



# Zum Verhalten wässriger Aminlösungen in der absorptiven Gasaufbereitung

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

angenommene

Dissertation

von

Herrn

M. Sc. Benjamin Jonas Burfeind

geb. am 31. Dezember 1984

in Oldenburg, Deutschland

Diese Arbeit wurde an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von August 2012 bis Juli 2015 unter der fachlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Axel Brehm am Lehrstuhl der Technischen Chemie angefertigt. Die praktischen Studien wurden in den Laboratorien des Institutes für Chemie der Universität Oldenburg, im Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig und im Labor für Umweltanalytik der EWE AG in Cloppenburg durchgeführt.

Erstgutachter: apl.-Prof. Dr. Axel Brehm

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Martens

Tag der Disputation: Montag, 19. Dezember 2016

## Danksagung

Zunächst gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Axel Brehm für das in mich gesetzte Vertrauen, für die fachliche und persönliche Betreuung und die stets angenehme Kommunikation.

Ein großer Dank geht an die Firma MT-BioMethan GmbH in Zeven für die Anregung bei der Aufgabenstellung, die fachliche Einweihung in das Gebiet der Biogaserzeugung und der Biogasaufbereitung und nicht zuletzt für die anfängliche finanzielle Unterstützung.

Darüber hinaus danke ich dem Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig und dort insbesondere Herrn Dr. Jörg Hofmann und Frau Dipl.-Chem. Ute Mikow für die Möglichkeit der Datenauswertung und die anregenden fachlichen Gespräche.

An dieser Stelle danke ich ebenfalls dem Labor für Umweltanalytik der EWE AG in Cloppenburg und hierbei insbesondere Herrn Dr. Ralf Müller und Frau Renate Niemann für die Vermessung zahlreicher Proben.

Recht herzlich bedanke ich mich überdies bei allen Kolleginnen und Kollegen der Technischen Chemie in Oldenburg für die angenehme Atmosphäre, insbesondere bei meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe Brehm, Herrn Dr. Jan Ohlert und Herrn Dr. Jaybalan Tamahrajah.

Den technischen Mitarbeitern Herrn Bernd Werner und Herrn Rainer Bölts danke ich für Ihre helfenden Hände und die kompetente Beratung im Anlagenbau.

Ausdrücklich danken möchte ich Herrn M. Sc. Hendrik Mulhaupt, sowie B. Sc. Maximilian Jaugstetter und B. Sc. Luca Gerhards für das Mitwirken an dieser Arbeit.

Ein außerordentlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Martens für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Abschließend bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern Astrid und Fritz, meinen Geschwistern Jannes und Alea und meiner Partnerin Imke für eure Geduld, euer Verständnis und eure Diskussionsbereitschaft. Eure Unterstützung hat entscheidend zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen.

## Abstract

Nowadays, in times of global warming and climate change the interest of reducing greenhouse gas emissions, mainly carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), grows steadily. In relation to this matter, investigations on aqueous chemical absorption solutions have been enhanced over the last decades. Among others aqueous amine absorption solutions are used in the field of flue gas and biogas treatment.

This study focuses on degradation rates, kinetics of degradation, foaming behavior, physical parameters (dynamic viscosity and surface tension), and corrosiveness of aqueous N-Methyldiethanolamine (MDEA) solutions containing different activators. Activated MDEA solutions are widely used as absorbent of acid gases. Piperazine (PZ), Morpholine (MP), and N-(2-Aminoethyl) ethanolamine (AEEA) were used as activators in this thesis. The following blended absorption solutions have been analyzed in this research work: non-activated MDEA, MDEA-PZ, MDEA-MP, and MDEA-AEEA.

The influence of temperature on the degradation rate was established and the difference in degradation behavior between  $\text{CO}_2$ -treated and non- $\text{CO}_2$ -treated aqueous alkanolamine solutions has been investigated. With increasing temperature a wider range of degradation products could be observed. While degradation in non- $\text{CO}_2$ -treated solutions seemed insignificant, increasing of the  $\text{CO}_2$ -concentration in  $\text{CO}_2$ -treated solutions accelerates the aging process. The addition of above mentioned activators leads to a higher solubility of  $\text{CO}_2$ . This effect, which is particularly noticeable with MP in contrast to PZ, leads to higher and faster  $\text{CO}_2$ -initiated degradation. The range of the degradation product spectrum is also mainly influenced by an addition of activators. For instance, the blended MDEA-AEEA solution generated a narrow ranged degradation product spectrum in comparison to the other mixtures. Furthermore, color changes of the absorption solutions with different intensities from yellow to dark brown had been observed while aging. In some aged alkanolamine solutions, the formation of turbid-oily filtrates has been perceived.

The foaming behavior (foaming potential and foam decay rate) of selected samples has been investigated in both a small and large laboratory level of scale. Further investigations on the influence of individual degradation products on the foaming behavior have been made. Significant differences could be observed when varying the degradation product, the  $\text{CO}_2$ -gassing velocity, and the temperature. It could be shown that aged solutions have significant higher

foaming potential in comparison to fresh samples and that with increasing temperature, the foam stability strongly decreases. In order to get concrete information, the physical properties, dynamic viscosity and surface tension, have been measured as a function of temperature.

Against the background of industrial application, the corrosiveness of the used blended fresh and aged aqueous amine solutions against stainless steel had been investigated. In contrast to the small stainless steel plates that were treated with fresh amine solutions, the stainless steel plates treated with aged amine solutions showed highly increased amounts of carbon on the surface. After a corrosion test time period of four weeks, formations of sediments within some amine solution samples have been observed.

Finally, a short outlook is given in this study with respect to an innovative aqueous amine solution, which shows promising approaches in an initial industrial trial regarding foam prevention.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	V
Abbildungsverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis.....	XI
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Vorwort.....	1
1.2 Hintergrund.....	1
1.3 Motivation und Zielsetzung.....	2
<b>2. Aktueller Stand des Wissens.....</b>	<b>4</b>
2.1 Biogaserzeugung.....	4
2.2 Biogasaufbereitungsverfahren.....	7
2.3 Aufbereitung des Rohgases mittels druckloser Aminwäsche.....	9
2.4 Absorptive Trennverfahren und CO <sub>2</sub> -Absorption.....	15
2.5 Schaum als Problemfaktor in der absorptiven Gasaufbereitung.....	44
<b>3 Materialien und Methoden.....</b>	<b>55</b>
3.1 verwendete Chemikalien.....	55
3.2 Tropfenversuche in einfacher Glassäule.....	58
3.3 Degradationsstudien reaktiver CO <sub>2</sub> -beladener Aminlösungen.....	60
3.4 Untersuchungen zum Schäumungsverhalten im Labormaßstab.....	65
3.5 Untersuchungen zum Schäumungsverhalten im Technikumsmaßstab.....	66
3.6 Bestimmung einzelner Stoffparameter der Aminwaschlösung.....	69
3.7 Korrosionsverhalten wässriger Alkanolaminlösungen gegenüber V4A-Stahl.....	73
<b>4 Messergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>78</b>
4.1 Einzeltropfversuche in unbeheizter Glassäule.....	78
4.2 Alterungsstudien ausgewählter Alkanolaminlösungen.....	79
4.3 Schäumungsverhalten im Labormaßstab.....	103
4.4 Schäumungsverhalten im Technikumsmaßstab.....	113
4.5 weitere Eigenschaften der Aminlösungen.....	120
4.6 Korrosion alkanolaminhaltiger, wässriger Lösungen.....	128
<b>5 Zusammenfassung.....</b>	<b>137</b>
<b>6 Ausblick.....</b>	<b>141</b>
<b>7 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>142</b>
<b>8 Lebenslauf.....</b>	<b>148</b>
<b>9 Selbstständigkeitserklärung.....</b>	<b>149</b>
<b>10 Anhang.....</b>	<b>150</b>

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
A	Säulenquerschnitt
AEEA	Aminoethylethanolamin, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol
Al	Aluminiumatome (EDX)
AMP	2-Amino-2-methyl-1-propanol
4-AMP	4-Acetylmorpholin
B	Berieselungsdichte
BGA	Biogasanlage
BGAA	Biogasaufbereitungsanlage
BHEP	1,4-Bis(2-hydroxyethyl)piperazin
BICIN	<i>N,N</i> -Bis(hydroxyethyl)glycin
C	Kohlenstoffatome (EDX)
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat
Ca(OH) <sub>2</sub>	Calciumhydroxid
CaSO <sub>4</sub>	Calciumsulfat
CAS-Nr.	Chemical Abstracts Service Number
CH <sub>4</sub>	Methan
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chromatome (EDX)
DEA	Diethanolamin
DEAE	Diethylaminoethanol
DGA	Diglycolamin
DIPA	Diisopropylamin
DMAB	Dimethylaminobutanol
DMAE	Dimethylaminoethanol
DMAEE	Dimethylaminoethoxyethanol
DMAP	Dimethylaminopropanol
1,4-DMPZ	1,4-Dimethylpiperazin (auch DMP)
EDEA	Ethyldiethanolamin
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Ethylenglykol
Fe	Eisenatome (EDX)

