikaten aus Natriumsilikat mit einem Porenvolumen von bis zu 2 ml/g her. Diese standen im Mittelpunkt der Untersuchung der Eigenschaften von Kieselsäuren, da sie im Vergleich zu Silikaten mit größerem Porenvolumen, die aus organischen Ausgangsstoffen hergestellt werden, niedrigere Herstellungskosten aufweisen. Die in diesem Forschungsprojekt verwendeten mesoporösen Kieselsäuren wurden durch Mischen von Schwefelsäure und Natriumsilikat unter kontrollierten Bedingungen, Waschen des resultierenden amorphen Feststoffs, Trocknen und Mahlen hergestellt. Die Parameter zur Kontrolle der Porenstruktur und der Partikelgröße, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen, sind gut bekannt. Die wichtigsten Prozessvariablen für die Kontrolle der Porenstruktur sind Zeit, Temperatur, pH-Wert, Mischbedingungen und Reaktantenkonzentrationen. Weitere relevante Informationen finden Sie zum Beispiel in *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* (R.K. Iler, Wiley, 1979) und *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing* (Hrsg. von C. J. Brinker und G. W. Scherer, Academic Press, 1990).

Insgesamt wurden 11 Kieselsäuren mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen, Gesamtporenvolumina und Partikelgrößenverteilungen hergestellt. Die Auswahl der für das Laborscreening geeigneten Silica-Typen erfolgte anhand der erzielbaren PEI-Beladung. Vier Silica-Typen mit einer PEI-Beladung von fast 50 Gew.-% wurden im Screening verwendet.

Basierend auf dem bisherigen Wissen der Kooperationspartner über den gewünschten Partikelgrößenbereich für den Wirbelschichtbetrieb (Kim et al., Performance of a silica-polyethyleneimine adsorbent for post-combustion CO₂ capture on a 100 kg scale in a fluidized bed continuous unit, *Chemical Engineering J.*, 2022, 127209) wurde für das Scale-up der 5 und 100 kg Chargen von Silica-PEI und Silica-APEI ein Silica mit einem Gesamtporenvolumen von 2,77 ml/g und einer Partikelgröße D(90) von 404 µm verwendet.

1.2 WP2 PEI und APEI Synthese und Optimierung (BASF)

1.2.1 Screening und Optimierung im Labormaßstab

Die Schlüsselvariablen zur Optimierung der Zusammensetzung von PEI für die CO₂-Abscheidung sind das Molekulargewicht (Mw) und der Grad der Alkoxylierung. Weitere Einflussparameter sind die Molmasse des Alkylenoxids, Mischung von Oxiden und das gewählte Mischungsverhältnis, sowie promovierende Additive wie beispielsweise Phosphate. Für die Untersuchung wurden PEI mit einem Mw von 800 und 5000, Lupasol FG bzw. G100, ausgewählt. G100 wurde in früheren Studien zur Herstellung einer 100 kg Probe für Tests am koreanischen Institut für Energieforschung (KIER) verwendet (Kim et al., *Chemical Engineering J.*, 2022, 127209). Aufgrund seiner relativ hohen Viskosität ist G100 mit einem Wasseranteil von etwa 50 Gew.-% erhältlich. FG ist das kostengünstigste PEI, das verwendet werden kann und ist ohne Wasseranteil erhältlich. In einigen

Laborversuchen wurde die nicht kommerziell erhältliche wässrige Vorstufe des Lupasol FG, das G10 verwendet. Für die Alkoxylierung wurden Propylenoxid (PO) und Butylenoxid (BuO), sowie in einigen Laborversuche zusätzlich Decen- oder Dodecenoxid eingesetzt. Aus Kostengesichtspunkten sind PO und die niedermolekularen PEIs, BuO und dem hochmolekularen PEI zu bevorzugen. Neben den hier verwendeten verzweigten PEIs können in Zukunft auch lineare Polyamine in Betracht gezogen werden, die bisher nicht kommerziell produziert werden. Abb. 2 zeigt exemplarisch den im Labormaßstab gemessenen Effekt der Alkoxylierung von PEI auf die CO₂-Adsorptionskapazität und die dazugehörigen Amingruppenverteilungen, dargestellt in mg KOH/g Probe. Mit zunehmendem Grad der Alkoxylierung nimmt die Gesamtaminzahl ab und das Verhältnis der Amingruppen wird zu sekundären und tertiären Aminen verschoben. Dadurch lässt sich die Abnahme der CO₂-Adsorptionskapazität erklären. Weitere Details zur CO₂-Aufnahme bei Silica-PEIs und Silica-APEIs wird im nächsten Kapitel, der Darstellung der Arbeiten im WP3, behandelt.

