Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages







Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	IUTA - Institut Umwelt, Energie, Technik, Analytik
	Bliersheimerstraße 58-60
	47229 Duisburg
IGF-Vorhaben-Nr.:	21582 N
Bewilligungszeitraum	01.03.2021 - 30.11.2023
Veröffentlicht VDZ-Webseite	https://www.vdz-online.de/wissensportal/forschungs- projekte/optimierung-und-bewertung-von-prozessket- ten-zur-chemischen-co2-verwertung-fuer-die-emissi- onsminderung-in-der-zementindustrie

Forschungsthema:

Optimierung und Bewertung von Prozessketten zur chemischen CO<sub>2</sub>-Verwertung für die Emissionsminderung in der Zementindustrie

# 1 Hintergrund und Ziele des Projektes

Ziel dieses Vorhabens war für weitreichende Investitionen zur Minderung von Emissionen in Thermoprozessanlagen (hier am Beispiel der Zementindustrie) eine techno-ökonomische Entscheidungsbasis für CCU-Prozessketten zu entwickeln, die standortspezifische Faktoren berücksichtigt.

Die Zementherstellung ist ein energieintensiver Prozess, der zu 6-7% der globalen anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen beiträgt. Um Klimaneutralität zu erzielen, besteht Einigkeit über die Notwendigkeit der Abtrennung von CO<sub>2</sub> und dessen Überführung in Langzeitspeicher oder Verwendung in kohlenstoffhaltigen Produkten (bekannt als CCUS). Vor diesem Hintergrund wurde in den vergangenen Jahren intensiv an solchen Technologien geforscht.

Als erfolgsversprechende Abtrennmethoden stellen sich die Oxyfuel- und die Post-Combustion-Technologien heraus. Die CO<sub>2</sub>-Speicherung wurde bereits weltweit in großtechnischen Projekten realisiert. Sie ist jedoch öffentlich umstritten, so dass einige EU-Mitgliedstaaten wie auch Deutschland die Onshore-Speicherung ablehnen. Darüber hinaus fehlt es bisher an der notwendigen Infrastruktur, das CO<sub>2</sub> von der Quelle zur Senke hin zu transportieren. Ergänzend zur Speicherung bietet die Kombination aus CO<sub>2</sub>- und Wasserstoffwirtschaft zudem die Möglichkeit, verwertbare Produkte herzustellen, deren Vermarktung den Abtrennkosten gegenübergestellt werden könnte. Als mögliche Verwertungspfade für den Rohstoff CO<sub>2</sub> bieten sich insbesondere die Herstellung von Methanol oder Methan an, da diese im Vergleich zu spezialisierten Produkten ein größeres Marktvolumen aufweisen und die Aggregate (Elektrolyse, Methanisierung etc.) bereits im kleineren Maßstab kommerziell verfügbar sind.

Aus der Kombination von Abtrennmethoden und Methoden der Verwertung des CO<sub>2</sub> geben sich eine Vielzahl an Optionen, die gesamte Prozesskette zu gestalten. Die Kosten für die Speicherung sind im Wesentlichen abhängig von dem gewählten Transportmedium, der Distanz zum Speicherort und dem Speichermedium selbst. Bei der CO<sub>2</sub>-Verwertung bestimmt die Kombination der verschiedenen Technologien und Pfade die Kosten der gesamten Prozesskette. Synergien zwischen den jeweiligen Anlagenteilen ergeben sich durch Möglichkeiten der Wärmeintegration und der Verwertung von Nebenprodukten.

Die Auswahl sowohl einer geeigneten CO<sub>2</sub> -Abscheidetechnologie sowie einer optimalen CCU-Prozesskette hängt von vielen standort-spezifischen Randbedingungen (wie der Verfügbarkeit von Abwärme, Platz und Energie oder dem Brennstoffmix) ab. Es ergeben sich somit aus der Prozesskette der CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Verwertung zahlreiche Freiheitsgrade, die im Hinblick auf einen jeweiligen Standort abgestimmt werden müssen. Dieses Projekt zielt darauf ab, der Zementindustrie die Entwicklung einer standortspezifischen Strategie zu ermöglichen, um sich der Forderung nach einer drastischen CO<sub>2</sub>-Minderung zu stellen. Dazu wurden verschiedene Verfahrenskonfigurationen zur Abtrennung und Umwandlung des CO<sub>2</sub> in verwertbare kohlenstoffhaltige Produkte auf Basis von Simulationsmodellen technisch, ökonomisch und ökologisch bewertet und verglichen.

# 2 Methodik

Ein erfolgsversprechender methodischer Ansatz ist die Kopplung sich ergänzender Prozesssimulationsmodelle zur Gewinnung belastbarer Kennzahlen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde das im Forschungsinstitut der Zementindustrie bereits vorhandene Simulationsmodell des Klinkerbrennprozesses mit weiteren im IUTA entwickelten Simulationsmodellen von Power-to-X-Verfahrenskonfigurationen auf Prozessebene für diese Aufgabenstellung angepasst, gekoppelt und optimiert. Durch die Untersuchung verschiedener Szenarien, welche sich in der Betriebsweise, den verwendeten Technologien und standortspezifischen Faktoren etc. unterscheiden, konnte somit ein breites Spektrum an möglichen Verwertungsoptionen abgebildet werden.