FID	Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Gew.-%	gewichtsprozentualer Anteil gemessen an der MDEA-Menge
GLY	Glycin, Aminoessigsäure
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
HEED	Hydroxyethylethylendiamin
HEMP	<i>N</i> -Hydroxyethylmorpholin
HEOD	3-(2-hydroxyethyl)-2-oxazolidinon
HEP	1-(2-hydroxyethyl)piperazin
1-HEPO	1-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on
4-HEPO	4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on
HMP	1-(2-Hydroxyethyl)-4-methylpiperazin
ICP-MS	induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
KHCO <sub>3</sub>	Kaliumhydrogencarbonat
KJ	Kaliumjodid
M	molare Konzentration [mol/l]
MDEA	<i>N</i> -Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MFC	Massenflussregler (mass flow controller)
MFM	digitaler Massenflussmesser
MMP	<i>N</i> -Methylmorpholin
Mn	Manganatome (EDX)
Mo	Molybdänatome (EDX)
MP	Morpholin
MPa	Megapascal
MW	Megawatt
N	Newton
N <sub>2</sub>	Stickstoff
N <sub>2</sub> O	Distickstoffoxid
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
Ni	Nickelatome (EDX)
O	Sauerstoffatome (EDX)



O <sub>2</sub>	Sauerstoff
pA	Pikoampere
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen
PZ	Piperazin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur (20 °C)
Si	Siliziumatome (EDX)
SimDist	Simulated Distillation Analysis
TEA	Triethanolamin
THEED	<i>N,N,N</i> -tris-(Hydroxyethyl)ethylendiamin

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\vartheta$	Temperatur [°C]
<i>c</i>	Konzentration
<i>v</i>	kinematische Viskosität
$\eta$	dynamische Viskosität
$\sigma$	Oberflächenspannung
$\rho$	thermische Dichte
<i>K</i>	Gerätekonstante
<i>t</i>	Zeit
$\tau$	Abbaurrate

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b> Anaerober Abbau zur Gewinnung von Rohbiogas [6].	4
<b>Abb. 2:</b> Fließschema einer zweistufigen Biogasanlage der Firma MT-Energie GmbH [8].	6
<b>Abb. 3:</b> Verfahren der Methananreicherung einer Biogasaufbereitungsanlage [6].	8
<b>Abb. 4:</b> Schematische Darstellung der Aufbereitung des Rohgases mittels des Verfahrens der drucklosen Aminwäsche der MT-BioMethan GmbH [7].	11
<b>Abb. 5:</b> Schaumbildung in einem Biogaswäscher der MT-BioMethan GmbH (Quelle: MT-BioMethan GmbH, nicht öffentlich zugänglich).	13
<b>Abb. 6:</b> Schaumbildung 2 in einem Biogaswäscher der MT-BioMethan GmbH (Quelle: MT-BioMethan GmbH, nicht öffentlich zugänglich).	14
<b>Abb. 7:</b> Freie Fallhöhe der CO <sub>2</sub> -beladenen Waschlösung im unteren Teil des Biogaswäschers (Quelle: MT-BioMethan GmbH, nicht öffentlich zugänglich).	15
<b>Abb. 8:</b> Gegenüberstellung von physikalischer und chemischer Absorption am Beispiel der SO <sub>2</sub> -Entfernung aus Rauchgas [27].	16
<b>Abb. 9:</b> Strukturformel primärer, sekundärer und tertiärer Alkanolamine (R <sub>1/2/3</sub> – Organyl-Rest, kein Acyl-Rest) i.A.a. [29].	19
<b>Abb. 10:</b> Carbamat-Bildung: Reaktion primärer und sekundärer Amine mit CO <sub>2</sub> (primär: R <sub>1</sub> = H; R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH / sekundär: R <sub>1/2</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) i.A.a [31].	20
<b>Abb. 11:</b> Mechanismus der Erhöhung der CO <sub>2</sub> -Absorptionsrate in wässrigen MDEA-Lösungen durch die Zugabe von primären (a - AMP) und sekundären (b - PZ) Aminen [39].	24
<b>Abb. 12:</b> Agglomeration von CO <sub>2</sub> an Piperazin-Molekülen (rot ≙ CO <sub>2</sub> ; grün/weiß ≙ Piperazin; grau ≙ PZH <sup>+</sup> und PZCOO <sup>-</sup> ) [40].	25
<b>Abb. 13:</b> Effekt verschiedener Aktivatorzugaben zu MDEA auf die Absorptionsrate von CO <sub>2</sub> (MDEA: N-Methyldiethanolamin; PZ: Piperazin; AEEA: Aminoethylethanolamin; AMP: 2-Amino-2-methyl-1-propanol; DGA: Diglycolamin; DIPA: Diisopropylamin) [38].	26
<b>Abb. 14:</b> Effekt des molaren Verhältnisses von PZ/MDEA (oben) und AEEA/MDEA (unten) auf die CO <sub>2</sub> -Beladungskapazität bei konstanter Gesamtaminkonzentration von 3,36 Mol/l [38].	27
<b>Abb. 15:</b> MDEA-Konzentration als Funktion der Zeit unter CO <sub>2</sub> - und N <sub>2</sub> -Einfluss (MDEA-Startkonzentration = 4,28 Mol/l; Temperatur 200 °C; Schutzgaspartialdruck 2,59 MPa / 25,9 bar) i.A.a. [47].	29

<b>Abb. 16:</b> Konzentrationsverlauf des MDEA in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (links 100-160 °C; rechts 180-230 °C), (MDEA-Startkonzentration = 4,28 Mol/l; Temperatur 200 °C, CO <sub>2</sub> -Partialdruck 2,59 MPa / 25,9 bar) i.A.a. [47].	29
<b>Abb. 17:</b> Chromatogramme des MDEA-Abbaus nach 54 Std. bei 140 °C (links) und 200 °C (rechts), (MDEA-Startkonzentration = 4,28 Mol/l; CO <sub>2</sub> -Partialdruck 2,59 MPa / 25,9 bar) i.A.a. [47].	30
<b>Abb. 18:</b> Gegenüberstellung der Abbauraten ( $\tau$ %) verschiedener Amine bei einer Temperatur von 140 °C und CO <sub>2</sub> -Begasung i.A.a. [46].	31
<b>Abb. 19:</b> Abbauraten ( $\tau$ %) von MEA, DMP und TMEDA unter Einfluss der Temperatur, CO <sub>2</sub> und Luft (O <sub>2</sub> ) i.A.a. [48].	32
<b>Abb. 20:</b> Abbauraten des MDEA basierend auf verschiedenen Startkonzentrationen von 2,0 bis 6,0 M i.A.a. [47].	33
<b>Abb. 21:</b> Demethylierungs- und Methylierungsreaktionen primärer, sekundärer und tertiärer Amine [46].	34
<b>Abb. 22:</b> Bildungsreaktionen von Oxazolidinonen und Imidazolidinonen [46].	35
<b>Abb. 23:</b> Bildungsreaktionen potentieller Additionsprodukte [46].	36
<b>Abb. 24:</b> Intermolekulare Ringschlussreaktion zur Bildung von Piperazin und dessen Derivaten [46].	36
<b>Abb. 25:</b> MDEA-Abbau und Bildung der Hauptalterungsprodukte des MDEA (MDEA-Startkonzentration $c = 4,28$ M, Temperatur $T = 230$ °C, CO <sub>2</sub> -Partialdruck $p = 2,59$ MPa) i.A.a. [47].	38
<b>Abb. 26:</b> Übersicht der Hauptprodukte der thermischen Alterung des MDEA nach C. Gouedard et al. (2012) [31].	39
<b>Abb. 27:</b> Abbauraten verschiedener aktivierter Alkanolaminlösungen bei 150 °C i.A.a. [51].	40
<b>Abb. 28:</b> Temperatureinfluss auf die Alterung aktivierter Alkanolaminlösungen i.A.a. [51].	41
<b>Abb. 29:</b> Vergleich der Alterung tertiärer Amine in PZ-aktivierten Lösungen mit und ohne Methylgruppen (Startkonzentration = 5 M PZ/5 M tertiäres Amin, 0,23 Mol CO <sub>2</sub> /Mol Amin, $T = 150$ °C) i.A.a. [52].	42
<b>Abb. 30:</b> Modellanpassung des Abbaus tertiärer Amine in PZ-aktivierten Lösungen mit mindestens einer Methylgruppe (Startkonzentration = 5 M PZ/5 M tertiäres Amin, 0,23 Mol CO <sub>2</sub> /Mol Amin, $T = 150$ °C) i.A.a. [52].	43