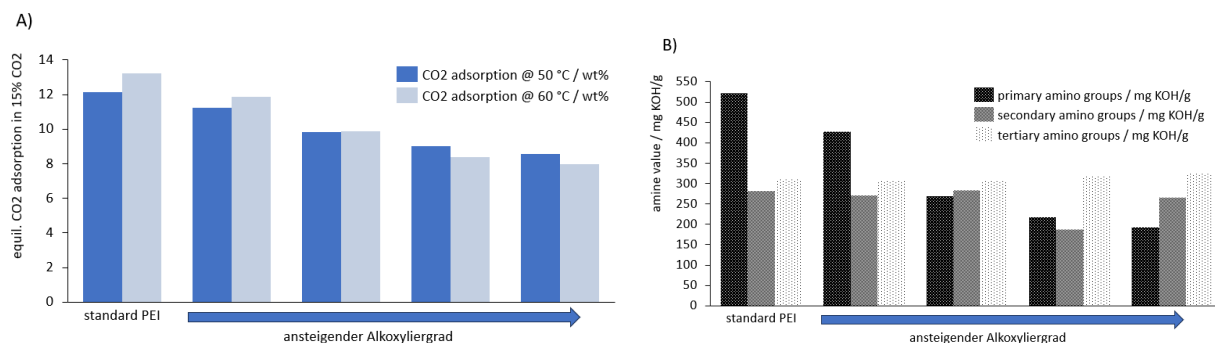


Abb. 2: Einfluss der Alkoxylierung auf A) die initiale CO₂-Adsorptionskapazität gemessen in 15% CO₂; B) die gemessene Verteilung der primären, sekundären und tertiären Aminogruppen

Hauptaugenmerk der Entwicklung der APEIs lag auf der Verbesserung der Standzeit unter Sauerstoffeinfluss. Im Labormaßstab wurde der degenerative Effekt von Sauerstoff im späteren Prozess auf PEIs durch eine Lagerung bei 80 °C unter Sauerstoffeinfluss für 10 Tage abgebildet. Hierbei konnte bestätigt werden, dass nicht modifizierte PEIs einen Großteil ihrer anfänglichen CO₂-Adsorptionskapazität einbüßen. Im Gegensatz dazu fällt die Abnahme der Adsorptionskapazität bei ausreichend alkoxylierten PEIs deutlich geringer aus (siehe Abb. 3). Für eine großtechnische Anwendung, bei der ein degenerativer Sauerstoffeinfluss nicht ausgeschlossen werden kann, muss daher ein Kompromiss aus Langzeitstabilität und Adsorptionskapazität getroffen werden.

