Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

ZUSE-GEMEINSCHAFT FORSCHUNG, DIE ANKOMMT.

SIG Sächsische Industrieforschungsgemeinschaft e.V.

Ausführlicher Abschlussbericht zum Verbundvorhaben

„PRIDE-ID - Nachweis der Machbarkeit der CO_2-Abtrennung mittels CycloneCC-Technologie (alt) CapsolEoP® (neu) in der Zementindustrie“

Teilvorhaben:

Untersuchung der Alterung der Waschlösung und deren Konsequenzen für die Abscheidung von Kohlendioxid

Akronym:	**Pride ID**
Zuwendungsempfänger:	**Institut für Nichtklassische Chemie e.V.**
Förderkennzeichen:	**03EE5139B**
Laufzeit des Vorhabens:	**01.01.2023 – 31.12.2025**
Berichtszeitraum:	**01.01.2023 – 31.12.2025**

GEFÖRDERT DURCH

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

Leipzig, Juni 2026

Die Verantwortung für den Bericht liegt beim Autor.

Institut für Nichtklassische Chemie e.V.
Permoserstr. 15, 04318 Leipzig
Amtsgericht Leipzig, Registergericht unter VR 2743
Zertifiziert nach DIN ISO 9001

Tel. 0341 235-2405
office@inc-leipzig.de
www.inc-leipzig.de
Ust-IdNr.: DE197050594

Bankverbindung: Commerzbank Leipzig
IBAN: DE26 8604 0000 0203 3660 00
BIC: COBADEFFXXX
Steuernummer FA Leipzig I: 232/140/07797

Ursprüngliche Aufgabenstellung inkl. damaliger Stand der Technik und des Wissens

Für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Verbrennungsabgasen können nach entsprechender Adaption verschiedene Technologien aus der Biogas- und Erdgasaufbereitung eingesetzt werden. Im Rahmen des Vorhabens sollte die Absorption mittels einer aminhaltigen Waschlösung untersucht und deren Anwendbarkeit demonstriert werden. Schwerpunkt der Arbeiten am INC sollte die Beständigkeit der Waschlösung bzw. deren Alterung bei der technischen Anwendung insbesondere die Bildung von hitzestabilen Salzen sein. Zusätzlich sollten der Abgasstrom vor und nach der Wäsche sowie das abgetrennte Kohlendioxid charakterisiert und insbesondere das Verhalten von Verunreinigungen untersucht werden. Da sich die Zusammensetzung der zu trennenden Gase bei Biogas bzw. bei Verbrennungsprozessen nicht nur im Kohlendioxidgehalt sondern insbesondere bei den in geringen Mengen enthaltenen Verunreinigungen stark unterscheiden, können sich die Effektivität der Trennung und die Reinheit des abgeschiedenen Kohlendioxids stark unterscheiden. Beides sind jedoch wesentliche Kriterien für die Bewertung der Technologie und sollten demzufolge detailliert untersucht werden.

Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde in Kooperation mit der HOLCIM (Süddeutschland) GmbH als Koordinator und der Universität Stuttgart, Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik im Zeitraum Januar 2023 bis Dezember 2025 (36 Monate) durchgeführt. Aufgrund zeitlicher Einschränkungen konnte der für die Bereitstellung der Abscheidungstechnologie vorgesehene Subunternehmer Carbon Clean Solutions (CCS) die technischen Tests zur Rückgewinnung von Kohlendioxid aus den Verbrennungsabgasen des Zementwerks in Dotternhausen nicht wie ursprünglich geplant im Jahr 2023 durchführen. Letztendlich wurde mit Capsol ein neuer Vertragspartner als Unterauftragnehmer von HOLCIM in das Vorhaben eingebunden. Dieser nutzt jedoch nicht die Aminwäsche, sondern die Karbonatwäsche für die Abscheidung von Kohlendioxid aus Gasströmen. Da im Jahr 2024 diverse Probleme zur Installation der technischen Versuchsanordnung zu klären waren, erfolgte die Erprobung der Technologie erst im Jahr 2025. Da die Abtrennungstechnologie von Kohlendioxid aus dem Rauchgasstrom des neuen Unterauftragnehmers (Capsol) auf der Karbonatwäsche basiert, wurde das Untersuchungsprogramm des INC erweitert, so dass beide Technologien im Umfeld der Abtrennung von Kohlendioxid aus Verbrennungsabgasen eines Klinkerdrehrohrofen vergleichend eingeordnet werden können. Die Arbeitspakete wurden entsprechend erweitert bzw. angepasst. Im Jahr 2024 lagen die Schwerpunkte der Arbeiten auf der Testung des Verhaltens von Stick- und Schwefeloxiden im Capsol-Prozess und den Nutzungsmöglichkeiten des Kohlendioxids in nachgeschalteten katalytischen Verfahren. In Januar 2025 hat HOLCIM die Projektleitung an die Universität Stuttgart abgegeben und arbeitete in vollem Umfang als assoziierter Partner im Vorhaben weiter. In 2025 erfolgte die Testung der Karbonatwäsche bei Holcim in Dotternhausen. Hier erfolgte eine prozessbegleitende Analytik der Waschlösung, um die Bildung von hitzestabilen Salzen aus Stick- und Schwefeloxiden zu untersuchen. Außerdem wurden die Abgasströme aus der Klinkerproduktion in verschiedenen Betriebszuständen vor und nach der Kohlendioxidentfernung insbesondere bezüglich organischer Inhaltsstoffe untersucht. Die Analyse des Kohlendioxidstroms liefert Informationen, ob die organischen Komponenten bzw. deren Produkte in diesen Gasstrom gelangen, diesen verunreinigen und dort ggf. die Verwendung bzw. Weiterverarbeitung beeinflussen.

Wesentliche Ergebnisse und ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Durch die interdisziplinäre Herangehensweise mit den im Verbund vorhandenen Kenntnisse zu Verbrennungsprozessen, der Gasreinigung und der Zementherstellung konnten die verschiedenen Kompetenzen gebündelt und eine effiziente Bearbeitung des Vorhabens gewährleistet werden.

Das INC hat den Mechanismus der Bindung von Kohlendioxid in den Aminlösungen, die ionisch in Form von Karbonat/Hydrogenkarbonat oder chemisch als Karbamat erfolgen kann, die Bildung von

Alterungsprodukten in den üblichen Aminlösungen Monoethanolamin (MEA), Methyldiethanolamin/Piperazin (MDEA/PIP) und Aminomethylpropanol/Aminoethylpiperazin (AMP/AEP) sowie die Bildung und Wirkung von hitzestabilen Salzen in den verschiedenen Waschlösungen erforscht. Für die Untersuchung der Bindung des Kohlendioxids in den verschiedenen Aminlösungen wurden die Amingemische in Form von 45%igen wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Mengen an Kohlendioxid versetzt und NMR-Spektroskopisch untersucht. Anhand der chemischen Verschiebungen bzw. deren Intensität kann die Art der Bindung des Kohlendioxids am Amin identifiziert werden. Aus der Art der Bindung, chemisch als Karbamat oder ionisch als Karbonat/Hydrogenkarbonat kann die Kinetik der Bindung des Kohlendioxids in der Waschlösung und die Eignung der Amine als Aktivator oder als Kohlendioxidbinder bestimmt werden. Aktivatoren zeichnen sich durch eine wesentlich höhere Bindungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids aus, die Aktivierungsenergie der Reaktion ist jedoch höher. Bei Karbonaten ist die Bindung weniger stark und die Aktivierungsenergie geringer.

Ein wesentliches Problem bei der Aminwäsche stellt die Alterung der Wirkkomponenten dar. Prinzipiell wird zwischen thermischer und oxidativer Alterung unterschieden. Die Alterung ist ein langsamer aber kontinuierlich ablaufender Prozess, der zu einer Verringerung der Waschleistung der Aminlösungen führt. Für die Untersuchung der Alterung der drei o.g. Aminwaschlösungen wurden Laboranordnungen entwickelt, in denen der Alterungsprozess deutlich schneller abläuft als in den technischen Anlagen. Durch den Vergleich der im Labor hergestellten gealterten Aminlösungen mit denen aus technischen Anlagen zur Biomethanerzeugung konnte gezeigt werden, dass das wesentliche Produktspektrum identisch ist und die Laborergebnisse auf den technischen Prozess übertragbar sind.

Anschließend wurde die Bildung von hitzestabilen Salzen bei der Aminwäsche und der Karbonat/Hydrogenkarbonat-Wäsche untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass bei beiden Waschlösungen die im Gasstrom aus Anlagen der Zementindustrie enthaltenen Stickoxide und Schwefeldioxid aufgrund der Basizität der Lösung nahezu vollständig ausgewaschen werden und durch die Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert werden. Aus Stickstoffdioxid werden in den basischen Waschlösungen Nitrit und Nitrat in Verhältnis 1:1 gebildet. Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid werden im Verhältnis 1:1 absorbiert und zu Nitrit umgesetzt. Schwefeldioxid wird zu Sulfit und Sulfat umgesetzt.