<b>Abb. 31:</b> Resultate der Kationenchromatogramme und Massenspektren der MDEA/PZ-Alterung bei F. Closmann (Konzentration MDEA $c = 7 \text{ mol/l}$ , Konzentration PZ $c = 2 \text{ mol/l}$ , $\text{CO}_2$ -Beladung = 0,25, Temperatur $T = 135 \text{ }^\circ\text{C}$ , Zeit $t = 21 \text{ Tage}$ ) [53].....	44
<b>Abb. 32:</b> Generelle Schaumcharakterisierung eines dispergierten Gases [22].....	45
<b>Abb. 33:</b> Schaumstabilisierender Marangoni-Effekt (nach BASF SE) [54]. ....	46
<b>Abb. 34:</b> Temperatureinfluss auf die Schaumstabilität einer $\text{CO}_2$ -beladenen 5 M MEA-Lösung [22]. ....	47
<b>Abb. 35:</b> Einfluss der Alterungsprodukte THEED, BHEP und HEED auf das Schaumvolumen einer 50 %-igen wässrigen MDEA-Lösung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [55].....	48
<b>Abb. 36:</b> Konzentrationsabhängige Oberflächenspannung unbeladener, wässriger Alkanolaminlösungen bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].....	49
<b>Abb. 37:</b> Einfluss der Alterungsprodukte THEED, BHEP und HEED auf die Oberflächenspannung einer 50 %-igen wässrigen MDEA-Lösung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [55]. ....	50
<b>Abb. 38:</b> Konzentrationsabhängige Viskosität unbeladener, wässriger Alkanolaminlösungen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [22]. ....	51
<b>Abb. 39:</b> Einfluss der Alterungsprodukte THEED, BHEP und HEED auf die Viskosität einer 50 %-igen wässrigen MDEA-Lösung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [55]. ....	52
<b>Abb. 40:</b> Schematischer Versuchsaufbau der Glassäule zu den Einzeltropfversuchen.....	59
<b>Abb. 41:</b> Schematische Darstellung des Glasautoklaven BEP 280 der Büchi AG i.A.a. [69].	60
<b>Abb. 42:</b> Digitaler Temperatur- und Druckwächter (LabVIEW). ....	61
<b>Abb. 43:</b> PTFE-Einsatz (links) und Stahlautoklav mit PTFE-Einsatz (rechts). ....	62
<b>Abb. 44:</b> Doppelwandige, temperierbare Glassäule zur Untersuchung des Schäumungsverhaltens im Technikumsmaßstab.....	68
<b>Abb. 45:</b> Du Noüy-Ringtensiometer der Firma Krüss (Typ K 8551) i.A.a. [73]. ....	70
<b>Abb. 46:</b> Schematische Darstellung eines Glaskapillarviskosimeters nach Ubbelohde i.A.a. [74]. ....	71
<b>Abb. 47:</b> 25 ml Pyknometer nach Gay-Lussac mit Glasstopfen und Kapillarröhre. ....	73
<b>Abb. 48:</b> Aufbau zur Analyse des Korrosionsverhaltens wässriger Alkanolaminlösungen gegenüber V4A-Stahl. ....	74
<b>Abb. 49:</b> Reagenzglasalterung für Korrosionstests. ....	75
<b>Abb. 50:</b> REM-Probenteller mit graphithaltigem Kleber und V4A-Stahlplättchen. ....	77
<b>Abb. 51:</b> Gegenüberstellung der Einzeltropfversuche PZ-aktivierter, unbeladener, wässriger MDEA-Lösungen nach 24 Minuten Zirkulationszeit (vgl. Abb. 40). ....	78

<b>Abb. 52:</b> CO <sub>2</sub> -Einfluss auf MDEA-Alterung: A) MDEA-Konzentration $c = 2,7$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigte Lösung; T1) MDEA-Konzentration $c = 3,2$ M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, unbeladen; T2) MDEA-Konzentration $c = 3,2$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 160$ °C, unbeladen. ....	80
<b>Abb. 53:</b> GC-FID-Analyse: Chromatogramme einer 2,7-molaren, frischen MDEA-Lösung: a), sowie bei 180 °C gealterter Lösungen nach b) 4 und c) 14 Tagen (jeweils CO <sub>2</sub> -gesättigte Lösungen).....	81
<b>Abb. 54:</b> CO <sub>2</sub> -Einfluss auf PZ-Alterung: A) MDEA-Konzentration $c = 2,7$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigte Lösung; T1) MDEA-Konzentration $c = 3,2$ M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, unbeladen; T2) MDEA-Konzentration $c = 3,2$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 160$ °C, unbeladen. ....	82
<b>Abb. 55:</b> Temperatur-Einfluss auf MDEA-Alterung: A) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigt; X) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigt; 1) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 130$ °C, CO <sub>2</sub> -Beladung 20 g CO <sub>2</sub> pro Liter Aminlösung; 2) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 130$ °C, CO <sub>2</sub> -Beladung 20 g CO <sub>2</sub> pro Liter Aminlösung. ....	83
<b>Abb. 56:</b> Temperatur-Einfluss auf PZ-Alterung: A) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigt; X) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigt; 1) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 130$ °C, CO <sub>2</sub> -Beladung 20 g CO <sub>2</sub> pro Liter Aminlösung; 2) Konzentration MDEA $c = 2,7$ M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 130$ °C, CO <sub>2</sub> -Beladung 20 g CO <sub>2</sub> pro Liter Aminlösung. ....	84
<b>Abb. 57:</b> Konzentration-Einfluss des PZ MDEA-Alterung: MDEA-Konzentration $c = 2,7$ M, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigt; A) 20 Gew.-% PZ; D) ohne Aktivator; X) 03 Gew.-% PZ; Y) 40 Gew.-% PZ. ....	85
<b>Abb. 58:</b> Einfluss der Aktivatorart MDEA-Alterung: MDEA-Konzentration $c = 2,7$ M, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigt; A) 20 Gew.-% PZ; B) 20 Gew.-% AEEA; C) 20 Gew.-% MP; D) ohne Aktivator. ....	86
<b>Abb. 59:</b> Alterung der verschiedenen Aktivatoren: MDEA-Konzentration $c = 2,7$ M, Temperatur $\vartheta = 180$ °C, CO <sub>2</sub> -gesättigt; A) 20 Gew.-% PZ; C) 20 Gew.-% MP; X) 03 Gew.-% PZ; Y) 40 Gew.-% PZ).....	87

<b>Abb. 60:</b> GC-FID-Analyse: Chromatogramme einer 2,7-molaren MDEA-Lösung mit <b>a)</b> 40 Gew.-% PZ und <b>b)</b> 20 Gew.-% MP als Aktivator ( $\vartheta = 180\text{ °C}$ , $t = 14$ Tage, $\text{CO}_2$ -gesättigt). .	88
<b>Abb. 61:</b> Vergleich der Chromatogramme der GC-FID- (I) und GC-MS-Analyse (II) von 14 Tage bei $180\text{ °C}$ gealterten, $\text{CO}_2$ -gesättigten Aminlösungen: a) Lösung B $\rightarrow$ 20 Gew.-% AEEA; b) Lösung C $\rightarrow$ 20 Gew.-% MP; c) Lösung Y $\rightarrow$ 40 Gew.-% PZ. ....	91
<b>Abb. 62:</b> Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung A (MDEA $c = 2,7\text{ M}$ , 20 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180\text{ °C}$ , $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben). ....	93
<b>Abb. 63:</b> Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung B (MDEA $c=2,7\text{ M}$ , 20 Gew.-% AEEA, Temperatur $\vartheta = 180\text{ °C}$ , $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben). ....	94
<b>Abb. 64:</b> Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung C (MDEA $c = 2,7\text{ M}$ , 20 Gew.-% MP, Temperatur $\vartheta = 180\text{ °C}$ , $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben). ....	95
<b>Abb. 65:</b> Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung D (MDEA $c = 2,7\text{ M}$ , ohne Aktivator, Temperatur $\vartheta = 180\text{ °C}$ , $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben). ....	96
<b>Abb. 66:</b> Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung X (MDEA $c = 2,7\text{ M}$ , 03 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180\text{ °C}$ , $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben). ....	97
<b>Abb. 67:</b> Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung Y (MDEA $c = 2,7\text{ M}$ , 40 Gew.-% PZ, Temperatur $\vartheta = 180\text{ °C}$ , $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben). ....	98
<b>Abb. 68:</b> Sedimentierter ölig-bräunlicher Feststoff nach 14-tägiger Alterung bei $180\text{ °C}$ (Lösung Y: 2,7 M MDEA + 40 Gew.-% PZ). ....	99
<b>Abb. 69:</b> SimDist-Spektren der Lösung Y (2,7 M MDEA + 40 Gew.-% PZ) und des gebildeten sedimentierten Feststoffes nach 14-tägiger Alterung bei $180\text{ °C}$ . ....	100
<b>Abb. 70:</b> Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on und 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on i.A.a. [89]. ....	101
<b>Abb. 71:</b> Synthese von 2-((2-(Piperazin-1-yl)ethyl)amino)ethanol i.A.a [90]. ....	102
<b>Abb. 72:</b> Schaumpotential gealterter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und $60\text{ °C}$ bei a) niedriger $\text{CO}_2$ -Einströmgeschwindigkeit ( $06\text{ dm}^3/\text{min}$ ), b) hoher $\text{CO}_2$ -Einströmgeschwindigkeit ( $12\text{ dm}^3/\text{min}$ ). ....	105