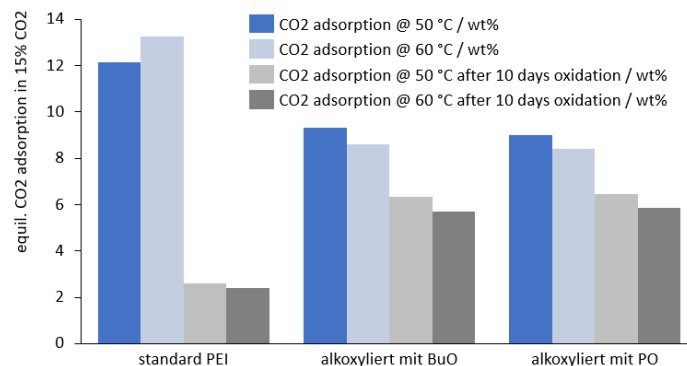


Abb. 3: Einfluss der Alkoxylierung auf die Oxidationsstabilität

1.2.2 Skalierbarkeit

Basierend auf den genannten Laboruntersuchungen (weitere Details siehe WP3) wurde die Rezeptur von 4 Favoriten vom Labormaßstab in den 100 kg Pilotmaßstab erfolgreich skaliert. Versuche mit allen untersuchten Mischoxiden mussten dagegen eingestellt werden, da diese im Labormaßstab zu einer starken Schaumbildung neigten und dadurch eine Skalierbarkeit im Prozess nicht gegeben war. Bereits für diese Skalierung mussten, die für eine großtechnische Produktion zu beachtenden Sicherheitsaspekte ausgearbeitet werden. Auch im Pilotmaßstab konnte ausschließlich mit Wasser als Lösungsmittel gearbeitet werden. Die resultierende Viskosität war niedrig genug für eine störungsfreie Umsetzung in Standardreaktoren. Eine Produktregistrierung war für die angestrebte Produktion im Pilotmaßstab nicht erforderlich.

Die Zusammensetzung der 4 Pilotmuster ist wie folgt:

- I) Pilot 1: PEI Mw 800 mit PO; Alkoxylierung- ohne Wasser in Substanz
- II) Pilot 2: PEI Mw 800 mit P; Alkoxylierung- mit Wasser und zusätzlich Kaliumphosphat als zusätzlicher Katalysator und Stabilisator
- III) Pilot III: PEI Mw 5000 mit BuO; Alkoxylierung- mit Wasser
- IV) Pilot IV: PEI Mw 5000 mit PO; Alkoxylierung- mit Wasser und zusätzlich Kaliumphosphat als zusätzlicher Katalysator und Stabilisator

Die 4 Spezies haben sich hingegen als skalierbar erwiesen, wobei I) und II) mit Blick auf die kommerzielle Skalierbarkeit favorisiert werden.

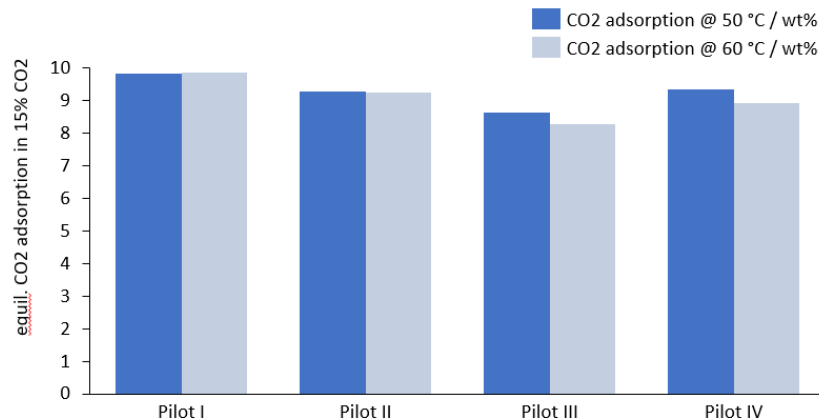


Abb. 4: Initiale CO₂-Adsorptionskapazität der Pilotproben (gemessen in 15% im Labormaßstab)

Abb. 4 zeigt die CO₂-Adsorptionskapazität der 4 Pilotmuster gemessen unter Laborbedingungen. Diese Proben wurden zur Herstellung von 5 kg-Chargen der Silica-APEIs verwendet. Das Pilotmuster I wurde unter Berücksichtigung der gemessenen Laborergebnisse, sowie der kommerziellen Skalierbarkeit für den Pilottest im 100 kg-Maßstab am KIER ausgewählt (siehe WP4).

1.3 WP3 Herstellung und Screening von Silica-PEI (Uni. Nottingham)

Im Rahmen von WP1-3 wurde ein neues, von organischen Lösungsmitteln freies Verfahren zur Herstellung von Silica-APEIs unter Verwendung einer minimalen Menge Wasser entwickelt, das Gegenstand zweier angemeldeten Patente ist. Voraussichtlich kann dies zu erheblichen Kosteneinsparungen bei der Herstellung von Silica-APEIs führen. Im Folgenden werden die

Hauptergebnisse in Bezug auf die Formulierung und daraus resultierende Performance, die bei der Prüfung von 350 Proben erzielt wurden, beschrieben. Die Auswirkungen von Antioxidantien wurden untersucht (Aufgabe 3.1), allerdings zeigten sich hier nur marginale Effekte im Vergleich zu den durch Alkoxylierung beobachteten Effekten. Aufgrund der beobachteten signifikanten Verbesserung durch Alkoxylierung war es nicht notwendig, die marginalen Auswirkungen von Chelatbildnern und Tensiden zu untersuchen (ursprünglich, Aufgaben 3.2 und 3.3, Anhang 1).