In diesem Projekt wurden zwei CO<sub>2</sub>-Abscheidungstechnologien, Oxyfuel und Aminwäsche, zwei Elektrolyseverfahren, alkalische Elektrolyse und Hochtemperatur-Elektrolyse, sowie zwei Syntheseverfahren, Methanol- und Methansynthese, auf gemeinsame Synergien hin untersucht. Unter Berücksichtigung standortspezifischer Faktoren wie Rohstofffeuchte und Brennstoffzusammensetzung wurden verschiedene Verfahrenskonfigurationen untersucht. Ein Referenzbetrieb wurde detailliert beschrieben, um den Ausgangspunkt für die Auslegung der beiden Abscheideprozesse zu bilden.

Das zugrundgelegte Referenzwerk basiert auf einer Ofenanlage nach BAT-Standard (5-stufiger Vorwärmer, In-line Calcinator mit Tertiärluftleitung, Gasbypass, Drehrohrofen und Rostkühler) mit einer Produktionskapazität von 3.000 tato. Als Brennstoffmix wurde die durchschnittliche deutschlandweite Zusammensetzung aus dem Jahr 2020 zu Grunde gelegt. 69,2 % der Feuerungswärmeleistung werden dabei durch alternative Brennstoffe und 30,8 % durch fossile Brennstoffe gedeckt.

Auf Basis der detaillierten Modellierung aller Prozessschritte (siehe Kapitel 2.1 bis 2.3) wurden die wesentlichen Leistungsindikatoren wie z.B. der Energiebedarf, das Abwärmepotential oder die Menge an Verbrauchsgütern, Produkten sowie Nebenprodukten bestimmt (alle Kennzahlen sind im Anhang 7.1 zusammengestellt).

Um die unterschiedlichen CO<sub>2</sub> -Verwertungspfade technisch, ökonomisch und ökologisch zu bewerten, wurden Bewertungskriterien definiert. Für eine objektive Bewertung der verschiedenen Anlagenkonzepte wurden folgende drei Bewertungsbereich und die jeweiligen Kennzahlen/Kriterien festgelegt:

CO2-Minderungspotential:

- CO<sub>2</sub> Abscheiderate in %
- CO<sub>2</sub> -Umsatzrate in %

Energetische Leistungsmerkmale:

- Thermischer Energiebedarf
- Elektrischer Energiebedarf
- Abwärmepotential

Ökonomische Leistungsmerkmale:

- CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten in €/t CO<sub>2</sub>
- Produktions- bzw. Produktgestehungskosten in €/t Zement
- Spezifischen CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten in % der Produktionskosten

Technische Risiken:

- Prozess- und anlagentechnische Auswirkungen
- Vorteile sowie Risiken
- Beibehaltung der Produktqualität
- Zusätzliche Minimierung von Verunreinigungen SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> etc.

Nach der Identifizierung der vielversprechenden Prozessketten wurde ein Excel-basiertes Bewertungstool entwickelt, das aus einer Eingabe-, einer Berechnungs- und einer Ausgabe-Ebene besteht. Mit diesem Tool kann die Machbarkeit neuer Technologien für einen konkreten Standort in verschiedenen Szenarien objektiv bewertet werden. Den Anlagenbetreibern werden die Ergebnisse als Bewertungs- und Entscheidungsgrundlage in Form eines Berechnungstools zur Verfügung gestellt.

# 2.1 Modellierung der CO<sub>2</sub> -Abscheidung

# 2.1.1 Aminwäsche

Zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus den Rauchgasen eines referenziellen Zementwerks wurde die Aminwäsche als kommerziell verfügbares Verfahren ausgewählt (IEA, 2013; Hop, 2018). Das Funktionsprinzip basiert auf einer exothermen Absorption von CO<sub>2</sub> an einer wässrigen Aminlösung und anschließender Desorption durch Energiezufuhr. In der in diesem Projekt vorliegenden Variante der Aminwäsche wurde Monoethanolamin (MEA) verwendet und ein NaOH-Wäscher zur Abscheidung von sauren Gaskomponenten wie SO<sub>2</sub> vor Eintritt in die Aminwäsche implementiert. Eine weitere Besonderheit dieser Variante ist ein zusätzlicher



Wäscher, welcher die Amin-Konzentration im gereinigten Abgas reduziert sowie eine Zwischenkühlung im Absorber zur Verbesserung der Absorptionsleistung.

Abbildung 1 Prozessfließbild des MEA-Simulationsmodells

Es wurde ein Modell der Aminwäsche entwickelt und damit die  $CO_2$ -Abscheidung basierend auf den Abgasdaten des referenziellen Zementwerks simuliert (Abbildung 1). Mittels einer Parametervariation wurde ein thermisch optimaler Betriebszustand für eine  $CO_2$ -Abscheidung von 90% bezogen auf den Abgasstrom identifiziert und alle relevanten Massen- und Energieströme ermittelt. Diese umfassen insbesondere die thermischen und elektrischen Energiebedarfe, die Waschmittelrate, die Kondensat-Ströme sowie die Mengen und Konzentrationen von  $CO_2$ -Strom und gereinigtem Abgasstrom.