Bei der von Mai bis September 2025 bei Holcim in Dotternhausen durchgeführten Testkampagne mit der Karbonat/Hydrogenkarbonat-Wäsche von Capsol im Pilotmaßstab mit Eduktgasen aus der großtechnischen Klinkerproduktion wurde die Waschlösung kontinuierlich beprobt und analysiert. Dabei hat sich gezeigt, dass insbesondere Stickoxide in der Waschlösung absorbiert werden und deren Effektivität mindern. Außerdem wurden Sulfat, Oxalat und Formiat als Anionen der hitzestabilen Salze detektiert. Die Konzentrationen der Anionen steigen kontinuierlich an. Bei der Beprobung des Kohlendioxids wurden als Verunreinigungen unter anderem Acetaldehyd, Benzaldehyd und Benzonitril nachgewiesen. Diese Komponenten müssen vor der Weiterverarbeitung, Transport oder der Verflüssigung entfernt werden.

Das abgetrennte Kohlendioxid kann in Abhängigkeit von seiner Reinheit entweder in der Lebensmittel- oder in der chemischen Industrie eingesetzt werden. In der chemischen Industrie kann es mit Wasserstoff zu Methan (Sabatier-Reaktion), zu Methanol oder zu Ameisensäure umgesetzt werden. Alle diese C_1-Verbindungen sind Basischemikalien und werden in Folgeprozessen zu hochwertigen Chemikalien und Komponenten umgesetzt. Für diese Untersuchungen wurde eine Laboranordnung konzipiert und aufgebaut, in der Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt werden kann. Das Eduktgemisch wurde mit Hilfe von technischen Gasen (Kohlendioxid und Argon) gemischt, im Katalysereaktor bei ca. 250 °C umgesetzt und anschließend mit Hilfe einer online-Gaschromatographie analysiert. Die Tests haben gezeigt, dass die Umsetzung von Kohlendioxid zu Methan möglich ist.

Inhalt des Verbundvorhabens

Die deutsche Zementindustrie zählt mit einem Anteil von 10 % an den deutschen Treibhausgasemissionen (THG) zu den großen Emittenten der energieintensiven Industrien. Die europäische Zementindustrie ist verantwortlich für einen Kohlenstoffdioxid-Ausstoß (CO_2) von 130 Millionen Tonnen pro Jahr. Davon entfallen rund 20 Millionen Tonnen auf die deutsche Zementproduktion.[1] Zement wird aus Kalkstein und Ton hergestellt, welche von Natur aus kohlenstoffhaltige Rohstoffe darstellen. Im Zement-Produktionsprozess wird das CO_2 aus diesen Rohstoffen freigesetzt, was rund 65 % der gesamten THG-Freisetzung im Herstellungsprozess ausmacht. Diese 65 % werden den unvermeidbaren, prozessbedingten Emissionen zugeordnet und können beispielsweise nicht durch die Umstellung auf erneuerbare Energiequellen vermieden werden. Aufgrund der unvermeidbaren, prozessbedingten Emissionen in der Zementherstellung wird der Entwicklung von CO_2-Abscheidetechnologien eine besondere Rolle im Hinblick auf die Reduzierung von CO_2-Emissionen zugeschrieben.

Im Projekt PRIDE-ID erfolgte die technische und wirtschaftliche Erforschung und Validierung der technischen Grundlagen der CapsolEoP®-Technologie (Versuchsanlage) zur CO_2-Abtrennung als „End-of-Pipe“-Lösung mittels Kaliumcarbonat als Waschlösung. Ziel des Projektes PRIDE-ID war die Untersuchung der Technologie in einem realen zementindustriellen Umfeld, d.h. im Bypass, wobei ein Teilstrom des Rauchgasstromes in der Pilotanlage umgesetzt wurde. Zur Testung wurde eine mobile CO_2-Abscheideanlage mit einer Kapazität von ca. 1,5 Tonnen pro Tag im Werk Dotternhausen integriert und über mehrere Monate hinweg getestet.

Die Aufgabe des INC im Teilvorhaben bestand in der Untersuchung der Alterung der Waschlösung durch chemisch-oxidative Prozesse und die Abscheidung von sauren Gasen, was zur Verminderung der Kapazität der Waschlösung führt. Deshalb erfolgte eine prozessbegleitende Analytik der Waschlösung, um die Bildung von hitzestabilen Salzen aus Stick- und Schwefeloxiden zu untersuchen. Außerdem wurden die Abgasströme aus der Zementproduktion in verschiedenen Betriebszuständen vor und nach der Kohlendioxidentfernung insbesondere bezüglich organischer Inhaltsstoffe untersucht. Die Analyse des Kohlendioxidstroms liefert Informationen, ob die organischen Komponenten bzw. deren Produkte in diesen Gasstrom gelangen, diesen verunreinigen und dort ggf. die Verwendung bzw. Weiterverarbeitung beeinflussen.

Arbeitsschwerpunkte des INC

Das Vorhaben wurde anfangs von HOLCIM und ab 2025 von der Universität Stuttgart geleitet. Im Arbeitspaket 1 erfolgte die Koordination und Organisation des Projektes und die Klärung der grundlegenden Fragen durch die Partner. In den regelmäßig ca. vierteljährlich stattfindenden Projekttreffen wurde die wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit abgestimmt und die Trenntechnik anfangs auf der Basis der CCS-Technologie auf die von Capsol adaptiert.

In Arbeitspaket 2 wurden anfangs die Schnittstellen zwischen der Abgasbehandlungsanlage des Zementwerkes von HOLCIM mit der Aminwäsche von CCS diskutiert und definiert. Aufgrund des Wechsels des Unterauftragnehmers mussten die Punkte verworfen und neu definiert werden. Da die Technologie von Capsol auf der Karbonatwäsche beruht und hier im Gegensatz zur Aminwäsche bei der Absorption mit erhöhtem Druck gearbeitet wird und die Waschlösung eine andere Zusammensetzung besitzt, musste eine Anpassung des Messkonzeptes zur Alterung der Waschlösung erfolgen.

[1] Kompetenzzentrum Klimaschutz in Energieintensiven Industrien (KEI) (2020): Auf dem Weg zur klimaneutralen Industrie: Zement, online verfügbar: https://www.klimaschutz-industrie.de/fileadmin/user_upload/KEI_download_pdf/KEI_Factsheet_Zement.pdf; Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie, online verfügbar: https://www.vdz-online.de/fileadmin/wissensportal/publikationen/umweltschutz/Umweltdaten/VDZ-Umweltdaten_Environmental_Data_2020.pdf

Alterungsprozesse von Aminlösungen (CCS-Technologie der Kohlendioxidabtrennung)

Schwerpunkt in Arbeitspaket 3 waren die Untersuchung des Mechanismus der Bindung von Kohlendioxid in den Aminlösungen, die ionisch in Form von Karbonat/Hydrogenkarbonat oder chemisch als Carbamat erfolgen kann, die Bildung von Alterungsprodukten in den üblichen Aminlösungen Monoethanolamin (MEA), Methyldiethanolamin/Piperazin (MDEA/PIP) und Aminomethylpropanol/Aminoethylpiperazin (AMP/AEP) sowie die Bildung und Wirkung von hitzestabilen Salzen in den verschiedenen Waschlösungen.

Für die Untersuchung der Bindung des Kohlendioxids in den verschiedenen Aminlösungen wurden die drei o.g. typischen Amingemische in Form von 45%igen wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Mengen an Kohlendioxid versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand der chemischen Verschiebungen bzw. deren Intensität kann die Art der Bindung des Kohlendioxids am Amin identifiziert werden. In Abbildung 1 sind die ^{13}C-NMR-Spektren für das Gemisch AMP/AEP dargestellt. Aus der Art der Bindung, chemisch als Carbamat oder ionisch als Karbonat/Hydrogenkarbonat kann die Kinetik der Bindung des Kohlendioxids in der Waschlösung und die Eignung der Amine als Aktivator oder als Kohlendioxidbinder bestimmt werden. Aktivatoren zeichnen sich durch eine wesentlich höhere Bindungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids aus, die Aktivierungsenergie der Reaktion ist jedoch höher. Bei Karbonaten ist die Bindung weniger stark und die Aktivierungsenergie geringer. Um eine entsprechend hohe Absorptionsgeschwindigkeit und damit ausreichend hohe Raum-Zeit-Wirkungsgrade bei der Absorption zu erhalten, sind Aktivatoren notwendig, die das Karbonat als Carbamat binden. Bei der Mischung von AMP/AEP wirkt das AEP als Aktivator und bindet das Kohlendioxid als Carbamat.