1.3.1 Minimierung des Wasseranteils in der Formulierung

Bei der Nassimprägnierung der Silica-Partikel kommen normalerweise größere Mengen organisches Lösungsmittel zum Einsatz. In den Laborversuchen wurden keine signifikanten Unterschiede in der resultierenden CO₂-Adsorptionskapazität festgestellt, wenn Wasser in ausreichender Menge anstatt organisches Lösungsmitteln, einschließlich Methanol bei der Nass-Imprägnierung verwendet wurde.

1.3.2 Einfluss der Alkoxylierung auf den optimalen Temperaturbereich in der Anwendung

Wie bereits beschrieben, konnte in den Arbeiten bestätigt werden, dass bei APEIs auf Siliziumdioxidbasis die oxidative Degeneration unter den gewählten Laborbedingungen deutlich langsamer ist als bei nicht alkoxylierten Silica-PEIs. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Alkoxylierung zu. Darüber hinaus hat die Alkoxylierung den Vorteil, dass sich die maximale CO₂-Aufnahme auf niedrigere Temperaturen verlagert, wodurch sich auch die zur Freisetzung des CO₂ erforderliche Desorptionstemperatur verringert. Obwohl sich das Projekt auf die Anwendung von SALT in der Zementindustrie konzentriert, können die Silica-APEIs somit auch für den Einsatz in DAC optimiert werden.

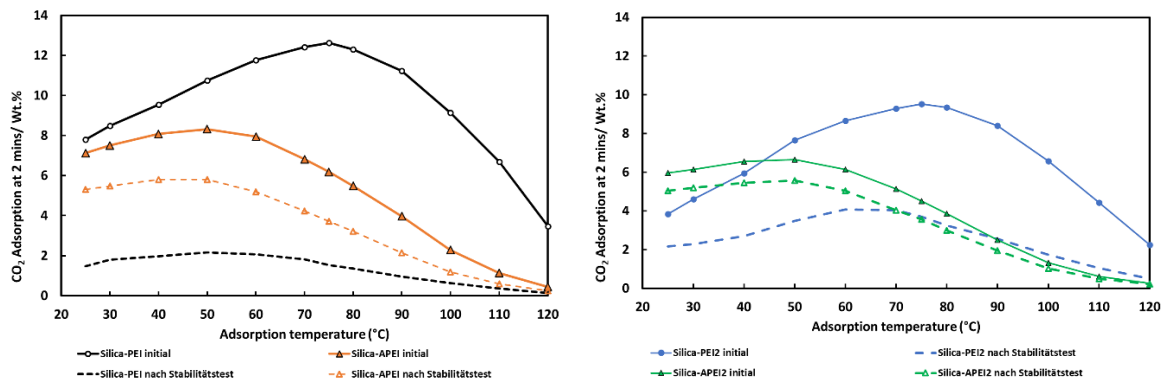


Abb. 5: Einfluss der Alkoxylierung auf die Leistungsparameter von Silica-PEIs

In Abb. 7 sind beispielhaft die gemessenen CO₂-Adsorptionskapazitäten nach 2 Minuten Beladung als Funktion der Adsorptionstemperatur für zwei nicht alkoxylierten Silica-PEIs (Silica-PEI und Silica-PEI2) und die jeweils unterschiedlich alkoxylierten Proben (Silica-APEI und Silica-APEI2) aufgetragen. In beiden Fällen ist der beschriebene positive Effekt auf die oxidative Stabilität, sowie die Verringerung der notwendigen Desorptionstemperatur ersichtlich. Des Weiteren zeigt das Silica-APEI (links in Abb. 7) einen optimalen Temperaturbereich im Bereich von 50 bis 60 °C, d.h. für die Anwendung von SLAT in der Zementindustrie. Im Fall von Silica-APEI2 (rechts in Abb. 7) konnte durch die entsprechende Alkoxylierung sogar eine Erhöhung der CO₂-Adsorptionskapazität im unteren Temperaturbereich erzielt werden, wodurch ein Einsatz in der direkten Luftabscheidung denkbar wäre.