<b>Abb. 73:</b> Schaumbildung im Labormaßstab bei 40 °C und einer CO <sub>2</sub> -Begasung von 12 dm <sup>3</sup> /min in C5 (2,7 M MDEA + 20 Gew.-% MP) und B5 (2,7 M MDEA +20 Gew.-% AEEA).....	105
<b>Abb. 74:</b> Schaumzerfallsrate gealterter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und 60 °C bei a) niedriger CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (06 dm <sup>3</sup> /min), b) hoher CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (12 dm <sup>3</sup> /min).....	106
<b>Abb. 75:</b> Schaumpotential Störstoff versetzter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und 60 °C bei a) niedriger CO <sub>2</sub> -Geschwindigkeit (06 dm <sup>3</sup> /min), b) hoher CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (12 dm <sup>3</sup> /min).....	108
<b>Abb. 76:</b> Schaumzerfallsrate Störstoff versetzter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und 60 °C bei a) niedriger CO <sub>2</sub> -Geschwindigkeit (06 dm <sup>3</sup> /min), b) hoher CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (12 dm <sup>3</sup> /min).....	109
<b>Abb. 77:</b> Schaumentwicklung ausgewählter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21 °C bei a) niedriger CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (06 dm <sup>3</sup> /min) und b) hoher CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (12 dm <sup>3</sup> /min).....	110
<b>Abb. 78:</b> Schaumentwicklung ausgewählter 2,7 M MDEA-Lösungen für 40 °C bei a) niedriger CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (06 dm <sup>3</sup> /min) und b) hoher CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (12 dm <sup>3</sup> /min).....	111
<b>Abb. 79:</b> Schaumentwicklung ausgewählter 2,7 M MDEA-Lösungen für 60 °C bei a) niedriger CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (06 dm <sup>3</sup> /min) und b) hoher CO <sub>2</sub> -Einströmgeschwindigkeit (12 dm <sup>3</sup> /min).....	112
<b>Abb. 80:</b> Einfluss der Berieselungsdichte auf das Schaumpotential ausgewählter Lösungen bei 20, 40 und 60 °C; a) B = 4,25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h, b) B = 15,26 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h.....	114
<b>Abb. 81:</b> Einfluss der Berieselungsdichte auf die Schaumstabilität ausgewählter Lösungen bei 20, 40 und 60 °C; a) B = 4,25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h, b) B = 15,26 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h.....	115
<b>Abb. 82:</b> Einfluss einer CO <sub>2</sub> -Begasung von 5 dm <sup>3</sup> /min auf das Schaumpotential in Technikumsapparatur zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; a) B = 4,25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h, b) B = 15,26 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h. ....	117
<b>Abb. 83:</b> Einfluss einer CO <sub>2</sub> -Begasung von 5 dm <sup>3</sup> /min auf die Schaumstabilität in Technikumsapparatur zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; a) B = 4,25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h, b) B = 15,26 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h. ....	118
<b>Abb. 84:</b> Einfluss einer CO <sub>2</sub> -Begasung von 10 dm <sup>3</sup> /min auf das Schaumpotential in Technikumsapparatur zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; a) B = 4,25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h, b) B = 15,26 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h. ....	119

<b>Abb. 85:</b> Einfluss einer CO <sub>2</sub> -Begasung von 10 dm <sup>3</sup> /min auf die Schaumstabilität in Technikumsapparatur zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; a) B = 4,25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h, b) B = 15,26 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·h. ....	120
<b>Abb. 86:</b> Oberflächenspannung frischer und gealterter MDEA-Lösungen als Funktion der Temperatur; a) frische MDEA-Lösungen, b) gealterte MDEA-Lösungen. ....	122
<b>Abb. 87:</b> Dynamische Viskosität frischer und gealterter MDEA-Lösungen als Funktion der Temperatur; a) frische MDEA-Lösungen, b) gealterte MDEA-Lösungen. ....	123
<b>Abb. 88:</b> Einfluss der Beimengung verschiedenartiger Störstoffe auf die Oberflächenspannung a) und dynamische Viskosität b) frischer und gealterter MDEA-Lösungen als Funktion der Temperatur. ....	125
<b>Abb. 89:</b> Oberflächenspannung a) und dynamische Viskosität b) einer regenerierten (industriell 1) und einer CO <sub>2</sub> -beladenen (industriell 1b) Probe aus einer BGAA als Funktion der Temperatur. ....	128
<b>Abb. 90:</b> Korrosionstests bei Start a) und nach vierwöchiger Temperatureinwirkung von 40°C b) einer frischen 2,7 M MDEA-Lösung + 03 Gew.-% PZ (X0) und einer gealterten (X5)...	130
<b>Abb. 91:</b> Übersicht REM-Aufnahmen Edelstahlplättchen nach Korrosion in: Referenz-Lösung, 2,7 M frischer, PZ-aktivierter (03 Gew.-%) MDEA-Lösung (X0) und gealterter 2,7 M frischer, PZ-aktivierter (03 Gew.-%) MDEA-Lösung (X5) nach 4 Wochen bei 40 °C in 250-facher (obere Reihe) und 500-facher (untere Reihe) Vergrößerung. ....	131
<b>Abb. 92:</b> Übersicht EDX-Aufnahmen von Edelstahlplättchen spezifisch auf C, O, Fe, Cr, Ni nach Korrosion in a) Referenz-Lösung, b) frischer 2,7 M MDEA-Lösung + 03 Gew.-% PZ (X0), c) gealterter, 2,7 M MDEA-Lösung + 03 Gew.-%PZ (X5), bei 500-facher Vergrößerung nach 4 Wochen Versuchsdauer bei 40 °C. ....	133



## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1:</b> Summen- und Strukturformeln der verwendeten Chemikalien. ....	55
<b>Tab. 2:</b> Verwendete Chemikalien. ....	56
<b>Tab. 3:</b> Übersicht der verwendeten wässrigen Aminlösungen. ....	57
<b>Tab. 4:</b> Geräteeinstellungen GC-FID und GC-MS (INC Leipzig). ....	64
<b>Tab. 5:</b> Geräteeinstellung der SimDist-Methode. ....	65
<b>Tab. 6:</b> Genutzte Kapillarviskosimetertypen nach Ubbelohde [84]. ....	72
<b>Tab. 7:</b> Zuordnung der Retentionszeiten der Alterungsprodukte anhand von GC-Analysen. ..	89
<b>Tab. 8:</b> Zuordnung charakteristischer Fragmente der Massenspektren (Literaturabgleich). ..	90
<b>Tab. 9:</b> Elementspezifische Oberflächenzusammensetzung ausgewählter, vierwöchiger Korrosion unterzogener Edelstahlplättchen nach EDX-Analyse .....	134
<b>Tab. 10:</b> Metallionenkonzentration gemäß DIN EN ISO 17294-2 EN29 in ausgewählten frischen Alkanolaminlösung nach vierwöchigem Korrosionstest bei 40 und 60 °C. ....	135
<b>Tab. 11:</b> Metallionenkonzentration gemäß DIN EN ISO 17294-2 EN29 in ausgewählten gealterten Alkanolaminlösung nach vierwöchigem Korrosionstest bei 40 und 60 °C. ....	135
<b>Tab. 12:</b> Restmengen an MDEA und Aktivator in unterschiedlichen Alterungsstadien in den Versuchsreihen <i>A, B, C, D, X, Y, T1</i> und <i>T2</i> im Vergleich zu den Startlösungen in %. ....	150
<b>Tab. 13:</b> Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe <i>A</i> . ....	150
<b>Tab. 14:</b> Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe <i>B</i> . ....	151
<b>Tab. 15:</b> Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe <i>C</i> . ....	151
<b>Tab. 16:</b> Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe <i>D</i> . ....	152
<b>Tab. 17:</b> Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe <i>X</i> . ....	152
<b>Tab. 18:</b> Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe <i>Y</i> . ....	153
<b>Tab. 19:</b> Bestimmung weiterer Eigenschaften verschiedenster Aminwaschlösungen. ....	154
<b>Tab. 20:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in der Wasserreferenz-Probe nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C. ....	155
<b>Tab. 21:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen <i>D0</i> nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C. ....	155
<b>Tab. 22:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen <i>Y0</i> nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C. ....	156
<b>Tab. 23:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen <i>A0</i> nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C. ....	156