# 2.1.2 Oxyfuel-Verfahren

Die Oxyfuel-Technologie ist in den Klinkerbrennprozess integriert und basiert auf der Verwendung von Sauerstoff zur Verbrennung anstelle von Umgebungsluft zur Aufkonzentration des CO<sub>2</sub>. Die erreichbare CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas hängt in hohem Maße von der Menge der in das System eintretenden Falschluft ab. Eine CO<sub>2</sub> Processing Unit (CPU) reinigt das CO<sub>2</sub> auf die gewünschte Endspezifikation. Je höher die der CPU zugeführte CO<sub>2</sub>-Konzentration ist, desto geringer ist der Reinigungsaufwand und der spezifische Leistungsbedarf.

Das Oxyfuel-Verfahren unterscheidet sich in einigen wichtigen Punkten vom konventionellen Betrieb. Dies gilt insbesondere für die Energiebilanz und das Verhältnis zwischen dem Enthalpiestrom des Ofengases und der für die chemisch-mineralogischen Reaktionen des Ofengutes benötigten Energie. Neben dem optimalen Temperaturprofil für die Klinkerphasenbildung hängt der optimale Sauerstoffgehalt in hohem Maße von der Auslegung der Ofenanlage und damit von der Realisierungsvariante ab: Nachrüstung oder Neuinstallation. Im Berechnungstool werden beide Varianten abgebildet.

Im Referenzbetrieb eines nachgerüsteten Ofens kann die CO<sub>2</sub>–Konzentration kann im Abgas auf bis zu 84 Vol.-% (auf trockener Basis) angereichert werden. Bei einer Steigerung der Sauerstoffreinheit von 95 auf 99 Vol.-% (durch die Nutzung des Sauerstoffs aus der Elektrolyse anstelle der herkömmlichen Luftzerlegung) ist eine zusätzliche Anreicherung von 0,5 Vol.-% CO<sub>2</sub> zu erwarten. Der Sauerstoffbedarf beläuft sich dann auf 0,32 tO<sub>2</sub>/t Klinker. Der thermische Energiebedarf beläuft sich auf 3.345 kJ/kg Klinker.



Abbildung 2 Verfahrensfließbild des betrachteten Oxyfuel-Prozesses

# 2.2 Modellierung der Syntheseprozesse

# 2.2.1 Methanisierung

Als ein Pfad zur Nutzung von abgetrenntem CO<sub>2</sub> wurde die Umwandlung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu Methan (Methanisierung) betrachtet. Dazu wurde ein Modell mit einer adiabaten, vierstufigen Reaktorkaskade in Anlehnung an den TREMP-Prozess der Firma Haldor Topsøe entwickelt. Durch die adiabate Reaktionsführung werden höhere Temperaturen als bei einer gekühlten Reaktionsführung erreicht, wodurch Potenziale zur Energieintegration zwischen Methanisierung, MEA-Wäsche und Elektrolyse besser genutzt werden können. Das Prozessfließbild des Modells ist in Abbildung 3 dargestellt.



Abbildung 3 Prozessfließbild des Methanisierungs-Modells

Der verwendete Reaktionsmechanismus beinhaltete die Hydrierung von CO<sub>2</sub> und CO sowie die reverse Wassergas-Shift Reaktion (RWGS) entsprechend den Gleichungen 1- 3:

$$4H_2+CO_2 \rightleftharpoons CH_4+2H_2O$$
  
$$\Delta H_{0R}=-165,1kJmol$$
 (1)

$$3H_2+CO \rightleftharpoons CH_4+H_2O_{3H_2+CO} \rightleftharpoons CH_4+H_2O$$
  
$$\Delta H_{0R}=-206,3kJmol$$
 (2)

$$\begin{array}{l} H_{2}+CO_{2} \rightleftharpoons H_{2}O+CO\\ \Delta H_{0R}=41,2kJmol \end{array}$$
(3)

Ziel der Simulation war es, einen Produktionsprozess von Methan abzubilden, welches die Spezifikationen zur Einspeisung in das Erdgasnetz erfüllt.

#### 2.2.2 Methanol-Synthese

Ein zweiter Pfad zur stofflichen Nutzung von abgetrenntem CO<sub>2</sub> ist die Umwandlung zu Methanol als Grundchemikalie für die chemische Industrie. Es wurde ein Simulationsmodell entwickelt, mit dem die Produktion von Methanol mit 99,85 Gew.-% (Abbildung 4) berechnet werden konnte. Im Gegensatz zur konventionellen Herstellung von Methanol aus Synthesegas ist die CO<sub>2</sub> -Hydrierung weniger exotherm und geht mit einer Bildung von Wasser einher. Der im Modell hinterlegte Reaktionsmechanismus lautet wie folgt:

$$3H_2+CO_2 \rightleftharpoons CH_3OH+H_2O$$
  
$$\Delta H_{0R}=-49,4kJmol$$
 (4)

$$2H_2+C0 \rightleftharpoons CH_3OH$$
  
$$\Delta H_{0R}=-90,5 kJmol$$
 (5)

$$\begin{array}{l} H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO\\ \Delta H_{0R} = 41,2 \text{kJmol} \end{array} \tag{6}$$

Darüber hinaus wurden die EtOH- und DME-Bildung als bekannte Nebenreaktionen der Methanol-Synthese in das Modell implementiert.