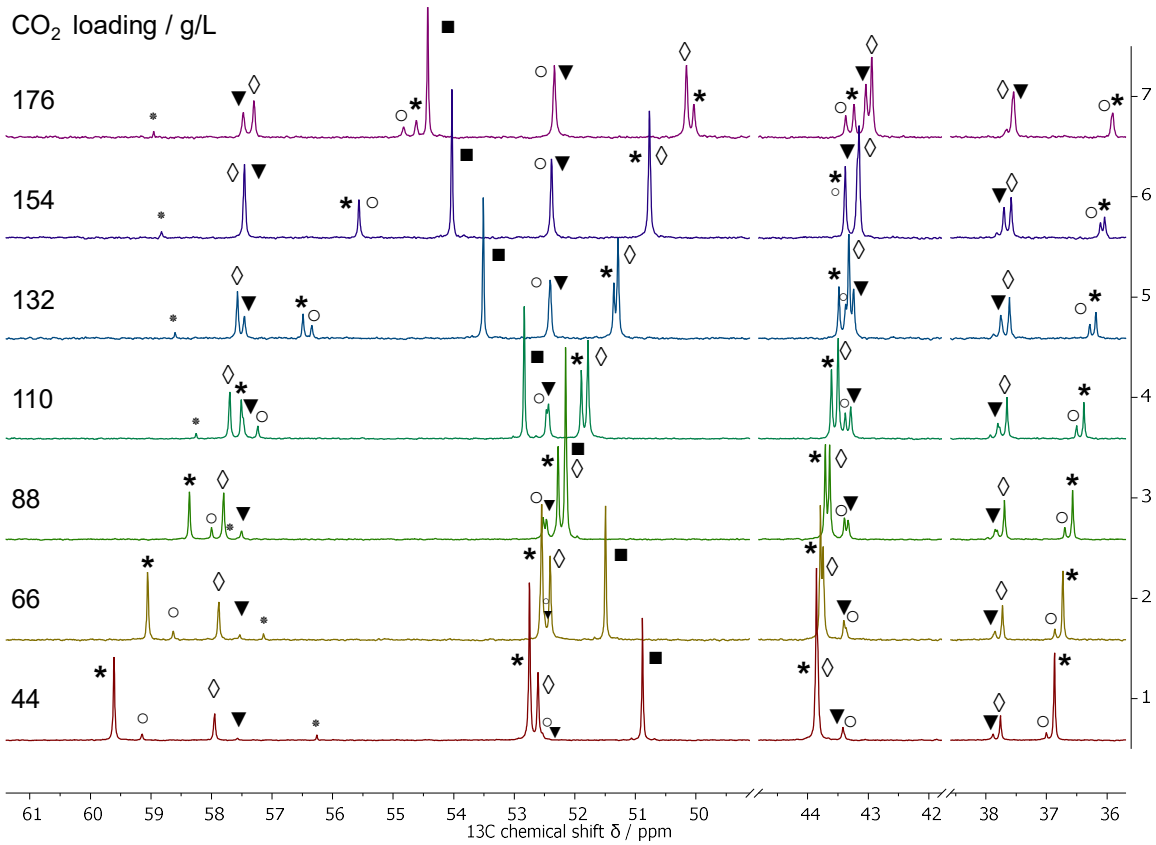
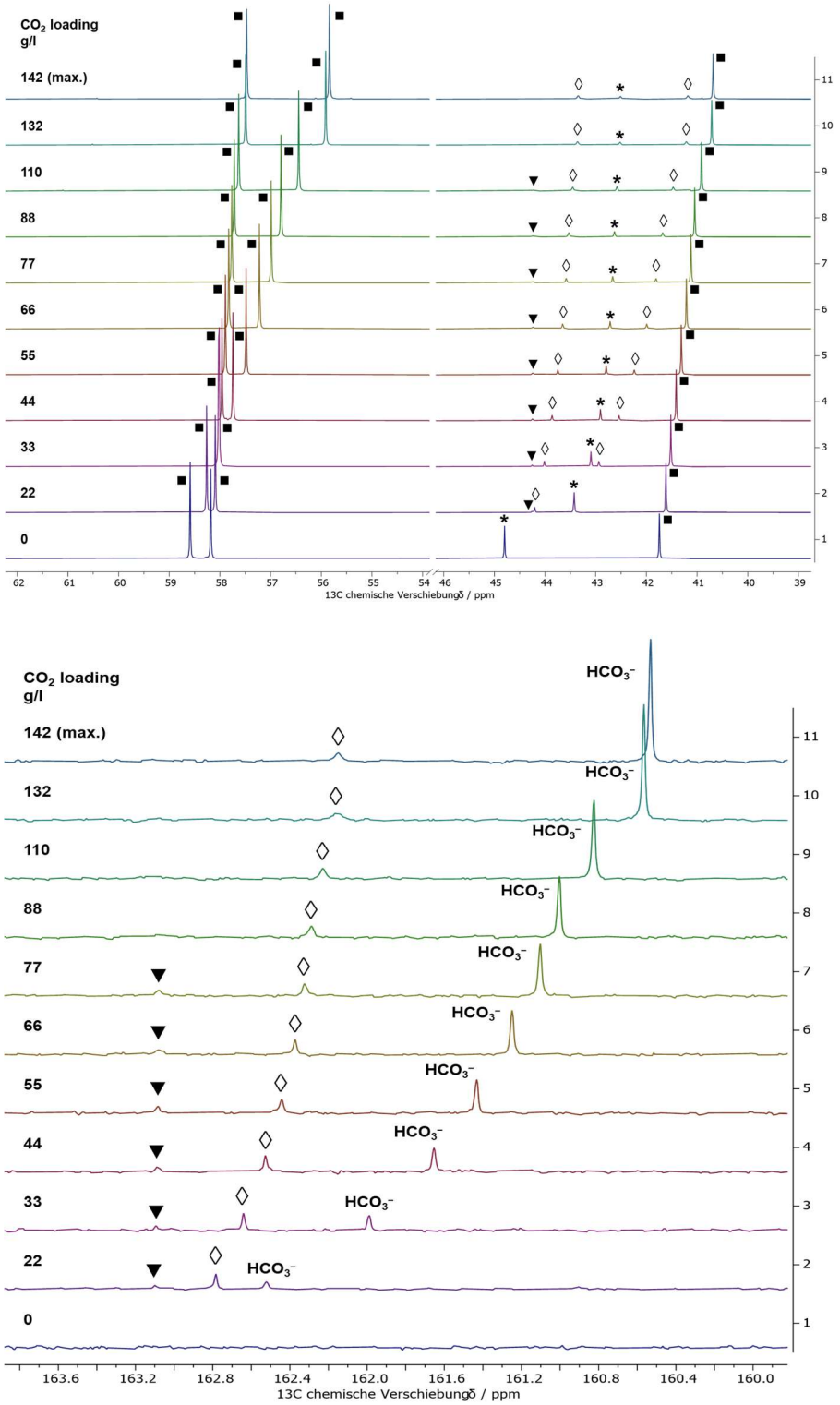


Abb. 1: Aliphatischer Bereich des ^{13}C-NMR-Spektrums des AMP/AEP-Amingemisches (technisches Produkt) mit verschiedenen CO_2-Beladungen in D_2O, gemessen bei Raumtemperatur.

■ AMP/AMP$^+$ * MAMP/MAMP$^+$ ⋆ AEP/AEP$^+$
◊ AEP-1-carbamate ○ AEP-7-carbamate ▼ AEP-1,7-carbamate

Die für das Gemisch von MDEA und Piperazin analog durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass hier Piperazin als Aktivator agiert (vgl. Abbildung 2). Dieses Amin bildet das Carbamat. Mit MDEA geht das Kohlendioxid nur eine ionische Wechselwirkung als Karbonat ein. Das Carbamat wird bei geringen Beladungen bevorzugt gebildet. Mit steigender Kohlendioxidbeladung der Lösung steigt der Anteil des Karbonats, wobei der des Carbamats bei sehr hohen Beladungen wieder sinkt.



■ – MDEA/MDEAH$^+$ §; * – PZ/PZH$^+$/PZH$_2^+$ §; ◊ – PZ-1-carbamat; ▼– PZ-1,4-carbamat

§ Der schnelle Austausch von Protonen verhindert die Unterscheidung zwischen protonierten/deprotonierten und den nicht protonierten, neutralen Spezies mittels NMR-Spektroskopie.

Abb. 2: Aliphatischer (oben) und Carbonylbereich (unten) des ^{13}C-NMR-Spektrums von MDEA/Piperazin (technisches Gemisch) mit verschiedenen CO_2-Beladungen in D_2O, gemessen bei Raumtemperatur.

Ein wesentliches Problem bei der Aminwäsche stellt die Alterung der Wirkkomponenten dar. Prinzipiell wird zwischen thermischer und oxidativer Alterung unterschieden. Die Alterung ist ein langsamer aber kontinuierlich ablaufender Prozess, der zu einer Verringerung der Waschleistung der Aminlösungen führt. Für die Untersuchung der Alterung der drei o.g. Aminwaschlösungen wurden Laboranordnungen entwickelt, in denen der Alterungsprozess deutlich schneller abläuft als in den technischen Anlagen. Durch den Vergleich der im Labor hergestellten gealterten Aminlösungen mit denen aus technischen Anlagen konnte gezeigt werden, dass das wesentliche Produktspektrum identisch ist und die Laborergebnisse auf den technischen Prozess übertragbar sind.