<b>Tab. 24:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen X0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	156
<b>Tab. 25:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen C0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	157
<b>Tab. 26:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen X0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	157
<b>Tab. 27:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen D5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	157
<b>Tab. 28:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen Y5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	158
<b>Tab. 29:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen A5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	158
<b>Tab. 30:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen X5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	158
<b>Tab. 31:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen C5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	159
<b>Tab. 32:</b> Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen B5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.....	159

# 1 Einleitung

## 1.1 Vorwort

Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens wurden eine Master- und zwei Bachelorarbeiten angefertigt, die inhaltlich in diese Arbeit integriert wurden. Bei den von Prof. Dr. Axel Brehm und mir theoretisch und praktisch betreuten Arbeiten, handelt es sich um folgende Werke:

- a) Masterarbeit von Herrn M. Sc. Hendrik Multhaupt, „*Untersuchungen zum Schäumungsverhalten wässriger Aminlösungen – Alterung aminhaltiger Absorptionslösungen*“, 2014,
- b) Bachelorarbeit von Herrn B. Sc. Maximilian Jaugstetter, „*Bestimmung thermophysikalischer Parameter wässriger Aminlösungen*“, 2015,
- c) Bachelorarbeit von Herrn B. Sc. Luca Gerhards, „*Bestimmung des temperaturabhängigen Schäumungs- und Korrosionsverhaltens wässriger Aminlösungen*“, 2015.

Ebenfalls wurde aus dieser Arbeit bereits nachfolgendes Teilgebiet publiziert:

- a) „*Degradation rate and degradation kinetics of activated and non-activated aqueous N-Methyldiethanolamine (MDEA) absorption solutions*“, B. Burfeind, H. Multhaupt, A. Brehm, J. Hofmann, U. Mikow, International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 6, Issue 1, pp. 1204-1211, 01/2015 [1].

## 1.2 Hintergrund

In Zeiten des rasanten globalen Bevölkerungswachstums, des damit verbundenen steigenden Energiebedarfs, des stetig fortschreitenden Klimawandels und der phasenweise starken Preisschwankungen auf den Energierohstoffmärkten, rücken alternative Methoden zu Energiegewinnung und -nutzung, sowie zur Minimierung der Schadstoffemissionen in den Fokus zahlreicher Staaten. Insbesondere für die Bundesrepublik Deutschland, die aktuell rund zwei Drittel seines Energiebedarfs durch Öl-, Steinkohle- oder Gas-Importe deckt, steht laut dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie u. a. die mittel- bis langfristige Reduzierung der Importabhängigkeit im Mittelpunkt des Interesses [2]. Überdies ist die BRD durch die 1997 erfolgte Ratifizierung des Kyoto-Protokolls (Inkrafttretung 2005) an die Senkung des Ausstoßes der sechs wichtigsten Treibhausgase, wie u. a. Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O) und Methan (CH<sub>4</sub>), verpflichtend gebunden [3]. Nach der ersten Verpflichtungsperiode von 2008 bis 2012, einigten sich die Vertragsstaaten auf der Klimakonferenz in Doha, Katar

im Jahr 2012 auf eine Verlängerung und Ausweitung der Verpflichtungen bis 2020. Die Europäische Union verpflichtete sich diesbezüglich zur Einhaltung einer Reduzierung seiner Treibhausgasemissionen um 20 % gegenüber 1990 [3]. Zur Realisierung dieses Vorhabens, stehen der Ausbau der erneuerbaren Energien, sowie die Anwendung von CO<sub>2</sub>-Speicher- und -Abscheidetechnologien als Kernthema im Zentrum der Energiepolitik führender Industrienationen und weiterer aufstrebender Schwellenländer [4] [5]. Mit Beginn der 2000er und dem Inkrafttreten des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (kurz: EEG) im März 2000, wurde in Deutschland die Stromgewinnung aus Biomasse, neben dem Ausbau der Windenergie, der Solarenergie, der Wasserkraft und der Geothermie, vorangetrieben. Vor dem Hintergrund des Klimaschutzziels und der Energieversorgung empfahl der wissenschaftliche Beirat für Agrarpolitik beim Bundesminister für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz 2007 in seinem Dossier „*Nutzung von Biomasse zur Energiegewinnung*“ der Politik, sich aufgrund bestehender Ressourcenknappheit auf die effizientesten Methoden mit niedrigen CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten, wie bspw. die Biogaserzeugung aus Gülle mit nachgeschalteter Kraftwärmekopplung (kurz KWK), zu konzentrieren [6]. Der zu Beginn des Inkrafttretens des EEGs ausgelöste Biogas-Boom, der auf einer intensiven staatlichen Förderung und Subventionierung in Deutschland basierte, ist mittlerweile abgeebbt und der Anlagenneubau stagniert. Im Jahr 2013 wurden laut dem Fachverband Biogas in Deutschland 7.850 Anlagen zur Biogasherstellung in einem vorwiegend landwirtschaftlichen Kontext betrieben [7]. Trotz des Aufstieges der BRD zum weltweit führenden Land für Planung und Errichtung von Biogasanlagen (BGA) und Biogasaufbereitungsanlagen (BGAA), ging die Nachfrage im deutschen Bundesgebiet bzgl. des Anlagenneubaus durch die EEG-Novelle vom 01. Januar 2012 und die spätere vierte Novellierung vom 01. August 2014 stark zurück. Im Vergleich zum Vorjahr (2011 – 1.200 Anlagenzubauten), wurden im Jahr 2012 vom Fachverband Biogas 340 BGA-Neubauten notiert [7] [8]. Für die Jahre 2016 und 2017 wird ein Erliegen des Anlagenneubaus und damit einhergehend eine Stagnation der installierten elektrischen Gesamtleistung in Deutschland prognostiziert [9] [10]. Im Anlagenbau und in der installierten Leistung sind die beiden flächenmäßig größten Bundesländer Bayern (2281 BGAs mit 702 MW elektrischer Gesamtleistung) und Niedersachsen (1480 BGAs mit 780 MW elektrischer Gesamtleistung) führend in Deutschland [11].

### **1.3 Motivation und Zielsetzung**

Trotz des mittlerweile tiefgreifenden Verständnisses in vielen Bereichen der Biogaserzeugung und -aufbereitung und dem weiterhin zu erwartenden Wachstum der Biogasbranche, fehlt in einigen speziellen Bereichen nach wie vor das notwendige Know-how. Der Fachver-

band Biogas hält für das auch zukünftig erfolgreiche Abschließen von Biogas-Projekten eine Vertiefung der Kenntnisse der rechtlichen, ökologischen, administrativen, organisatorischen und logistischen Aspekte und deren Vermittlung für unabdingbar [7] [11].