![](_page_5_Figure_13.jpeg)

# 2.3 Modellierung der Elektrolyse

Für die H<sub>2</sub>-Produktion wurde eine alkalische Elektrolyse als etabliertes Verfahren mit hohem technologischem Reifegrad betrachtet, sowie eine Hochtemperaturelektrolyse, die Vorteile hinsichtlich der Wärmeintegration und des geringeren elektrischen Energiebedarfs ermöglicht. Beide Verfahren sind weiterhin Gegenstand aktueller Forschung.

Für die Modellierung wurden die wesentlichen verfahrenstechnischen Apparate (Stack, Kühlung, Phasentrennung, Kondensat-Abscheidung, Trocknung) betrachtet. Die Massen- und Energiebilanzen wurden anhand der Elektrolysereaktion gemäß Gleichung 7 berechnet.

$$H_2O_{(g/l)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 12O_{2(g)} \Delta H_{0R} = 285,8 \text{kJmol}$$
 (7)

Darüber hinaus wurden zusätzliche Spannungsverluste aufgrund von Irreversibilitäten berücksichtigt, die zu Abwärme führen. Übliche Betriebspunkte wurden anhand experimenteller Untersuchungen ausgewählt (Abd, 2017; But, 2018, San, 2017).

Die Hochtemperaturelektrolyse wird hingegen zur alkalischen Elektrolyse am thermoneutralen Punkt betrieben. Dabei benötigt der Elektrolyse-Stack keine aktive Zu- oder Abfuhr von Wärme und kann insofern isotherm geführt werden. Die Zellspannung beträgt ca. 1,28 V bei vergleichsweise hohen Energiedichten (1,0 A / cm<sup>2</sup>). Die Verluste durch Dissipation sind ebenfalls geringer, weshalb ein höherer Spannungswirkungsgrad und auch elektrischer Wirkungsgrad erreicht wird. Allerdings liegt ein zusätzlicher Wärmebedarf vor, da das benötigte H<sub>2</sub>O erwärmt, verdampft und überhitzt werden muss. Ein Teil des thermischen Energiebedarfs wird durch interne Wärmeintegration bereitgestellt. Die Modelle der Elektrolyseverfahren beinhalten ebenfalls eine Verdichtung von H<sub>2</sub> auf 100 bar. Der dafür benötigte mehrstufige Kompressor erhöht den elektrischen Energiebedarf des Systems um zusätzlich 2,63 kWh/kg<sub>H2</sub>.

# 3 Szenarienbeschreibung und -auswahl

Für die Bewertung der gesamten  $CO_2$  –Prozesskette wurde eine Kombinationsmatrix mit 14 Szenarien definiert, die systematisch abgearbeitet wurde. Das Hauptaugenmerk der Kombination liegt auf der maximalen Nutzung von Synergien der einzelnen Prozessschritte. Während die Aminwäsche hauptsächlich wärmeintegriert wird, besteht die Synergie zwischen  $CO_2$  -Verwertung und Oxyfuel-Prozess in der Nutzung von Beiprodukten, wie dem bei der Elektrolyse entstehenden Sauerstoff. Für den Oxyfuel-Betrieb wurden verschiedene massenbilanzielle Szenarien betrachtet in denen entweder die benötigte Sauerstoffmenge oder die Wasserstoffmenge für die Auslegung der Elektrolyse ausschlaggebend ist (Abbildung 5). Zudem sollten Szenarien untersucht werden, in denen eine weitere Aufreinigungsstufe des angereicherten  $CO_2$  entfallen könnte. Dieses Szenario wurde allerdings auf Basis von Diskussion im projektbegleitenden Ausschuss sowie weiterreichende Recherchen verworfen, da führten die im Abgasstrom enthaltenen Verunreinigungen (ohne Aufreingungsschritt) vom Syntheseprozess nicht toleriert werden können.

![](_page_7_Figure_2.jpeg)

Abbildung 5 Beispielhafte Darstellung der Oxyfuel-Prozesskette

Die Kombination mit der Aminwäsche zielte auf die Wärmeintegration ab. Die Abwärme des Klinkerbrennprozesses wurde für diese bereitgestellt. Zusätzlich erzeugt die Methanisierung signifikante Abwärme, welche vollständig ausreicht, um den Wärmebedarf der Aminwäsche zu decken. Beim Einbinden der HT-Elektrolyse wurde diese Wärme der Elektrolyse zur Verfügung gestellt und es musste zusätzlich Dampf für die Aminwäsche bereitgestellt werden. Hieraus ergab sich als zusätzliches Szenario die teilweise Abscheidung mittels Aminwäsche basierend auf der Verfügbarkeit von Abwärme des Klinkerbrennprozesses. Analog erfolgte die Betrachtung bei Einbindung der Methanol-Synthese. Diese Synthese-Art erzeugt allerdings keine nennenswerte Abwärme, so dass in jedem betrachteten Fall zusätzlich Dampf für die Aminwäsche erzeugt werden muss.

![](_page_7_Figure_5.jpeg)

Abbildung 6 Beispielhafte Darstellung der Aminwäsche-Prozesskette

Aus der Analyse konnten insgesamt 11 Szenarien identifiziert und deren Synergiepotentiale in Form von Leistungskennzahlen für die Berechnungsebene beschrieben werden.