Es wurden auf der Basis der Mikrowellentechnologie zwei Laborsysteme entwickelt, in denen die thermische und die thermisch oxidative Alterung untersucht werden können. In der technischen Anlage hat das Amin nur eine kurze Verweilzeit bei hoher Temperatur in der Regenerationsphase. Um die thermische Alterung zu beschleunigen, wurde die Temperatur im Mikrowellen-erwärmten Teflonautoklav erhöht und im Vergleich zur Kontaktzeit in der Regenerationseinheit eine deutlich längere Reaktionszeit genutzt. Für die oxidative Alterung wurde eine vergleichbare Anordnung verwendet und als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid zugesetzt. Bei Temperaturen über 100 °C zerfällt das Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff. In der technischen Anlage wird der Sauerstoff über die geringe Löslichkeit in der Aminlösung in die Regenerationsanlage eintragen. In der Laboranordnung kann durch die Art der Dosierung eine wesentlich höhere Sauerstoffkonzentration generiert und damit schnellere oxidative Alterung erreicht werden. Die Alterungsprodukte wurden mit Hilfe der am INC zur Verfügung stehenden Analysenmethoden, insbesondere der Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung, und durch Abgleich mit Daten aus der Literatur identifiziert. In Abbildung 3 werden exemplarisch die Alterungsgeschwindigkeiten von Monoethanolamin (MEA) und 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) als Bestandteil technischer Waschlösungen sowie zusätzlich 2-Amino-propanol (MMEA) anhand der Umsätze der Amine verglichen.

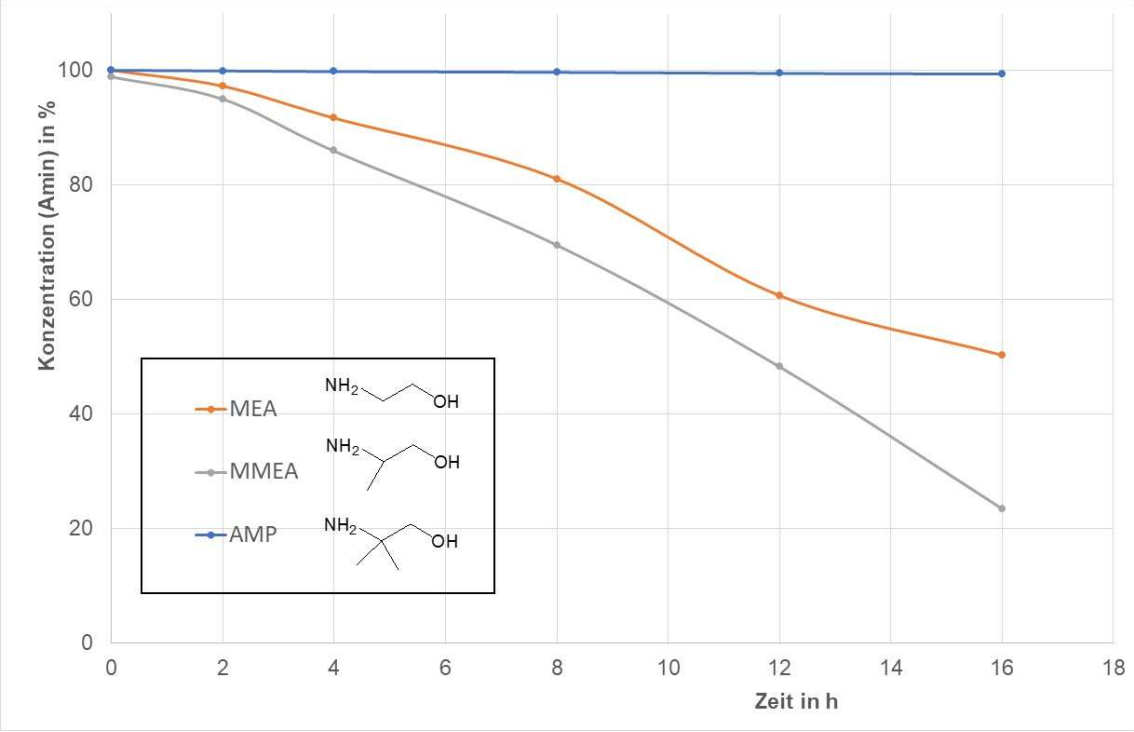


Abb. 3: Vergleich der oxidativ-thermischen Alterung von Monoethanolamin (MEA), 2-Amino-2-methyl-propanol (AMP) sowie 2-Amino-propanol (MMEA) anhand der Konzentration des Amins.

Die Amine unterscheiden sich bei gleichem Grundgerüst (2-Aminoethanol) aufgrund ihrer unterschiedlichen Substitution am Kohlenstoffatom, das die Aminogruppe trägt, deutlich in der

Geschwindigkeit der Alterung. Die Oxidation ist ein radikalischer Kettenprozess, bei dem der Sauerstoff ein Wasserstoffradikal abstrahiert. In Abhängigkeit von der chemischen Struktur bzw. der Mesomeriemöglichkeiten der entstehenden Radikale erfolgt die Abstraktion an den verschiedenen Kohlenstoffatomen. Methylgruppen sind vergleichsweise stabil. Die Abspaltung des Wasserstoffs erfolgt deshalb bevorzugt an den beiden Kohlenstoffatomen, die die OH-Gruppe bzw. die Aminogruppe tragen. Durch die Mesomeriestabilisierung über die Aminogruppe erfolgt bevorzugt der oxidative Angriff am Kohlenstoffatom, das die Aminogruppe trägt. Da bei AMP dieses Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom trägt, ist diese Verbindung stabil. Bei MEA und bei MMEA kann vom Kohlenstoff, das die Aminogruppe trägt, ein Wasserstoffatom abstrahiert werden. Obwohl bei MEA zwei Wasserstoffatome abstrahierbar sind, ist im Vergleich zu MMEA, bei dem nur ein Wasserstoff abspaltbar ist, die Oxidationsgeschwindigkeit (Anstieg der Konzentrations-Zeit-Funktion) geringer. Begründet werden kann das mit der Stabilität der Radikale, die in der Reihenfolge primäre (CH_3-Gruppe), sekundäre (CH_2-Gruppe) und tertiäre (CH-Gruppe) Radikale zunimmt. D.h. tertiäre Radikale, wie im Fall des MMEA werden bevorzugt gebildet, so dass dieses Amin am schnellsten oxidiert wird.
MEA-Lösungen zeigen im technischen Prozess die höchste Alterungsgeschwindigkeit. MDEA/PIP altert ebenfalls vergleichsweise schnell. Beim Amingemisch aus AMP/AEP wurde eine deutlich geringere Alterungsgeschwindigkeit sowohl visuell anhand der Verfärbung der Lösung als auch auf der Basis der chemischen Analyse der Gemische beobachtet. Offensichtlich kann, wie oben diskutiert, durch die Substitution beider Wasserstoffatome mit Methylgruppen und damit einhergehender Erhöhung des sterischen Anspruchs am Kohlenstoffatom, welches die Amingruppe trägt, die chemische und oxidative Beständigkeit des AMP wesentlich erhöht werden. AEP wird thermisch-oxidativ zu Piperazin gespalten. Piperazin wirkt jedoch in analoger Weise als Aktivator im Prozess der Kohlendioxidwäsche.
Um den Mechanismus der Alterungsreaktionen aufzuklären, wurden mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung die Alterungsprodukte identifiziert. In den folgenden Tabellen sind typische Alterungsprodukte für die unterschiedlichen Aminlösungen dargestellt.

Tabelle 1: Alterungsprodukte aus MEA, identifiziert mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung.

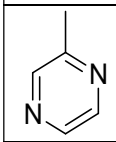
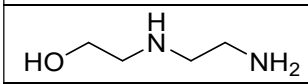
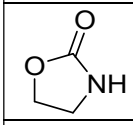
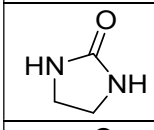
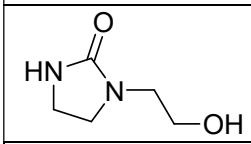
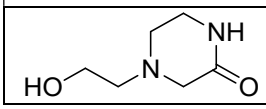
Struktur	Name	Molare Masse
	Methylpyrazin	94
	2-(2-Aminoethyl)aminoethanol	104
	Oxazolidin-2-on (OZD)	87
	Imidazolidinon	86
	N-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on (HEIA)	130
	N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-3-on (HEPO)	144

Tabelle 2: Alterungsprodukte aus MDEA/PIP, identifiziert mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung.