1.3.3 Maximierung der oxidativen Stabilität

Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine umfassende Oxidationsstudie in einem Umluftofen bei 70 und 80 °C durchgeführt. 20-25 mg Proben wurden nach 1, 3, 5, 7 und 10 Tagen entnommen. Die CO₂-Aufnahmekapazität wurden mittels TGA bei einer Adsorptionstemperatur von 75 °C in 15% CO₂ und Rest N₂ (1 bar, 100 ml/min) durchgeführt. Die stabilsten Siliziumdioxid-APEIs mit einer 47%igen Gew.-Beladung wiesen bei 70 °C nur einen Verlust von 5% bei der CO₂-Adsorptionskapazität auf und etwas mehr als 20% bei 80 °C, verglichen mit 67% bei der ursprünglichen nicht akoxylierten PEI-Probe. Dies entspricht einer Betriebsdauer von etwa mehreren Monaten bei Temperaturen nahe 50 °C, die für die Anwendung von SALT in Zementwerken in Betracht gezogen wird (WP6).

Neben der Alkoxylierung zeigte sich auch, dass die PEI-Beladung und der Restfeuchtegehalt der Silica-PEIs nach Trocknung einen deutlichen Einfluss auf die oxidative Stabilität und die CO₂-Adsorptionskapazität haben.

1.3.4 Minimierung der Co-adsorption von Feuchtigkeit

Ein kritischer Faktor bei der Minimierung der Regenerationsenergie ist die Co-Adsorption von Feuchtigkeit. 1 Gew.-% Feuchtigkeit erhöht die Regenerationsenergie um ca. 0,25 MJ pro Tonne CO₂ und sollte idealerweise unter 2 Gew.-% liegen. TGA-Untersuchungen in einem feuchten Gemisch aus CO₂ und Stickstoff haben gezeigt, dass nach 20 Minuten, einer typischen Expositionszeit für das Adsorptionsmittel in einem Bubbling-Bed-Verfahren, die Feuchtaufnahme bei 50 und 60 °C für aus FG hergestelltes Silica-PEI 4,2 bzw. 2,2 Gew.-% beträgt, im Vergleich zu 11,6 bzw. 12,7 Gew.-% CO₂-Aufnahme. Entsprechende APEI-Proben adsorbieren bei 60 °C weniger als 2 Gew.-% Feuchtigkeit und bei 50 °C ca. 1 Gew.-% Feuchtigkeit. Somit ist bei APEI die Co-Adsorption von Feuchtigkeit im Vergleich zu normalem PEI ungefähr halbiert, mit einem maximalen Beitrag von 0,5 MJ pro Tonne CO₂ zur Regenerationsenergie.

1.4 WP4 Tests im Pilotmaßstab (Uni. Nottingham)

WP4 umfasste die Herstellung von 5 kg und 100 kg Silica-PEI/APEI, wobei die 5 kg-Proben für Langzeitstabilitätstests und die 100 kg-Probe für einen Dauertest in der SALT-Pilotanlage am Korea Institute of Energy Research (KIER) verwendet wurden.

1.4.1 Eigenschaften der 5 kg und 100 kg Chargen von Silica-APEI Adsorbentien

Die Eigenschaften der hergestellten 5kg und 100 kg-Silica-APEI-Proben wurden mit den vergleichbaren Proben aus dem Laborscreening verglichen. Es wurde eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Proben im Labormaßstab und den 5 kg-Proben festgestellt. Geringfügige Unterschiede in den gemessenen CO₂-Adsorptionskapazitäten konnten auf die leicht unterschiedlichen erzielten APEI-Beladungen (48 vs. 47 Gew.-%) zurückgeführt werden. Bei der 100-kg-Probe von Silica-APEI, die im Pilotversuch verwendet wurde, gab es nur geringe Unterschiede bei der CO₂-Aufnahme von 1 g zu 100 kg. Die CO₂-Aufnahme bei 50 °C von 9,9 Gew.-% für die 100-kg-Probe war identisch mit der von 9,8 Gew.-% für die 1-g-Probe.