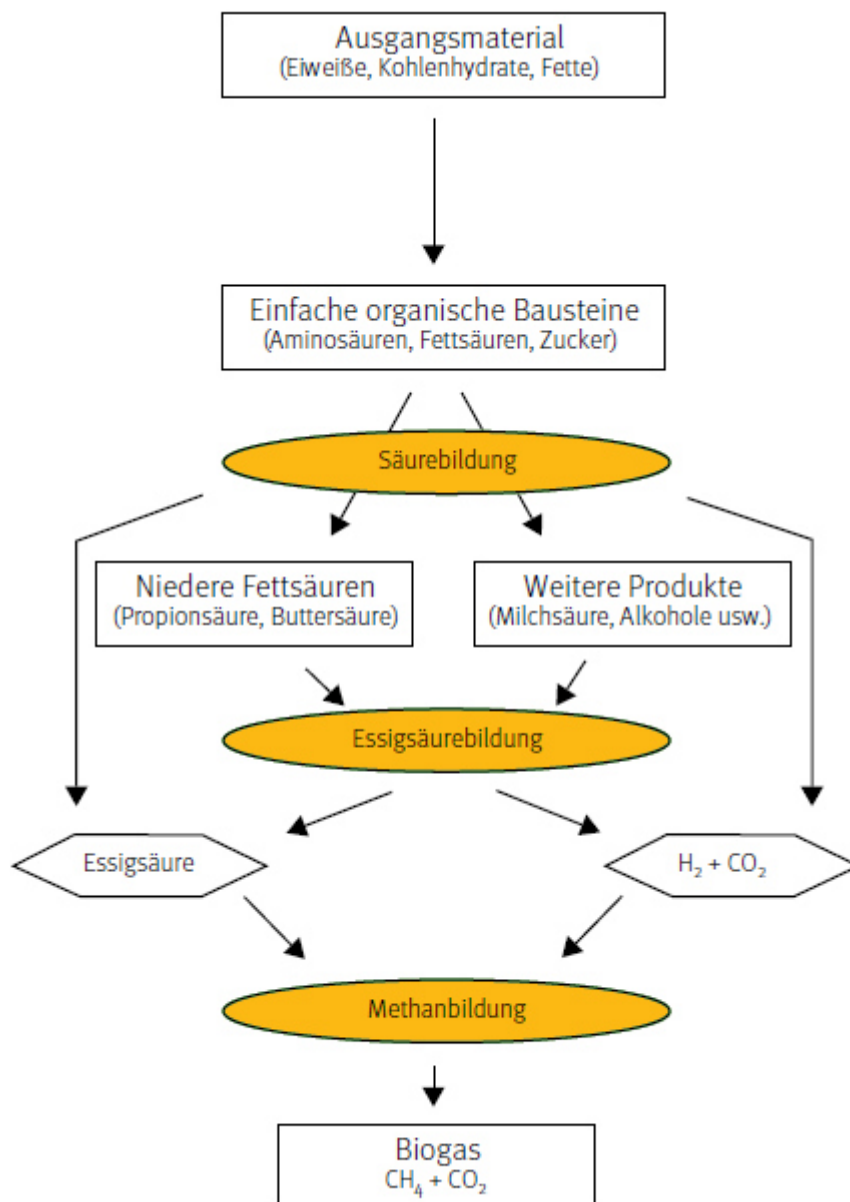
Ein Kernproblem im laufenden Betrieb von Biogasaufbereitungsanlagen stellt die bisher weitestgehend undefinierte und nicht prognostizierbare Schaumbildung dar. Das Ziel dieser Arbeit war ein tiefgreifendes Verständnis zum Schäumungsverhalten von wässrigen Alkanolaminlösungen während des Absorptionsprozesses in Biogasaufbreitungsanlagen zu entwickeln. In Kooperation mit der Firma MT-BioMethan GmbH (heute: Hitachi Zosen Inova Biomethan GmbH), einem im norddeutschen Zeven ansässigen Biogasaufbereitungsanlagenbauer, sollte Basisforschung auf dem Gebiet der Schaumbildung betrieben werden. Dafür wurde eine ausgewählte konventionelle Aminwaschlösung eingesetzt. Allerdings sollte der standardmäßig ausgewählte Aktivator mit dem Einsatz von Alternativaktivatoren verglichen werden. In einer speziellen Glassäule sollte im Labor- und Technikumsmaßstab das temperaturabhängige Schaumpotential und die Schaumstabilität frisch angesetzter und gealterter Aminlösungen simuliert werden. Dabei sollte zunächst eine separate Alterungsstudie Klarheit über die Vielfalt der entstehenden Alterungsprodukte und die Alterungsprozesse liefern. Hinsichtlich des Schäumungsverhaltens stand der Einfluss der Begasung der Lösung mit CO<sub>2</sub> ebenfalls im Fokus dieser Untersuchungen. Diese Einflussnahme der CO<sub>2</sub>-Begasung sollte mit dem Einfluss der Berieselung (zirkulierte Alkanolaminlösung berieselt vom Kopf der Glassäule die restliche Aminlösung im Kolonnensumpf) der Testlösungen verglichen und bewertet werden. Ebenfalls analysiert werden sollte der individuelle Einfluss ausgewählter und einer frischen Lösung gesondert zugesetzter Alterungsprodukte auf eine mögliche einsetzende Schaumbildung.

Weiterführend sollten die physikalischen Einflussparameter der Oberflächenspannung und der dynamischen Viskosität in Zusammenhang mit potentiell auftretender Schaumbildung gesetzt werden. Abschließend stand eine Testreihe zum temperaturabhängigen Korrosionsverhalten ausgewählter wässriger Aminwaschlösungen gegenüber eines typischerweise im Anlagenbau von BGAAAs verwendeten V4A-Stahls im Mittelpunkt des Interesses.

## 2 Aktueller Stand des Wissens

### 2.1 Biogaserzeugung

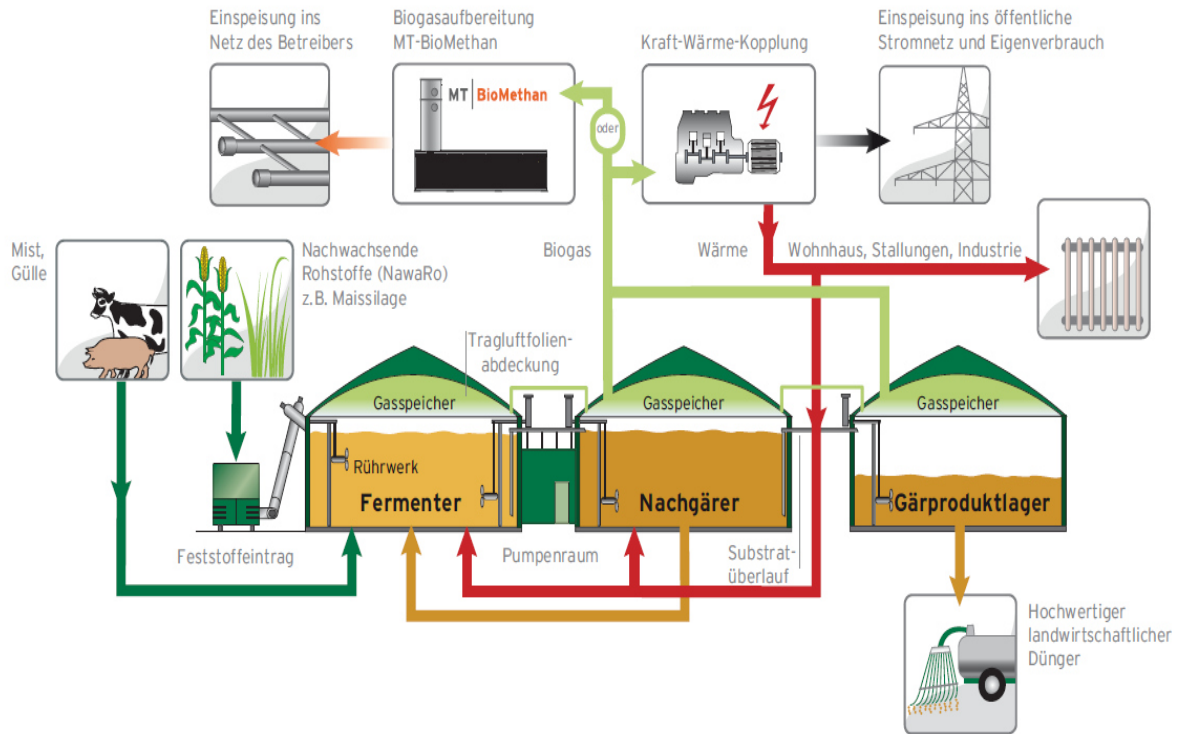
Die Gewinnung von Rohbiogas (Gasgemisch aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$ ), schematisch dargestellt in Abbildung 1, findet biologisch in mehreren Stufen unter anaeroben Bedingungen statt [7]. Anschließend kann das durch den mikrobiellen Abbau der organischen Substrate gewonnene Rohbiogas zu Biomethan oder Bioerdgas aufbereitet und ins Erdgasnetz eingespeist werden [12].



**Abb. 1:** Anaerober Abbau zur Gewinnung von Rohbiogas [7].

Zur Gewährleistung eines reibungslosen Ablaufs des Gesamtprozesses der Rohbiogasgewinnung müssen die Teilschritte optimal aufeinander abgestimmt werden. Generell wird der sauerstofffreie mikrobielle Abbau, auch als Fermentation bezeichnet, in vier Prozessschritte unterteilt: die Hydrolyse, die Versäuerungsphase (Acidogenese), die Essigsäurebildung (Acetogenese) und die Methanogenese. Verschiedenste Bakterien setzen in diesen Abbauphasen Enzyme frei, die nach jeweils angepassten Milieubedingungen (z. B. pH-Wert, Temperatur) das Biogasanlagen-Zielprodukt Rohbiogas bilden [7].