#### 4 Beschreibung des Berechnungstools

Das Bewertungstool gliedert sich in drei Ebenen: Eingabe-, Berechnungs- und Ausgabe-Ebene (siehe Abbildung 7).

![](_page_8_Figure_4.jpeg)

Abbildung 7 Kommunikation zwischen den Ebenen

In der Eingabe-Ebene hat der Benutzer die Möglichkeit, werks- und standortspezifische Informationen einzugeben. Da viele Informationen nicht leicht zugänglich sind, ist die Maske mit Standardwerten vorbelegt. Diese geben dem Anwender eine Orientierungshilfe. Für jeden Eingabewert wird ein Standardwert, eine Einheit sowie ein Bereich, in dem der Eingabewert variieren kann, vorgegeben.

In der Berechnungsebene werden die Technologien der einzelnen Schritte auf Basis der in den Einzelsimulationen erhaltene Leistungsindikatoren definiert. Die identifizierten Szenarien wurden aus den Einzelkomponenten rechnerisch verlinkt. Synergieeffekte durch Wärmeintegration sowie durch Nutzung von Nebenprodukten wurden bei den unterschiedlichen Verschaltungen berücksichtigt. Eine komplette  $CO_2$ -Bilanz wird gelöst, um Minderungspotenziale, Emissionen und Produktmengen zu berechnen. Über die Ausgabeebene wird den Benutzer ein direkter Vergleich der einzelnen Verwertungspfade angezeigt, die eine stoffliche, wirtschaftliche und energetische Bewertung auf Basis standort-spezifische Eingaben zulassen. Die ökonomischen Leistungsmerkmale werden durch die  $CO_2$ -Vermeidungskosten, die Produktionskosten und die spezifischen  $CO_2$ -Vermeidungskosten bestimmt.

# 5 Ergebnisdiskussion

Die in Kapitel 3 beschriebenen Szenarien wurden unter zur Hilfenahme des Berechnungstools bewertet.

# 5.1 Technische Bewertung

Die Aminwäsche bietet den Vorteil des geringsten technischen Risikos aufgrund ihres hohen TRL und den Vorteil der nachträglichen Installation, da hierdurch der Klinkerbrennprozess nicht aktiv beeinflusst wird. Das größte technische Risiko ist die Entfernung von Verunreinigungen zur Begrenzung der Waschmittel-Degradation und die begrenzte Flexibilität. Mit der Aminwäsche lassen sich hohe CO<sub>2</sub> –Reinheit erzielen, was vorteilhaft für die nachfolgenden Synthesereaktionen ist und das Risiko für Fehlfunktionen in der Synthese vermindert.

Das Oxyfuel-Verfahren ist eine integrierte Technologie. Untersuchungen zeigten, dass es keine wesentlichen Einflüsse auf die Klinkerqualität gibt. Standardbetriebsverfahren und

Prozesssteuerungsmechanismen müssen an die neuen Freiheitsgrade angepasst werden. Das Oxyfuel-Verfahren beruht auf Standardkomponenten des Klinkerbrennprozesses. Im Falle einer Nachrüstung können Kompromisse bei der Konstruktion zu nicht optimalen Bedingungen der CO<sub>2</sub>-Anreichung führen. Das Gesamtsystem ist noch nicht großtechnisch erprobt worden, die entscheidenden Einzelkomponenten wurden jedoch bereits im Pilot- und Prototypenstadium getestet. Die Ausfallzeit während der Bauphase kann sich aufgrund von Änderungen am Kühler (oder dessen Ersatz), an den Dichtungen und unter Umständen am Calcinator auf bis zu zwei Monate belaufen. Die Einschätzung des technischen Risikos fällt in die Kategorie "mittel". Um eine ähnlich hohe CO<sub>2</sub> -Reinheit mit einer CPU zu erzielen wie bei der Aminwäsche muss mehr Energie aufgewendet werden. Technisch ist es jedoch möglich, die geforderten Reinheitsansprüche der Synthesereaktionen zu erzielen.

Bei den Elektrolyse-Verfahren ist zu beachten, dass Wasserstoff und Sauerstoff an den Kathoden und Anoden der Stacks entstehen und durch die verwendeten Membranen grundsätzlich eine Quervermischung der beiden Gase vorliegt. Wie stark diese Quervermischung ist, hängt von den Betriebsbedingungen und den verwendeten Materialien ab. Um die Entstehung einer explosionsfähigen Atmosphäre (4 Vol.-% H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>) zu vermeiden, muss der H<sub>2</sub>-Anteil permanent überwacht werden. Ist der Anteil zu hoch (i.d.R. >2 Vol.-% H<sub>2</sub>), muss der Betrieb des Elektrolyseurs eingestellt werden. Die alkalische Wasserelektrolyse ist zwar ein langjährig bewährtes Verfahren zur Wasserstoffproduktion, es bestehen allerdings weiterhin technische Hürden, welche adressiert werden müssen. Die hochkonzentrierten alkalischen Lösungen (ca. 25 Gew.-% KOH) sind ätzend und korrosiv. Die verwendeten Materialien müssen daher korrosionsbeständig sein und können nach längerem Zeitraum durchaus technische Probleme verursachen. Zudem ist mit einer zeitlichen Degradation der Elektroden- und Membranmaterialien zu rechnen, sodass ein höherer Spannungsverlust auftritt, wodurch die Effizienz des Elektrolyseurs verringert wird. Dieser Effekt ist noch ausgeprägter bei der HTEL aufgrund des Temperatureinflusses. Hier tritt außerdem eine zusätzliche Hochtemperaturkorrosion durch Sauerstoff und Wasserdampf auf. Die Lebensdauer der Stacks ist daher grundsätzlich geringer im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse. Hinzu kommt, dass mit zunehmenden Alterserscheinungen zu rechnen ist, wenn die Elektrolyseverfahren mit einem dynamischen Lastwechsel beaufschlagt werden. Dies muss für den Fall einer stark fluktuierenden anliegenden Leistung auf Basis von Wind- und Sonnenenergie berücksichtigt werden.