1.4.2 Pilottest im 100 kg Maßstab

Für den Pilottest am Korea Institute of Energy Research (KIER) wurden 100 kg Silica-APEI hergestellt. Das Pilotmuster I wurde unter Berücksichtigung der gemessenen Laborergebnisse, sowie der kommerziellen Skalierbarkeit auf Silica-Typ PQ3 geträgert.

Der Test im Pilotmaßstab lief über einen Zeitraum von 245 Stunden. Es wurde eine Reihe von Versuchsbedingungen getestet, darunter der Betrieb des Adsorbers bei 50 und 60 °C und des Desorbers bei 95 °C in Stickstoff, um den Vakuumbetrieb zu simulieren, 110-115°C in 15% CO₂ mit

Wasserdampf (Rest Stickstoff) und 115-120 °C in 90-95% CO₂. Die Konfiguration der Pilotanlage und ihr allgemeiner Betrieb sind die gleichen, wie sie von Kim et al. für einen früheren Test mit normaler Silica-PEI beschrieben wurden (Chemical Engineering J., 407 (2022): 127209).

Die Gas-Feststoff-Kontaktzeiten im Adsorber wurden zwischen ca. 9 auf 20 s variiert, indem die Gasgeschwindigkeit von 6 auf 3 cm/s abgesenkt wurde. Die Gasumlaufgeschwindigkeit wurde konstant gehalten. Die Leistung des Adsorptionsmittels wurde anhand der CO₂-Abscheideeffizienz und der dynamischen Sorptionskapazität bewertet, die wie folgt definiert sind:

$$CO_2 \text{ Abscheideeffizienz (\%)} = 1 - \frac{CO_2 \text{ Molstrom am Auslass des Sorptionsreaktors } \left(\frac{kmol}{h}\right)}{CO_2 \text{ Molstrom am Einlass des Sorptionsreaktors } \left(\frac{kmol}{h}\right)} \times 100$$

$$\text{dynamischen Sorptionskapazität (Gew. \%)} = \frac{\text{abgeschiedener } CO_2 \text{ Massenstrom am Sorptionsreaktors } \left(\frac{kg}{h}\right)}{\text{Feststoffumlauf } \left(\frac{kg}{h}\right)} \times 100$$

Ziel des Pilotversuch war es möglichst hohe CO₂-Abscheidungsraten (> 90 %) zu erreichen und den Zusammenhang zwischen Arbeitskapazität und CO₂-Abscheidungseffizienz zu bestimmen.

In Abb. 8 stellt die Ergebnisse bei Variation des Gasgeschwindigkeit im Adsorber und der Desorption in Stickstoff bei 95 °C (a), sowie in 15 %CO₂/85 % Stickstoff bei 110 °C (b). Bei Gasgeschwindigkeiten unter 4,5 cm/s zeigte das Silica-APEI-Adsorptionsmittel eine hohe CO₂-Abscheideeffizienz von über 90%. Bei der Desorption in Stickstoff bei 95 °C wurde eine CO₂-Abscheideeffizienz von 90% mit einer dynamischen Sorptionskapazität von 5,1% erreicht. In ähnlicher Weise wurde bei einer Desorptionstemperatur von 110 °C und einer CO₂-Konzentration von 15% eine hohe CO₂-Abscheideeffizienz von 94% bei einer dynamischen Sorptionskapazität von 3,3 Gew.-% erzielt.