Die Abbildung 2 veranschaulicht die Funktionsweise einer typischen zweistufigen Biogasanlage (hier der Firma MT-Energie GmbH, [12]). Die angelieferten und vorbehandelten Substrate Gülle und Mist werden in Vorgruben gelagert und anschließend in den Fermenter gepumpt. Die von Mai bis Oktober geernteten Energiepflanzen (z. B. Energiemais, Grünroggen, Gräser, Zuckerrüben und Zuckerhirse) werden in Silos gelagert und bei Bedarf, vermengt mit Gülle, Wasser oder Gärresten, in den Fermenter eingetragen [13]. Der Fermenter, auch Bioreaktor genannt, ist das Herzstück einer Biogasanlage. Im Bioreaktor findet bei ca. 40 °C unter anaeroben Bedingungen und optimaler Durchmischung der Vergärungsprozess statt. Zur bestmöglichen Verwertung schwer abbaubarer Substanzen ist ein Nachgärer in das Verfahren integriert, sowie ein Gärproduktlager als Reservoir für die ausgegorenen Substratrückstände, die als hochwertiger landwirtschaftlicher Dünger Anwendung finden [7] [12] [13].



**Abb. 2:** Fließschema einer zweistufigen Biogasanlage der Firma MT-Energie GmbH [12].

Sowohl Fermenter, als auch Nachgärer und Gärproduktlager sind von einer speziellen Folie bedeckt, um das bei der Vergärung und Nachgärung erhaltene Rohgasgemisch zwischenspeichern zu können. Dieses vollständig wasserdampfgesättigte Gasgemisch besteht im Wesentlichen aus Methan (50-75 Vol.-% [7]) und Kohlendioxid (20-50 Vol.-% [7]). In kleinen Mengen sind Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ; 0,01-0,40 Vol.-% [7]), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ , keine Angabe bzgl. Vol.-%) und weitere Spurengase im Gasgemisch enthalten [7] [8]. Das produzierte Gas wird überwiegend in Blockheizkraftwerken (kurz: BHKW) über Generatoren, die von Verbrennungsmotoren angetrieben werden, verstromt und in Wärme umgewandelt (Kraft-Wärme-Kopplung, KWK) [8]. Die Abwärme aus dem BHKW kann für den Eigenbedarf bspw. zur Beheizung der Fermenter, Stallungen oder Wohnhäuser genutzt werden, während der Strom entweder in das öffentliche Stromnetz eingespeist wird oder ebenfalls für die Eigennutzung zur Verfügung steht [8] [12].

Die Methanausbeute in Biogasanlagen, ebenso wie die Gasqualität und dessen Zusammensetzung werden maßgeblich von mehreren Faktoren (Substratwahl, Fermentationsverfahren, Milieubedingungen, technische Ausführung) beeinflusst [4] [7]. Bezugnehmend auf die  $\text{CH}_4$ -Ausbeute, ist durch den Eintrag von Energiemais im Vergleich zu den weiteren Energiepflanzen der größte Methanertrag erzielbar [7] [13]. Generell ist eine Abnahme der Biogasanlagen-



Effizienz vom Eintrag fetthaltiger, über den Einsatz proteinhaltiger bis zur Einspeisung kohlenhydrathaltiger Substrate erkennbar [7].

Hohe Methangehalte sind ebenfalls durch Substrate aus der Ernährungs- und Lebensmittelindustrie (z. B. Speiseabfälle) in Abfallvergärungsanlagen generierbar. Dabei muss allerdings ein bedeutend höherer Aufwand bei der Aufbereitung dieser Biomasse, bspw. durch Zerkleinerungs-, Sieb- oder Separationsverfahren (Abtrennung von Eisen, Steinen und Glas) oder durch den Reinigungsschritt des vorherigen Erhitzens der Abfallstoffe aus der Ernährungsindustrie auf 70 °C, betrieben werden [13].

Unabhängig von der Gasqualität und des genauen Herstellungsverfahrens des Rohbiogases muss dieses vor der Einspeisung ins Erdgasnetz zu Biomethan oder Bioerdgas aufbereitet werden. Dazu bedarf es einer optimalen Veredelung des Biomethans, dass dessen Nutzung in der öffentlichen Gasversorgung ohne Einschränkungen gewährleistet ist [7] [14]. Die oberste Priorität auf der Agenda der BGAA-Betreiber haben die Abtrennung unerwünschter NebenkompONENTEN aus dem Gasgemisch, sowie die Einhaltung der in den Normen des DVGW-Regelwerks (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) verankerten Richtwerte bzgl. Brenneigenschaften, Beschaffenheit und Qualität von Gasen aus regenerativen Quellen [7] [14].

Insgesamt umfasste die Liste der Deutschen Energie-Agentur (kurz: dena) im April 2015 bereits 208 Einspeiseprojekte von Biomethan ins deutsche Erdgasnetz [15]. In Güstrow, Mecklenburg-Vorpommern, wurde 2009 die BGAA mit dem höchsten Einspeisevolumen errichtet. Mit einem Investitionsvolumen von 100 Mio. € und einer Biomethan-Einspeiseleistung von 5.000 Nm<sup>3</sup>/Std., rangiert die mit der Separationstechnik der Druckwasserwäsche betriebene Anlage bzgl. der Einspeisekapazität weit vor der Konkurrenz [16]. Hinsichtlich der Gasgemischauftrennung mittels des Verfahrens der chemischen Wäsche (Aminwäsche) wurde 2010 in Zörbig, Sachsen-Anhalt, mit einer Leistung von 2.500 Nm<sup>3</sup>/Std. und einem Gesamtinvestitionsvolumen von 30 Mio. € das größte Einspeiseprojekt realisiert [17].

Die beiden Biomethan-Einspeiseanlagen (chemische Wäsche, Inbetriebnahme 2009 und Membrantechnik, Inbetriebnahme 2012) der ehemals im niedersächsischen Zeven ansässigen MT-Energie GmbH betragen jeweils 125 Nm<sup>3</sup>/Std. [15].

## 2.2 Biogasaufbereitungsverfahren

Ist ein Teil des produzierten Rohbiogases für die Einspeisung ins Erdgasnetz bestimmt, wird eine vorherige Aufbereitung in Form einer Methananreicherung (CO<sub>2</sub>-Abtrennung) notwendig. In Hinblick darauf gibt es in der Theorie verschiedene, in Abbildung 3 veranschaulichte, Verfahren zur Anreicherung von Methan [7].

Verfahren	Wirkprinzip/ Charakteristika	Erreichbarer CH <sub>4</sub> -Anteil	Sonstiges
Druckwechseladsorption (PSA)	Alternierende physikalische Adsorption und Desorption durch Druckwechsel	> 97 %	Vielzahl realisierter Projekte, vorherige Entschwefelung und Trocknung notwendig, geringe Anlagenregulierbarkeit, hoher Strombedarf, kein Wärmebedarf, hoher Methanschlupf, keine Prozesschemikalien
Druckwasserwäsche (DWW)	Physikalische Absorption mit Wasser als Lösungsmittel; Regeneration durch Druckreduktion	> 98 %	Vielzahl realisierter Projekte, erfordert keine vorgeschaltete Entschwefelung und Trocknung, flexible Anpassung an Gasvolumenstrom, hoher Strombedarf, kein Wärmebedarf, hoher Methanschlupf, keine Prozesschemikalien
Aminwäsche	Chemische Absorption mittels Waschlaugen (Amine), Regeneration über H <sub>2</sub> O-Dampf	> 99 %	Vielzahl realisierter Projekte, für kleine Gasvolumenströme, geringer Strombedarf (druckloses Verfahren), sehr hoher Wärmebedarf, minimaler Methanschlupf, hoher Waschmittelbedarf
Genosorb-Wäsche	Analog DWW mit Genosorb (bzw. Selexol) als Lösungsmittel	> 96 %	Einige Projekte realisiert, für große Anlagen wirtschaftlich empfehlenswert, erfordert keine vorgeschaltete Entschwefelung und Trocknung, flexible Anpassung an Gasvolumenstrom, sehr hoher Strombedarf, geringer Wärmebedarf, hoher Methanschlupf
Membrantrennverfahren	Bei Porenmembranen Druckgefälle zur Gastrennung, sonst Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen	> 96 %	Wenige Projekte realisiert, vorherige Entschwefelung und Trocknung notwendig, sehr hoher Strombedarf, kein Wärmebedarf, hoher Methanschlupf, keine Prozesschemikalien
Kryogene Verfahren	Gasverflüssigung durch Rektifikation, Tieftemperaturtrennung	> 98 %	Pilotanlagenstatus, vorherige Entschwefelung und Trocknung notwendig, sehr hoher Strombedarf, sehr geringer Methanschlupf, keine Prozesschemikalien

**Abb. 3:** Verfahren der Methananreicherung einer Biogasaufbereitungsanlage [7].

Zwar stellen die Genosorb-Wäsche, das kryogene Verfahren und das Membranverfahren Alternativen in der Biogasaufbereitung dar, beim überwiegenden Teil der 208 Einspeiseprojekt (s. Abschn. 2.1) wird die Methananreicherung jedoch mit einer rein chemischen Wäsche (chemische Absorption, 57 Anlagen), gefolgt von der Druckwasserwäsche (physikalische Absorption, 52 Anlagen) und der Druckwechseladsorption (Adsorption, 37 Anlagen) realisiert [15]. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass bei 28 Anlagenbauten die Art der Gasseparation nicht angegeben wurde.