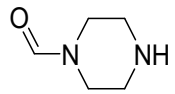
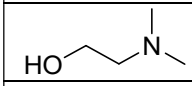
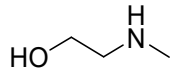
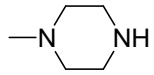
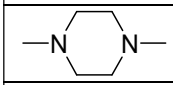
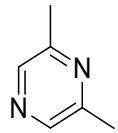
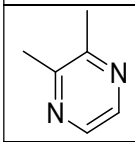
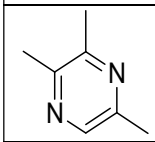
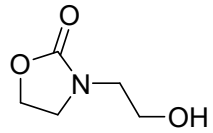
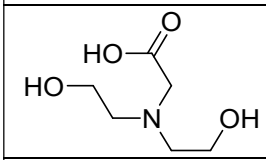
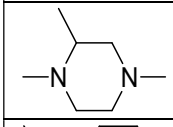
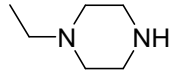
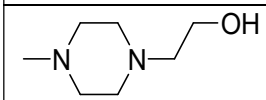
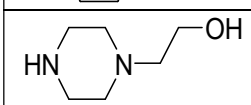
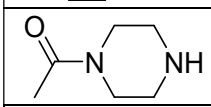
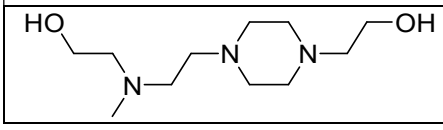
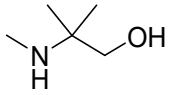
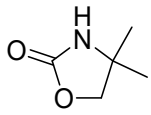
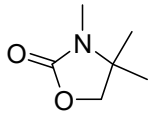
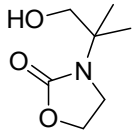
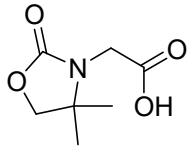
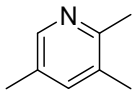
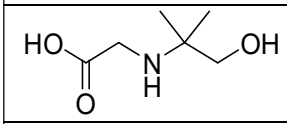
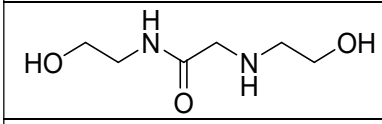
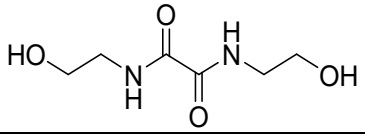
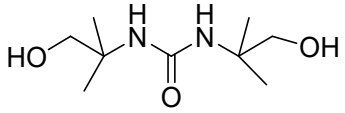
Struktur	Name	Molare Masse
	N-Formylpiperazin (FPZ)	114
	N,N‘-(Dimethyl)ethanolamin (DMAE)	89
	N-Methylethanolamin (MAE)	75
	Methylpiperazin (MPZ)	100
	Dimethylpiperazin (DMP)	114
	2,6-Dimethylpyrazin	108
	2,3-Dimethylpyrazin	108
	2,3,5-Trimethylpyrazin	122
	N-(Hydroxyethyl)oxazolidin-2-on (HEOD)	131
	N-(Carboxymethyl)diethanolamin (Bicin)	163
	1,2,4-Trimethylpiperazin	128
	N-Ethylpiperazin (EPZ)	114
	N-(2-Hydroxyethyl)-N‘-methylpiperazin (HMP)	144
	2-(Hydroxyethyl)piperazin (HEP)	130
	Acetylpiperazin	128
	N-[2-2-hydroxyethylmethylamino)ethyl]-N’-(2-hydroxyethyl)piperazine (HEMAEHEP)	231

Tabelle 3: Alterungsprodukte aus AMP/AEP, identifiziert mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung.

Struktur	Name	Molare Masse
	N,2,2-Trimethylethanolamin	103
	4,4-Dimethyloxazolidin-2-on	115
	N,4,4-Trimethyloxazolidin-2-on	129
	3-(1-Hydroxy-2-methylpropan-2-yl)-oxazolidin-2-on	159
	2-(4,4-Dimethyl-2-oxoimidazolidin-1-yl)-essigsäure	173
	2,3,5-Trimethylpyridin	121
	2-(1-Hydroxy-2-methylpropan-2-yl-amino)essigsäure	147
	N-(2-Hydroxyethyl)-2-(2-hydroxyethylamino)-acetamid (HEHEAA)	162
	N,N‘-Bis(2-hydroxyethyl)oxalamid (BHEOX)	176
	1,3-Bis-(2-hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl)harnstoff	204

Alterungsprozesse bei der Karbonat-Hydrogenkarbonat-Wäsche – Tests im Laborwäscher

Bei der Karbonat-Hydrogenkarbonat-Wäsche wird das Kohlendioxid als Hydrogenkarbonat bzw. physikalisch gebunden. Das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxid in der Gasphase und Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat in der Flüssigphase hängt vom Partialdruck des Kohlendioxids in der Gasphase und der Temperatur ab.

Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat, in denen der Kohlenstoff in der höchsten Oxidationsstufe vorliegt, unterliegt keinem oxidativen bzw. thermischen Alterungsprozess. Die Alterung der Waschlösung bei der Karbonat/Hydrogenkarbonat-Wäsche ist auf die Bildung von hitzestabilen Salzen (HSS) durch die Absorption von Stickstoff- und Schwefeloxiden und anderen (sauren) Inhaltsstoffen des zu behandelnden Abgases zurückzuführen. Schwefeldioxid wird in basischen wässrigen Lösungen als Sulfit gebunden, das in Anwesenheit von Sauerstoff zu Sulfat oxidiert wird. Bei Stickoxiden ist der chemische Lösungsprozess mit einer Änderung der Oxidationszahl (OZ) verbunden. Stickstoffdioxid, in dem der Stickstoff die Oxidationszahl 4 besitzt, löst sich in Natriumkarbonat unter Bildung von Nitrit (OZ 3) und Nitrat (OZ 5) im

Molverhältnis 1:1. Stickstoffmonoxid (OZ 2) kann mit Stickstoffdioxid (OZ 4) (1:1) unter Bildung von zwei Nitritionen (OZ 3) gelöst werden.
In einem Laborwäscher wurden die Prozesse anhand einer Natriumkarbonatlösung unter Normaldruck untersucht, indem diese mit einem Modellgas kontaktiert wurde. Das Modellgas besteht aus Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff (Luft) sowie definierten Mengen an Schwefeldioxid bzw. Stickstoffdioxid. Durch den Vergleich der Gaszusammensetzung (Schwefel- bzw. Stickoxide) vor und nach dem Wäscher konnte der Prozess bilanziert werden. Außerdem wurde die Waschlösung auf Sulfit und Sulfat bzw. Nitrit und Nitrat untersucht.
Beim im Folgenden exemplarisch beschriebenen Versuch wurde Stickstoffdioxid eingesetzt. Hier sollte der Teilprozess der Absorption von NO_2 (pur) untersucht werden. Dabei werden parallel Nitrit und Nitrat gebildet. Im Abgas des Klinkerdrehrohrofens liegen in Abhängigkeit von der Temperatur und des Sauerstoffangebots Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid nebeneinander vor. Bei höheren Temperaturen ist das Gleichgewicht auf die Seite von NO verschoben.
Die Ergebnisse zur Absorption von Stickstoffdioxid (Abbildung 4) zeigen, dass bei den vorliegenden Kontaktzeiten und Temperaturen das Stickstoffdioxid nahezu vollständig in Form von Nitrit und Nitrat absorbiert wird. Die Differenz zwischen der Summe der beiden Anionen und der gesamten absorbierten Gasmenge ist gering und entspricht dem Teil der Stickoxide, die physikalisch gelöst sind. Am Wäscherausgang wurde kein Stickoxid gemessen (Wert unter der Nachweisgrenze). Im Verbrennungsgas enthaltene Stickoxide (vorzugsweise Stickstoffdioxid) werden bei der Abtrennung von Kohlendioxid nahezu vollständig absorbiert. Da die Anionen in der wässrigen Phase verbleiben, werden durch diese die Kationen (Natrium bzw. Kalium) der Wirkkomponente gebunden, was zu einer kontinuierlichen Verringerung der Abscheideleistung führt.