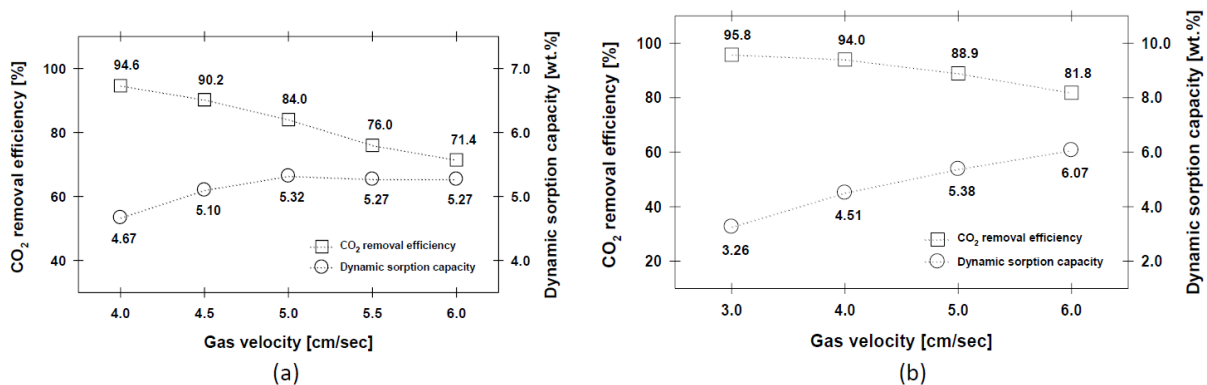


Abb. 6: Einfluss der Gasgeschwindigkeit im Adsorber auf die CO₂-Abscheideeffizienz und die dynamische Sorptionskapazität (Betrieb des Desorbers bei (a) 95 °C in Stickstoff und (b) 110 °C in 15%CO₂/85% Stickstoff)

Bei niedrigster Gasgeschwindigkeit von 3.0 m/s und zwei unterschiedlichen Temperaturen im Adsorber von 50 und 60 °C wurde der Einfluss der CO₂-Konzentration, sowie der Temperatur im Desorber untersucht. Im Desorber wurde unter den schwierigen Bedingungen einer hohen CO₂-Konzentration (95 Vol.-% CO₂) eine Abnahme der dynamischen Sorptionskapazität beobachtet (Abb. 9, (a) und (b)). Bei konstanter CO₂-Eingangskonzentration von 15 Vol.-% im Desorber und einer Adsorptionstemperatur von 60 °C, konnte durch Erhöhung der Temperatur des Desorptionsreaktors von 110 °C auf 115 °C die CO₂-Abscheideeffizienz von 93,2 auf 95,6 %

gesteigert werden, während die dynamischen Adsorptionskapazitäten mit 3,18 und 3,15 Gew.-% konstant blieb.

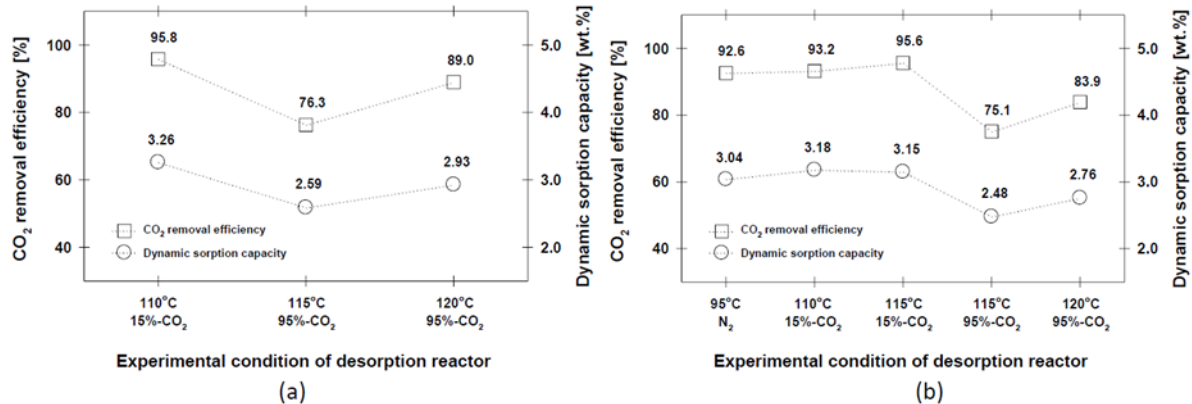


Abb. 7: Auswirkungen verschiedener Desorptionsbedingungen auf die CO₂-Abscheideeffizienz und die dynamische Sorptionskapazität bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen von (a) 50 °C und (b) 60 °C und der niedrigsten Gasgeschwindigkeit von 3.0 m/s.

Die Messergebnisse verdeutlichen, dass noch beträchtlicher Spielraum besteht, die dynamischen Sorptionskapazitäten durch die Erhöhung der Desorptionstemperaturen zu verbessern, ohne dabei die Stabilität zu beeinträchtigen. Die Laboranalysen der während des Laufs am Desorber Auslass entnommenen Proben bestätigten, dass erhebliche Mengen CO₂ auf den Proben verblieben. Dynamische Sorptionskapazitäten von über 6 Gew.-% sind daher durchaus im Rahmen des technisch Möglichen, wodurch Regenerationsenergie unter 2,5 GJ/Tonne CO₂ erzielt werden könnten.