Die Syntheseverfahren entsprechen dem Stand der Technik. Solange Verunreinigungen des Eingangsstroms auf ein geeignetes Niveau reduziert werden, können die Synthesen störungsfrei betrieben werden. Schwankungen des Klinkerbrennprozesses können durch einen Puffertank abgemildert werden, so dass eine konstante Zufuhr von CO<sub>2</sub> bei kurzzeitigen Ausfällen der Klinkerproduktion gewährleistet ist.

#### 5.2 Energetische Betrachtung

In Abbildung 8 werden Wärmebedarf und -überschuss gegenübergestellt. Zur Energiebedarfsoptimierung wurde in der Betrachtung angenommen, dass die Abwärme des Brennprozesses und des Syntheseprozesses (insbesondere aus der Methanisierung) vollständig zur Dampfgenerierung genutzt wird, um den Dampfbedarf der MEA-Wäsche und Hochtemperaturelektrolyse (teilweise) zu decken. In den Szenarien, in denen ein weiterer Überschuss entsteht (insbesondere den Oxyfuel-Szenarien 4, 5, 10 und 11), soll diese Wärme verstromt werden.

![](_page_10_Figure_2.jpeg)

Abbildung 8 Thermischer Energiebedarf

Diese Eigenstromerzeugung in den Szenarien S1, S4, S5, S10, S11 deckt allerdings maximal 1,5 % des gesamten Strombedarfs. Der Hauptverbraucher ist die Elektrolyse. Der Einsatz einer Hochtemperaturelektrolyse anstelle der alkalischen Elektrolyse führt zu einer Minderung des Strombedarfs von ca. 25% in den vergleichbaren Szenarien (z.B. S1 und S7). Die Abscheidung benötigt lediglich 2 -3 % und die Synthesereaktion nur < 0,5 % des Gesamtstrombedarfs dar. Den geringsten Strombedarf weisen aufgrund der nur teilweisen Umsetzung S3 und S9 auf. (Abbildung 9)

![](_page_10_Figure_5.jpeg)

# 5.3 CO<sub>2</sub> -Minderungspotential

Die CO<sub>2</sub> -Abscheidung wird bestimmt von der Leistungsfähigkeit der Abscheideeinheit und der Menge an zu geführtem CO<sub>2</sub>. Der sogenannte Gas-Bypass zur Entlastung von Chlorund Schwefelkreisläufen wird in der Referenzanlage nicht der Aminwäsche zugeführt um Verdünnungen des Abgases zu vermeiden. Entlang der Prozesskette weist die Synthese des Methanols zudem einen Verluststrom an CO<sub>2</sub> auf, weshalb diese Szenarien höhere Emissionen als die Methanisierung aufweisen.

Der Summe des emittierten  $CO_2$  wird der biogene Anteil gegenübergestellt, wodurch in Szenarien 4 -6 sogar rechnerisch höheren Vermeidungsraten als 100 % erzielt werden können (vorausgesetzt in Produkte überführtes  $CO_2$  wird als Minderung anerkannt). In Szenario 3 und 4 wird nur so viel  $CO_2$  abgeschieden, wie Abwärme aus dem Klinkerbrennprozess zur Verfügung steht, weshalb die gesamte  $CO_2$ -Abscheidung nur bei 9 – 10 % lag.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
CO₂-Abscheidung in %	88,9	88,9	9,0	95	95	95	86,3	86,3	9,7	92,3	93,0
CO <sub>2</sub> -Vermeidung in %*	94,0	94,0	15,4	100,4	100,4	100,4	91,7	91,7	15,9	97,7	99,4

 Tabelle 1
 CO<sub>2</sub> -Minderungspotential

\* berücksichtigt biogenes CO2

#### 5.4 Ökonomische Bewertung

Abbildung 10 zeigt die Gesamtkosten der Verfahrenskette auf. Die Netto-Kosten sind als Differenz zwischen den Kosten der Gesamtkette und der Erlöse zu sehen. Erlöse sind aus dem Verkauf von Methan und Methanol sowie Sauerstoffs zu erwarten. Im Vergleich sind die Betriebskosten der Hochtemperaturelektrolyse kostengünstiger als die der alkalischen aufgrund des geringen Strombedarfs (vergleiche S1 und S2). Ebenso sind die Kosten bei der Methanol-Synthese geringer als bei der Methan-Synthese aufgrund des geringeren H<sub>2</sub>-Bedarfs und der damit kleiner ausfallenden Elektrolyse-Kapazität (vergleiche S1 und S7). In allen Szenarien scheint die Abscheidemethode keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtkosten zu haben (vergleiche S1 und S4).