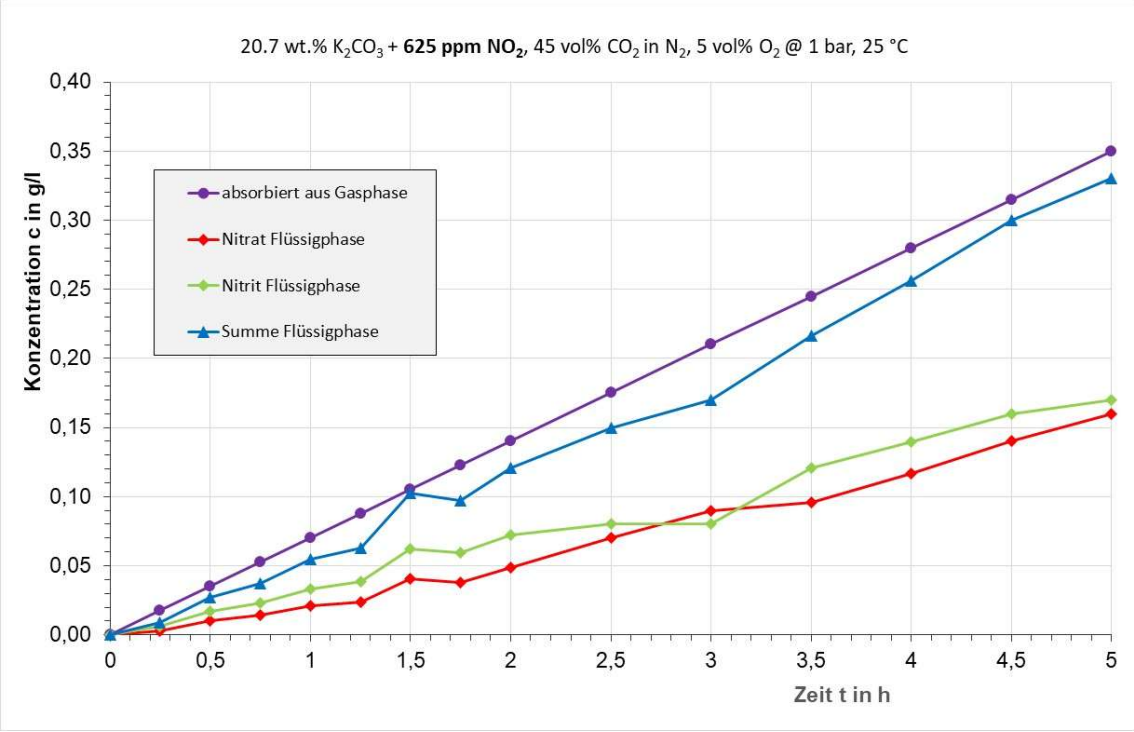


Abb. 4: Bilanz der Absorption von Stickstoffdioxid in einer Natriumkarbonatlösung bei Raumtemperatur in einem Laborwäscher.

Die analogen Tests mit Schwefeldioxid, das auch im Abgas von Verbrennungsanlagen enthalten ist, haben gezeigt, dass in der Flüssigphase Sulfit vorliegt, das durch gelösten Sauerstoff zum Sulfat oxidiert wird (Abbildung 5).

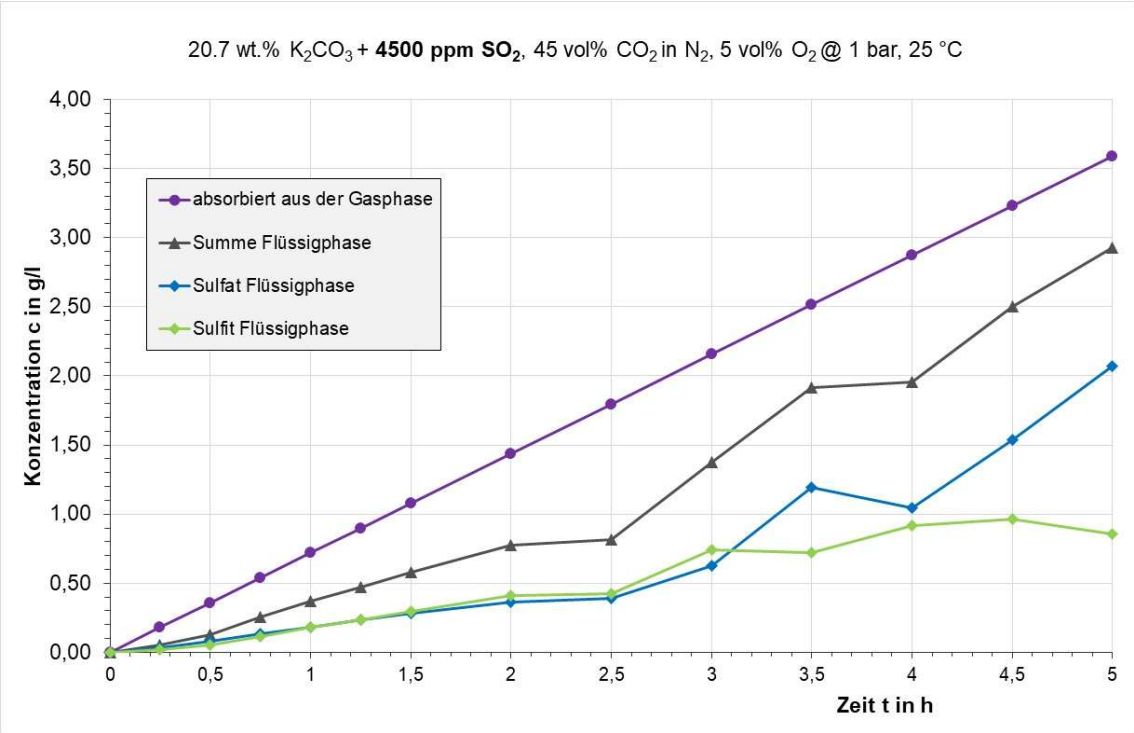


Abb. 5: Bilanz der Absorption von Schwefeldioxid in einer Natriumkarbonatlösung bei Raumtemperatur.

Die Messungen zum Schwefeldioxid in der Gasphase am Reaktoreingang und -ausgang haben gezeigt, dass eine vollständige Absorption erfolgt. Die Differenz zwischen der absorbierten Schwefeldioxidmenge und der in ionischer Form vorliegenden Spezies zeigt, dass ein Teil des Schwefeldioxids gelöst vorliegt und demzufolge ionenchromatographisch nicht erfasst wird. Auch diese Anionen treten mit den Kaliumionen in Wechselwirkung, so dass diese nicht mehr für das Karbonat/Hydrogenkarbonat-Gleichgewicht zur Verfügung stehen und die Kapazität der Waschlösung nachlässt. Unter den alkalischen Bedingungen wird in der Lösung das primär gebildete Sulfit zum Sulfat oxidiert. Eine Oxidation von Nitrit zu Nitrat findet nicht statt. Nur im Sauren (pH < 3), wo die salpetrige Säure undissoziiert vorliegt, wird diese zu Salpetersäure oxidiert.
Sowohl Sulfit und Sulfat als auch Nitrit und Nitrat verbleiben bei der Regeneration in der Waschlösung. Durch die Absorption von Schwefel- und Stickstoffoxiden werden hitzestabile Salze gebildet, die die Effektivität des chemisorptiven Prozesses verringern. Die physisorptive Absorption von Kohlendioxid aufgrund der Druckdifferenz zwischen Absorption und Desorption wird durch die Bildung der hitzestabilen Salze nicht beeinflusst.

Prozessbegleitende Analytik bei der technischen Erprobung der Abtrennung von Kohlendioxid aus dem vorgereinigten Abgasstrom der Zementproduktion

In Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens wurde von Capsol (Capsol Technologies ASA, Eureka Building, Drammensveien 126, 0277 Oslo, Norwegen) eine Demoanlage (CapsolGo) der CapsolEoP-Technologie zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einem Abgasstrom des Klinkerdrehrohrofens von Mai bis September 2025 betrieben. In dieser Zeit wurden Proben vom Kondensat und von der Kreislauflösung entnommen und vom INC analysiert. Am 09.07.2025 und 10.07.2025 wurde eine vor-Ort-Messkampagne durchgeführt, bei der unter zwei verschiedenen Betriebszuständen (Direkt- und Verbundbetrieb) des Klinkerdrehrohrofens Messungen an verschiedenen Gasströmen durchgeführt wurden.

CapsolGo-Anlage zur Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Abgasstrom des Zementwerkes

Aufbau der Anlage

Die Anlage zur Abtrennung von Kohlendioxid wurde von Capsol unter verschiedenen Betriebszuständen gefahren. Das Kohlendioxid wird dabei bei Drücken von 4 bis 10 bar in einer heißen Kaliumkarbonatlösung (HPC) absorbiert. Die Lösung wird im Kreislauf geführt, wobei in der Regenerationsstufe das Kohlendioxid durch Variation von Druck und Temperatur desorbiert wird.

Abbildung 6 zeigt ein Foto der Testanlage. In Abbildung 7 ist das Anlagenschema inkl. der Messpunkte dargestellt.