Abschließend ist festzuhalten, dass das Adsorbens während des Tests nur geringfügigen Abbauerscheinungen mit vernachlässigbaren Unterschieden von nur 2% in der CO₂-Absorptionskapazität zwischen dem Anfang und dem Ende des kontinuierlichen Tests unterlag.

1.5 WP5 Regenerationsstrategien für Silica-PEIs (University of Bologna und The Centre for Research and Technology-Hellas)

Es konnte gezeigt werden, dass Pyrolyse verwendet werden kann, um aus verbrauchtem Silica-PEI-Adsorptionsmittel Chemikalien zu gewinnen und das eingesetzte Silica zu recyceln. Pyrazine, eine wertvolle Klasse von Verbindungen, konnten im Labormaßstab mit hoher Ausbeute gewonnen werden. Die zurückgewonnenen Kieselsäuren können mit sehr geringem Leistungsverlust wiederverwendet werden. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse des WP5 kann dem „Final report“ des Gesamtprojekts entnommen werden.

1.6 WP6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und Detail Planung einer Versuchsanlage (Ulster University)

Die durchgeführte Simulation einer Referenzanlage lieferte zufriedenstellende Ergebnisse mit Unterschieden von maximal 7 % zu den von CEMEX zur Verfügung gestellten Daten einer realen Anlage. Die techno-ökonomische Studie hat die potenziellen Vorteile von SALT in Form von niedrigeren Betriebskosten im Vergleich zu fortschrittlichen Aminsysteemen aufgezeigt. Unter der Annahme, dass ca. 50% der für den Regenerator benötigten Wärme aus Abwärme des Zementwerks bereitgestellt werden kann, ergab die durchgeführte techno-ökonomische Analyse CO₂-Abscheidungskosten nahe an den ursprünglich angestrebten 45 € pro Tonne CO₂. Eine

detaillierte Darstellung der Ergebnisse des WP6 kann dem „Final report“ des Gesamtprojekts entnommen werden.

1.7 WP7 Nachhaltigkeitsbetrachtung via Lebenszyklusanalyse (LCA) und Projekt Risiko Analyse (Ulster University)

Die durchgeführte Umweltrisikobewertung ergab, dass SALT mit Silica-APEI geringere Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit, Ökosysteme und Ressourcen hat als konventionelle Aminwäschen. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse des WP7 kann dem „Final report“ des Gesamtprojekts entnommen werden.

2. Patente und Veröffentlichungen

Patent applications

1. Application No. EP22207176.3 Process for preparing compositions containing alkoxyated polyalkyleneimines, said compositions and their uses. Filed 14 November 2022. Proceeded to secondary filing, application no. PCT/EP2023/08671.

2. Application No. 22215665.5 Sorbents for carbon dioxide capture. Filed 21 December 2022. Proceeded to secondary filing, application no. PCT/EP 2023/086718.

Veröffentlichungen aus den Arbeitspaketen 1 bis 4 sind geplant, aufgrund der Patenteinreichungen, bisher nicht durchgeführt.

Die vollständige Liste aller weiteren Publikationen kann dem „Final report“ des Gesamtprojekts entnommen werden.

3. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die durchgeführten Arbeiten zeigten die potenzielle Wettbewerbsfähigkeit der SALT als post-combustion capture Technologie im speziellen in Zementwerken. Darauf aufbauen rechtfertigen die Ergebnisse die Investition in eine SALT-Demonstrationsanlage, um die Technologie unter industriellen Bedingungen im Demonstrationsmaßstab zu testen und mit anderen CCS-Technologien zu vergleichen. Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten der SALT für BASF als den führenden Hersteller von Polyethylenimin bleiben damit weiterhin auf lange Frist bestehen.

Eine kurzfristige Kommerzialisierung der Produktion von Silica-APEI und APEI könnte sich durch die potenzielle Anwendung in der direkten Luftabscheidung (DAC) ergeben. Potenzielle Anwender haben ihr Interesse zur Prüfung der Aktivmaterialien angekündigt und Gespräche dazu mit BASF aufgenommen.