Der Strombedarf der Elektrolyse ist bei allen Szenarien ausschlaggebend für die Gesamtkosten. In keinem der Szenarien ist unter den heutigen Voraussetzungen ein Gewinn zu erzielen. Eine Sensitivitätsanalyse ergab, dass erst ab Stromkosten von kleiner 0,04 €/kWh oder Zertifikatspreisen von größer 600 €/t CO<sub>2</sub> ein Gewinn erzielt wird. Bezüglich des Erlöses für die Produkte ist eine Kostendeckung bei einem Verkaufspreis von 2800 €/t Methan oder 1000 €/t Methanol erreichbar. Bei den teilweisen Abscheidungen können die Synergien am weitesten genutzt werden, wodurch diese bezogen auf das Produkt am kosteneffizientesten sind. Das Tool wurde anhand von Daten aus drei Referenzanlagen validiert. Dabei wurden spezifische Zusammenhänge zwischen CO<sub>2</sub>-Erzeugung und Produktmenge identifiziert.

![](_page_12_Figure_2.jpeg)

![](_page_12_Figure_3.jpeg)

#### 5.5 Validierung des Berechnungs-Tools anhand realer Werksdaten

Das entwickelte Tool wurde zudem anhand dreier Referenzwerke validiert. Die Werke unterscheiden sich insbesondere im therm. Energiebedarf, Produktionsmenge sowie dem Abwärmepotential. Für alle Standorte wurde ein deutschlandweiter Mittelwert für Strom- und Brennstoffpreise angenommen. Abbildung 11 zeigt hauptsächlich, dass je mehr die Anlage spezifisch an CO<sub>2</sub> generiert desto mehr Produkt wird produziert. Bei der teilweisen Umsetzung in den Szenarien S3, S5 und S9 werden im Vergleich der Anlagen noch weitere Zusammenhänge ersichtlich. Insbesondere Anlage 2 zeigt eine höhere Produktmenge in den abwärmegeführten Szenarien S 3 und S9 aufgrund der höheren Verfügbarkeit von Überschusswärme aus dem Klinkerbrennprozess. Im Szenario S5, in dem nur so viel CO<sub>2</sub> umgesetzt wird, wie massenbilanziell Sauerstoff als Nebenprodukt benötigt wird, zeigt sich für Anlage 2 eine geringere Produktmenge. Dieses beruht auf dem geringsten gemeldeten thermischen Energiebedarf und dem daraus resultierenden geringeren Sauerstoffbedarf.

![](_page_12_Figure_6.jpeg)

Abbildung 11 Abschätzung der Produktmenge

#### 6 Zusammenfassung

Die Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen stellt eine zentrale Herausforderung für die Zementherstellung dar, insbesondere aufgrund der unvermeidlichen rohstoffgebundenen Prozessemissionen. Klimaneutralität erfordert daher weitreichende Maßnahmen, wie die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und dessen Speicherung oder Nutzung, auch als CCUS bezeichnet. Ergänzend zur Speicherung bietet die Kombination aus CO<sub>2</sub>- und Wasserstoffwirtschaft zudem die Möglichkeit, verwertbare Produkte herzustellen, deren Vermarktung den Abtrennkosten gegenübergestellt werden könnte. Aus der Prozesskette der CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Verwertung ergeben sich zahlreiche Freiheitsgrade, die im Hinblick auf einen jeweiligen Standort abgestimmt werden müssen. Um Synergien zwischen den Prozessschritten zu nutzen und verschiedene Verfahrenskonfigurationen zur Abtrennung und Umwandlung des CO2 in verwertbare kohlenstoffhaltige Produkte zu bewerten, wurden Einzelmodelle für die unterschiedlichen Prozessschritte entwickelt. Der methodische Ansatz zur Bewertung besteht in der Kopplung dieser Modelle zur Gewinnung belastbarer Kennzahlen. In diesem Projekt wurden zwei CO<sub>2</sub>-Abscheidungstechnologien, Oxyfuel und Aminwäsche, zwei Elektrolyseverfahren, alkalische Elektrolyse und Hochtemperatur-Elektrolyse, sowie zwei Syntheseverfahren, Methanol- und Methansynthese, auf gemeinsame Synergien hin untersucht.

Nach der Identifizierung von 11 Szenarien der vielversprechendsten Prozessketten wurde ein Excel-basiertes Bewertungstool entwickelt, das aus einer Eingabe-, einer Berechnungsund einer Ausgabe-Ebene besteht. In der Eingabe-Ebene werden die standortspezifischen Informationen eingegeben. In der Berechnungsebene wurden die identifizierten Szenarien aus den Einzelkomponenten rechnerisch verlinkt. Synergieeffekte durch Wärmeintegration sowie durch Nutzung von Nebenprodukten wurden bei den unterschiedlichen Verschaltungen berücksichtigt. Eine komplette CO<sub>2</sub>-Bilanz wird gelöst, um Minderungspotenziale, Emissionen und Produktmengen zu berechnen. Über die Ausgabeebene wird dem Benutzer ein direkter Vergleich der einzelnen Verwertungspfade angezeigt, die eine stoffliche, wirtschaftliche und energetische Bewertung auf Basis standort-spezifischer Eingaben zulassen.