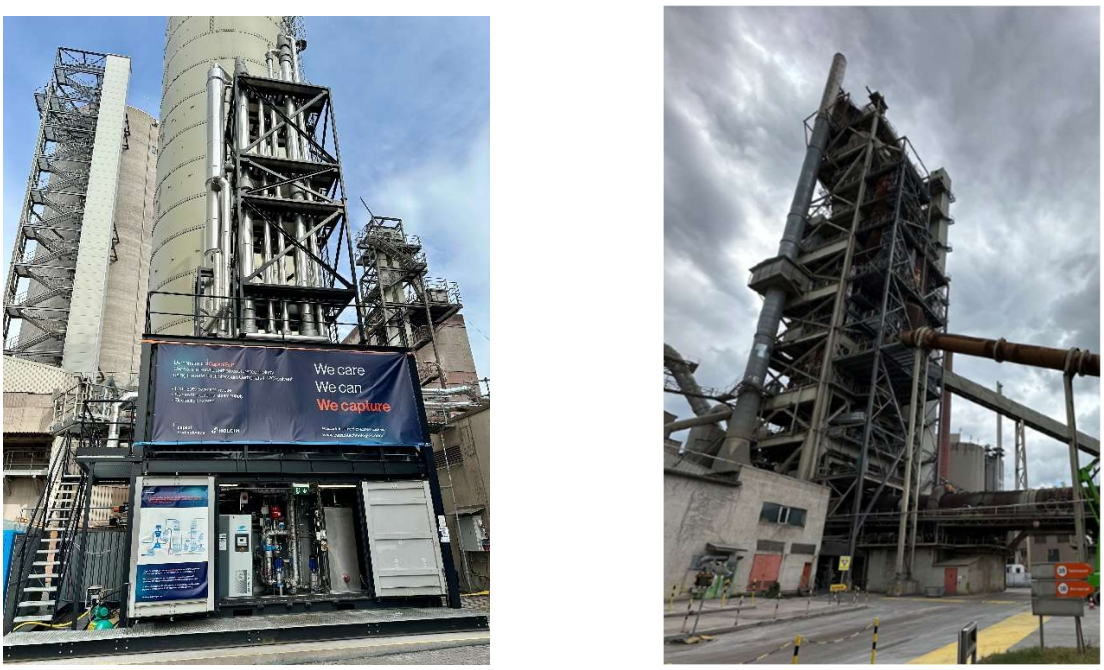


Abb. 6: Foto der CapsolGo-Testanlage zur Entfernung von Kohlendioxid (links) und Anlage von HOLCIM (rechts)

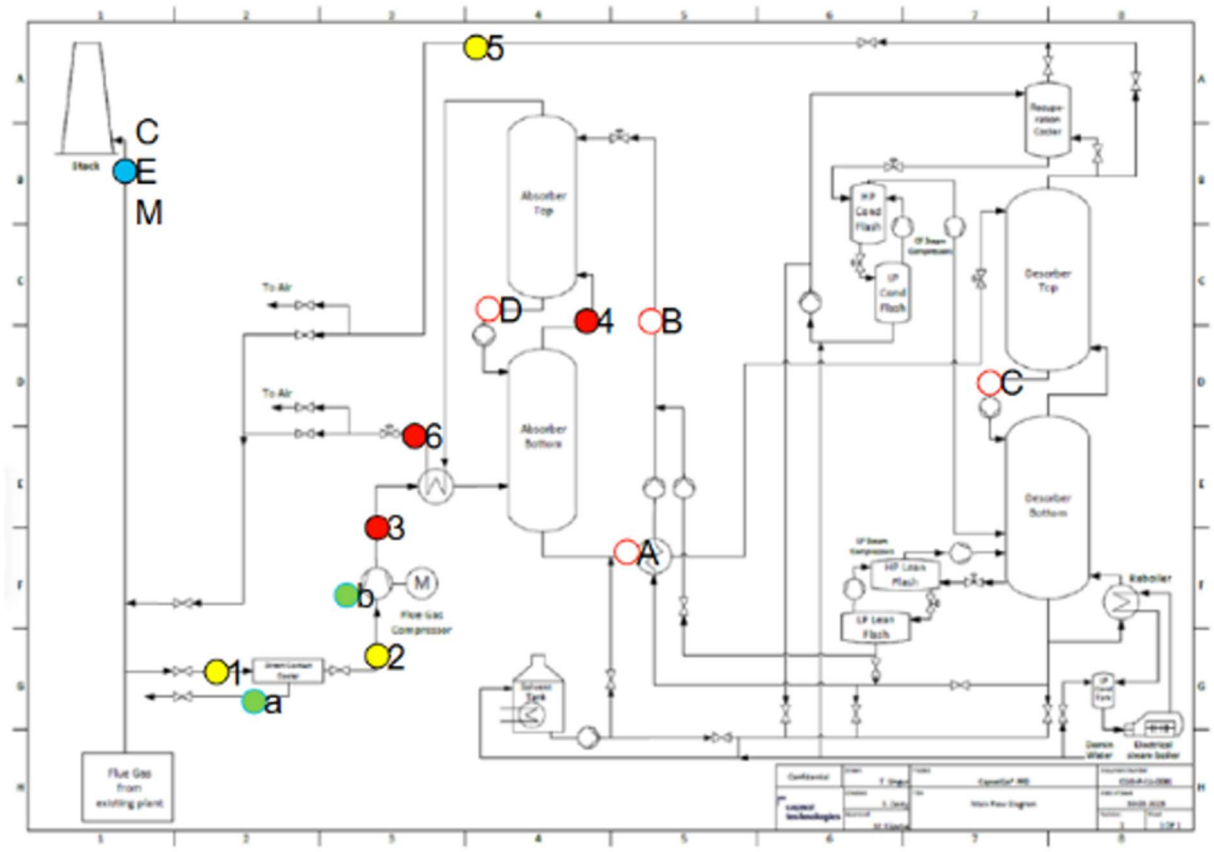


Abb. 7: Schema der CapsolGo-Anlage zur Entfernung von Kohlendioxid inkl. der Probenahmestellen

Messpunkte

In Tabelle 4 sind die Messpunkte und die Art der Beprobung zusammengestellt. In den Kondensatproben a und b wurde nach Abgasinhaltsstoffen gesucht, die mit auskondensiert werden. In den PN-Proben aus dem CO_2-Absorptionskreislauf sollten Alterungsprodukte nachgewiesen werden.

Tabelle 4: Probenahmepunkte an der CapsolGo-Anlage

Name	Bezeichnung	Art	Bemerkung
a	Kondensat	flüssig	wöchentlich, Organik, NO_x, SO_x, NH_3, Anorganik
b*	Kondensat	flüssig	wöchentlich, Organik, NO_x, SO_x, NH_3, Anorganik
A oder B	Kreislauflösung	flüssig	wöchentlich, Organik, NO_x, SO_x, NH_3, Anorganik
PN 1	Zustrom	gasförmig	Messkampagne, Gase, Organik, HCN, NH_3
PN 5	CO_2	gasförmig	Messkampagne, Gase, Organik, HCN
PN 5	Kondensat#	flüssig	Messkampagne, Organik (Geruch ?)
PN 6	Abgas	gasförmig	Messkampagne, Gase, Organik, HCN

* Probenahme innerhalb Messanordnung Uni Stuttgart

In den Gasproben sollte der Verbleib der im Gasstrom nach der Kondensation (am Anlageneingang) enthaltenen Schadstoffe untersucht werden. Durch die Probenahme an Punkt 5 sollen Verunreinigungen im Produkt, dem Kohlendioxid, identifiziert werden, die ggf. die Weiterverwendung limitieren.

Zusammenfassung

Während des Testbetriebes der CapsolGo-Demoanlage zur Entfernung von Kohlendioxid aus einem Abgasstrom des Klinkerdrehrohrofens von HOLCIM wurden kontinuierlich Proben aus dem Kondensat und der Kreislauflösung entnommen. Mit der Technologie werden deutlich mehr als 90 % des im Abgas enthaltenen Kohlendioxids abgetrennt. Aufgrund der Stickoxide im Abgas und der Basizität der Waschlösung wird in der Waschlösung eine kontinuierlich steigende Nitritkonzentration beobachtet.

Im gewonnenen Kohlendioxid insbesondere im Kondensat sind als Verunreinigung Acetaldehyd, Benzaldehyd und Kohlenwasserstoffe enthalten, die vor der Weiterverarbeitung mit geeigneten Technologien abgetrennt werden müssen.

Verwendung des Kohlendioxids – katalytische Umsetzung mit Wasserstoff

Das abgetrennte Kohlendioxid kann in Abhängigkeit von seiner Reinheit entweder in der Lebensmittel- oder in der chemischen Industrie eingesetzt werden. In der chemischen Industrie kann es mit Wasserstoff zu Methan (Sabatier-Reaktion), zu Methanol oder zu Ameisensäure ungesetzt werden. Alle diese C_1-Verbindungen sind Basischemikalien und werden in Folgeprozessen zu hochwertigen Chemikalien und Komponenten umgesetzt. Für diese Untersuchungen wurde eine Laboranordnung konzipiert und aufgebaut, in der Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt werden kann. Das Eduktgemisch wurde mit Hilfe von technischen Gasen (Kohlendioxid und Argon) gemischt, im Katalysereaktor bei ca. 250 °C umgesetzt und anschließend mit Hilfe einer online-Gaschromatographie analysiert. Die Tests haben gezeigt, dass die Umsetzung von Kohlendioxid zu Methan möglich ist.
Diese Reaktionen sind katalytische Prozesse, wo Verunreinigungen im Ausgangsstoff den Katalysator irreversibel schädigen können, sodass der Prozess zum Erliegen kommt. In Arbeitspaket 5 wurde deshalb exemplarisch der Einfluss von Verunreinigen auf die Sabatier-Reaktion (Herstellung von Methan) untersucht. Als potentielle Verunreinigungen im Kohlendioxid werden Schwefel- und Stickoxide erwartet. Für diese Untersuchungen wurde eine Laboranordnung konzipiert und aufgebaut, in der die Wirkung der Oxide auf kommerziell verfügbare Katalysatoren untersucht werden kann. Das Eduktgemisch wird mit Hilfe von technischen Gasen (Kohlendioxid) und Prüfgasen (z.B. 1 % SO_2 in Stickstoff) gemischt, im Katalysereaktor bei ca. 250 °C umgesetzt und anschließend mit Hilfe einer online-Gaschromatographie analysiert.
Bei den Tests wurde der Katalysator ca. 30 Minuten im stationären Betrieb (konstante Volumenströme, unveränderte Temperaturen in Katalysatorbett und gleicher Umsatz) betrieben und danach Schwefeldioxid zugemischt, so dass im Gasstrom eine Konzentration von 200 ppm erhalten war. Anhand des Umsatzes und der Temperaturänderung im Reaktor wurde die Wirkung der Oxide als Katalysatorgift quantifiziert. Schwefeldioxid desaktiviert Katalysatoren auf der Basis von Eisen/Nickel sehr schnell. Die Desaktivierung durch Stickstoffdioxid verläuft bei gleicher Konzentration deutlich langsamer. Beide Oxide wirken als Katalysatorgift.

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Verwendungsnachweises

Insgesamt waren im Vorhaben für das INC 30 Personenmonate für wissenschaftliches Personal vorgesehen. Aufgrund von Änderungen bezüglich des Unterauftrages vom Projektpartner Holcim (Süddeutschland) GmbH und den sich daraus ergebenden Änderungen der Arbeitsinhalte ergaben sich bei dem Projektpartner terminliche Verschiebung bezüglich der Versuche am Standort Dotternhausen.
Gegenüber der Gesamtkalkulation ergaben sich nur geringfügige Änderungen. Die Ausgaben waren für die Durchführung des Projektes notwendig und angemessen.
Im Vorhaben wurden **Personalkosten (0812)** in Höhe von 136.880,03 € verausgabt.
Sonstige allgemeine Verwaltungskosten / Verbrauchsmaterialien (0838) wurden insgesamt in Höhe von 19.949,20 € beschafft. Diese waren für die Bearbeitung des Vorhabens unabdingbar und wurden sparsam eingesetzt.
Insgesamt wurden **Reisekosten (0846)** für Projektberatungen in Stuttgart und Dotternhausen sowie die Messkampagne in Dotternhausen in Höhe von 3.247,79 € verausgabt.
Nicht benötigte Anteile der Positionen Reisekosten wurden aufgrund mehrerer virtueller Meetings und weniger Terminen bei vor-Ort-Messungen in Höhe von 1.762,21 € und sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben (Verbrauchsmaterial) in Höhe von 40,80 € für Personalkosten genutzt. Für die insgesamt im Vorhaben benötigten 27,8 Personenmonate wurden 1.880,03 € mehr aufgewendet als ursprünglich geplant. Damit ergibt sich ein finanzieller Mehraufwand in Höhe von 77,02 €, der vom INC getragen wird.

Trotz der im Laufe des Vorhabens geänderten Arbeitsinhalte und dem geänderten Zeitplan blieb der finanzielle Gesamtumfang des Vorhabens unverändert. Die Personal- und Sachmittel wurden für die vollumfängliche Abarbeitung der Fragestellungen des Vorhabens benötigt.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten im Vorhaben

Die Arbeiten waren für die Durchführung des Projektes notwendig und angemessen. Insgesamt waren im Vorhaben für das INC 30 Personenmonate für wissenschaftliches Personal vorgesehen. Diese wurden für die Abarbeitung der offenen Fragestellungen benötigt.
Im Projektantrag war geplant, dass Holcim (Süddeutschland) GmbH den Unterauftragnehmer Carbon Clean Solutions (CCS) einbindet, der zur Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Abgas die Aminwäsche einsetzt. Nach ca. 1 Jahr Laufzeit des Vorhabens wurde jedoch aufgrund von terminlichen Schwierigkeiten und anderer Unstimmigkeiten der Unterauftragnehmer gewechselt und zur Abtrennung des Kohlendioxids die Karbonatwäsche von Capsol Technologies eingesetzt. Hierbei wird jedoch Kaliumkarbonatlösung zur Wäsche eingesetzt. Bei dieser Technologie werden auch andere Prozessbedingungen bei der Absorption und Regeneration eingesetzt. Außerdem hat sich Holcim (Süddeutschland) GmbH aus dem Vorhaben im Januar 2025 zurückgezogen. Das Vorhaben wurde unter Leitung der Universität Stuttgart fortgeführt. Der Industriepartner hat jedoch seine Verpflichtungen im Vorhaben erfüllt, so dass die Technologie am Standort Dotternhausen erprobt und die damit verbundene Messkampagne inklusive der Datenauswertung uneingeschränkt erfolgen konnte.
Aufgrund dieser Änderungen wurde der Zeitplan mehrfach geändert. Der Projektinhalt wurde erweitert, so dass ein Vergleich der beiden Verfahren zur Abtrennung des Kohlendioxids erfolgen konnte. Der Finanzumfang wurden nicht geändert.
Aufgrund des geänderten Zeitplanes wurden die Messungen vor Ort in Dotternhausen beim Projektpartner Holcim (Süddeutschland) in 2025 durchgeführt. Die ursprünglich in 2025 geplanten Arbeiten wurden in Absprache mit den Projektpartnern und dem Projektträger vorgezogen.

Voraussichtliche Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse und konkrete Planungen in Sinne des Verwertungsplanes

Durch erfolgreiche Testung der Kohlendioxidabscheidung aus dem vorgereinigten Abgasstrom der Zementindustrie mittels Capsol-Technologie konnte gezeigt werden, dass eine technische Realisierung und damit ein Scale-up in den technischen Maßstab möglich ist. Die Technologie konnte über mehrere Monate kontinuierlich nahezu störungsfrei betrieben werden. Die Teilaufgabe des INC war prozessbegleitende Analytik der Gasphasen (Abgasstrom vor und nach der Behandlung, abgetrenntes Kohlendioxid) und die Charakterisierung der Waschlauge. Durch den Nachweis der adäquaten Prozessskalierung für den Produktionsmaßstab inkl. der Validierung mittels Analytik konnte das Vorhaben erfolgreich umgesetzt und ein entsprechender Prozess entwickelt und etabliert werden. Damit wurden die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Nutzung bzw. Vermarktung der Technologie durch Holcim und CAPSOL geschaffen.
Durch die Forschungs- und Entwicklungsarbeit wurden am INC neue Methoden zur Charakterisierung von Waschlösungen von verschiedenen Technologien der Abtrennung von Kohlendioxid aus Verbrennungsabgasen und Abgasen der Zementindustrie entwickelt und es konnte ein wesentlicher Know-how-Zuwachs generiert werden. Damit wurden die Kernkompetenzen des INC signifikant erweitert und Alleinstellungsmerkmale für die Untersuchung und Beschreibung von Absorptionsprozessen und Gasreinigungsverfahren generiert. Die Position des INC als Kompetenzzentrum für Sorptionsprozesse und Katalysen konnte damit deutlich ausgebaut werden.
Da das INC eine gemeinnützige Industrieforschungseinrichtung ist, kann es sein gewonnenes Know-how insbesondere der klein- und mittelständigen Wirtschaft im Rahmen von Forschungskooperationen und

Aufträgen aus der Industrie zur Verfügung stellen. Damit erfolgt ein direkter Wissens- und Technologietransfer in die Wirtschaft.

Bekanntgewordene Fortschritte bei anderen Stellen

Die Abtrennung von Kohlendioxid aus Verbrennungsabgasen wird zurzeit intensiv von verschiedenen Akteuren entwickelt und getestet. Der in diesem Projekt eingebundene Unterauftragnehmer (CAPSOL) hat die Technologie vor der Testung bei Holcim bereits an Verbrennungsabgasen aus Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen erprobt. Andere Anbieter, z.B. Carbon Clean Solutions Ltd. (England) bzw. Kanadevia Inova GmbH (Schweiz), testen die Technologie parallel im kleintechnischen und technischen Maßstab an verschiedenen Standorten und Verbrennungsverfahren. Die Ergebnisse insbesondere die Details werden jedoch in der Fachliteratur nur bedingt veröffentlicht, so dass ein direkter Vergleich nur begrenzt möglich ist.

Erfolgte bzw. geplante Veröffentlichungen

Die Partner haben sich darüber abgestimmt, dass die im Rahmen des Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse in gemeinsamen Publikationen bzw. in Form von Vorträgen und Präsentationen auf Fachtagungen veröffentlicht werden sollen.