Der Strombedarf der Elektrolyse ist bei allen Szenarien ausschlagend für die Gesamtkosten. In keinem der Szenarien ist unter den heutigen Voraussetzungen ein Gewinn zu erzielen. Eine Sensitivitätsanalyse ergab, dass erst ab Stromkosten von kleiner 0,04 €/kWh oder Zertifikatspreisen von größer 600 €/t CO<sub>2</sub> ein Gewinn erzielt werden. Bezüglich des Erlöses für die Produkte ist Kostendeckung bei einem Verkaufspreis von 2800 €/t Methan oder 1000 €/t Methanol erreichbar. Bei den teilweisen Abscheidungen können die Synergien am weitesten genutzt werden, wodurch diese bezogen auf das Produkt am kosteneffizientesten sind.

Das Tool wurde anhand von Daten aus drei Referenzanlagen validiert. Dabei wurden spezifische Zusammenhänge zwischen CO<sub>2</sub>-Erzeugung und Produktmenge identifiziert.

#### Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. **21582 N** der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

# 7 Anhang

# 7.1 Leistungsindikatoren der einzelnen Komponenten

#### Tabelle 2 Leistungsindikatoren der Aminwäsche

Spezifische Parameter	Einheit	Wert
Heizbedarf Dampf (130°C, 2,7 bar)	kWh kg <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> ,ab.	1,000
Kühlwasserbedarf (20°C→25°C)	kWh kg <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> ,ab.	0,842
Kühlmittelbedarf (-40°C)	kWh kg <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> ,ab.	0,145
Elektrischer Energiebedarf (ohne Kühlung)	kWh kg <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> ,ab.	0,072
Wasser Make-Up	kg kg⁻¹ CO₂,ab.	0,241
Amine Make-Up	g kg <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> ,ab.	0,048
Kondensat aus Abgas	kg kg <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> ,ab.	0,149
Bedarf (7 Gew%%) NaOH-H <sub>2</sub> O-Lösung	kg kg⁻¹ CO₂,ab.	0,187

#### Tabelle 3 Leistungsindikatoren des Oxyfuel-Prozesses

Parameter	Nachrüstung mit Abgasrezirkula- tion	Neuinstallation ohne Abgasrezirkulation	Einheit
Thermischer Energiebedarf	3345	3680	kJ/kg CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> - Entstehung	0,83	0,86	t CO <sub>2</sub> /t Klinker
O <sub>2</sub> -Bedarf	0,32	0,34	$t O_2 / t CO_2$
Energiebedarf (ohne ASU)	206	190	kWh/t CO <sub>2</sub>
Netto Strombezug	192	171	kWh/t CO <sub>2</sub>
Investment, EPC ohne ASU	204	300	Mio €

#### Tabelle 4 Leistungsindikatoren der Methanisierung

Spezifische Parameter	Einheit	Wert
CO <sub>2</sub> -Bedarf	kg CO₂ kg⁻¹ CH₄	2,830
H <sub>2</sub> -Bedarf	kg H <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub>	0,508
Elektrischer Energiebedarf (ohne Kühlung)	kWh kg⁻¹ CH₄	0,083
Kühlwasserbedarf (20°C→25°C)	kWh kg⁻¹ CH₄	0,157
Kühlmittelbedarf (-20°C)	kWh kg⁻¹ CH₄	0,644
Kondensat	kg H₂O kg⁻¹ CH₄	2,194
Heizdampferzeugung (131°C, 2,7 bar)	kWh kg⁻¹ CH₄	4,080

# Tabelle 5 Leistungsindikatoren der Methanol-Synthese

Spezifische Parameter	Einheit	Wert
CO <sub>2</sub> -Bedarf	kg CO <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> OH	1,450
H <sub>2</sub> -Bedarf	kg H₂ kg⁻¹ CH₃OH	0,194
Elektrischer Energiebedarf (ohne Kühlung)	kWh kg⁻¹ CH₃OH	0,048
Kühlwasserbedarf (20°C→25°C)	kWh kg⁻¹ CH₃OH	0,688
Kondensat	kg H₂O kg⁻¹ CH₃OH	0,592
Heizdampferzeugung (131°C, 2,7 bar)	kWh kg⁻¹ CH₃OH	0,735

Parameter	Einheit	Alkalische Elektrolyse	Hochtemperatur- elektrolyse
Betriebstemperatur	°C	80	800
Betriebsdruck	atm	1,0	1,0
Stromdichte	A / cm <sup>2</sup>	0,3	1,0
Zellspannung	V	1,75	1,28
Elektrischer Energiebedarf (Sys-	kWh/Nm <sup>3</sup> H2	4,72	3,56
tem)	kWh/kg <sub>H2</sub>	52,4	39,6
Spannungswirkungsgrad (U <sub>rev</sub> / U <sub>Zelle</sub> )	%	67,3	74,5
Thermischer Energiebedarf	kWh/kg <sub>H2O</sub>	- 0,77 (T = 80 °C)	8,17 (T = 100 °C)
Wasserstofferzeugung	kg/kg <sub>H2O</sub>	0,11	0,11
Sauerstofferzeugung	<b>kg/kg</b> н20	0,89	0,89

# Tabelle 6 Leistungsindikatoren der Elektrolyseverfahren