Darüber welche dieser Trenntechniken des Rohgasgemisches am profitabelsten ist, kann, dem *Energy 2.0-Fachmagazin* gemäß, keine generelle Aussage getroffen oder Empfehlung gegeben werden. Aus dem Gesamtkontext muss der zukünftige Betreiber die für ihn jeweils wirtschaftlich attraktivste Art der Separation auswählen [18]. Dabei seien grundsätzlich eine projektbezogene Auslegung und die standortspezifischen Rahmenbedingungen bei der Auswahl des Verfahrens zu berücksichtigen [18]. Ein höherer Einspeisedruck am Standort des Bauvorhabens würde ggfs. für eine Nutzung der Druckwechseladsorption sprechen, während eine chemische Wäsche das Verfahren der Wahl wäre bei niedrigeren Einspeisedrücken und kostengünstigen Wärmequellen [18].

Im Verlauf der hier vorgelegten Dissertation wird ausschließlich die chemische Wäsche (Aminwäsche) als Separationstechnik hinsichtlich der  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ -Trennung betrachtet, analysiert und bewertet.

### 2.3 Aufbereitung des Rohgases mittels druckloser Aminwäsche

Die zu Beginn dieses Promotionsvorhabens als Forschungskooperationspartner fungierende MT-BioMethan GmbH aus dem niedersächsischen Zeven, mittlerweile übernommen von der Hitachi Zosen Inova Biomethan GmbH, einer Tochtergesellschaft der Schweizer Hitachi Zosen Inova AG (kurz: HZI AG), nutzte das Verfahren der drucklosen Aminwäsche zur Methanreicherung [8] [19]. Dieses, in Abbildung 4 dargestellte Verfahren, ist in einigen Fällen, in denen gereinigtes Methan dem Erdgasnetz zugeführt werden soll, einer Biogasanlage (vgl. Abb. 2) nachgeschaltet und soll in der Folge exemplarisch für die Reinigung mittels chemischer Gaswäsche genauer erläutert werden.

#### 2.3.1 Spezielles Biogasaufbereitungsverfahren der Firma HZI Biomethan GmbH

Das in der Biogasanlage mikrobiell produzierte Rohbiogas enthält zumeist, neben dem Zielprodukt Methan, einen hohen Anteil an unerwünschtem Kohlendioxid, sowie Spurenverunreinigungen von bspw. Schwefelwasserstoff, Ammoniak- und Wasserdampf.

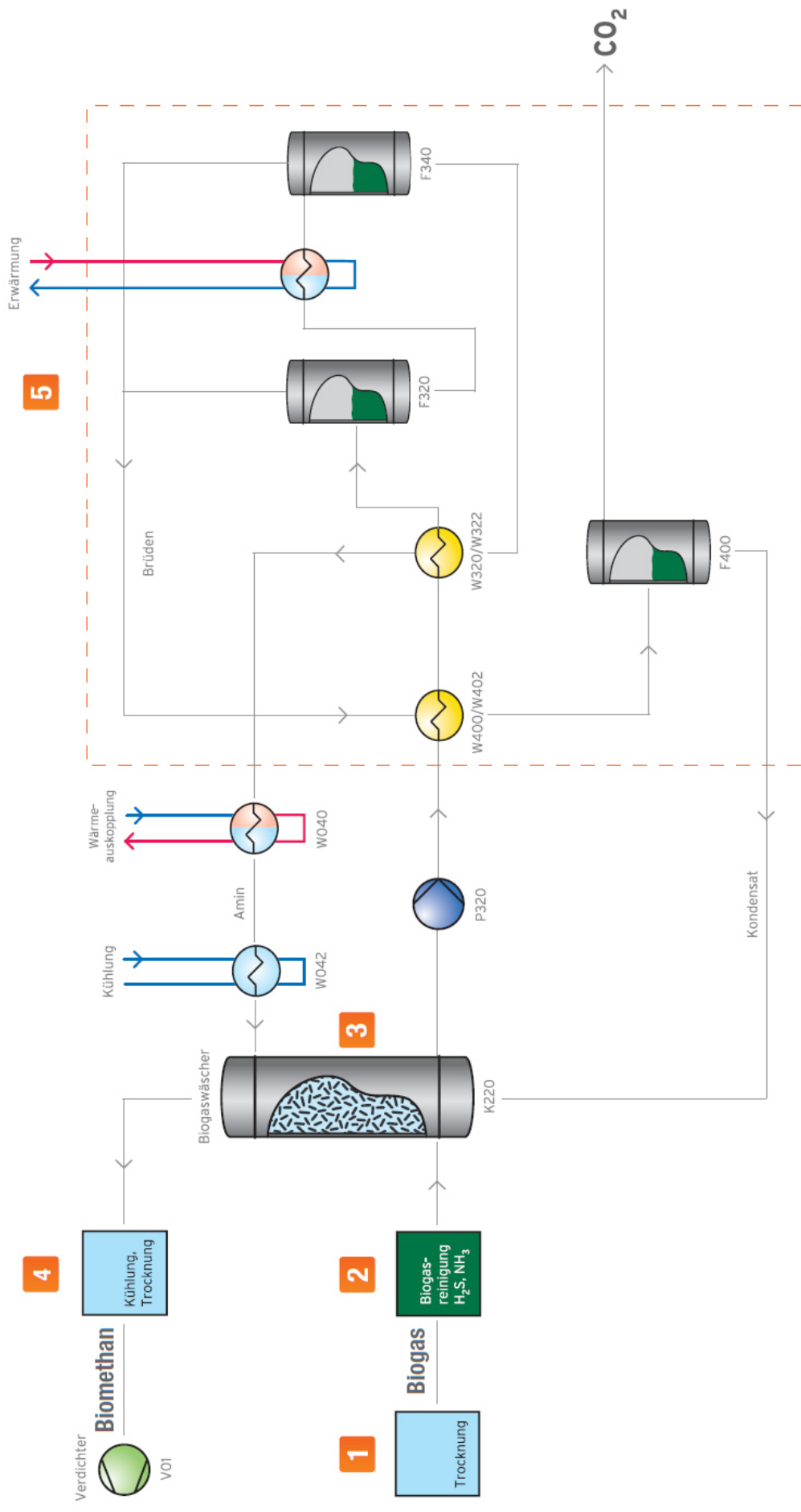
Im ersten Verfahrensschritt (Abb. 4, 1) wird das Rohbiogas getrocknet und somit der Wasserdampf entfernt. Das getrocknete Gasgemisch wird anschließend im ersten Reinigungsschritt (Abb. 4, 2) weitestgehend vom  $\text{NH}_3$  und, über einen speziell mit Kaliumjodid (KJ) beschichteten Aktivkohlefilter, vom  $\text{H}_2\text{S}$  befreit und der Absorptionskolonne (Biogaswäscher; Abb. 4, 3) zugeführt [20]. In dem mit Füllkörpern versehenem Biogaswäscher findet die chemische Separation des vorgereinigten  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ -Gasgemisches statt. Die wässrige Alkanolaminlösung (MT-BioMethan GmbH: Gemisch *N*-Methyldiethanolamin/Piperazin), auch Waschlösung genannt, berieselt dabei vom Kopf der Kolonne das emporströmende  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ -Gasgemisch. Im Gegenstromverfahren bei annäherndem Atmosphärendruck und unter dem Einfluss von Temperatur (40-50 °C, Betreiberangaben) wird das  $\text{CO}_2$  selektiv absorbiert (Abb. 4, 3). Dies geschieht aufgrund der chemischen Affinität der Waschlösung zum  $\text{CO}_2$ . Die Füllkörperpackung in der Absorptionskolonne gewährleistet durch eine Vergrößerung der Oberfläche einen massiven Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase. Das gereinigte Methan verlässt die Absorptionskolonne am Kopf und wird nach anschließender Kühlung, Trocknung und Verdichtung als Biomethan ins Erdgasnetz eingespeist (Abb. 4, 4).

Die Aminlösung mit dem chemisch gebundenen  $\text{CO}_2$  fließt aus dem unteren Teil des Biogaswäschers in einen Regenerator, um die Waschlösung zu zyklisieren (Abb. 4, 5). Dieser Verfahrensschritt stellt die Desorptionsphase dar, in welcher unter Zufuhr thermischer Energie (ca.  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , Betreiberangaben) das  $\text{CO}_2$  aus der Waschlösung abgetrennt wird (Auskochen) [4] [21]. Die regenerierte wässrige Alkanolaminlösung gelangt nachfolgend erneut in den Absorptionsprozess und wird kontinuierlich im Kreis geführt. Das abgetrennte  $\text{CO}_2$  wird klimaneutral aus dem Prozess entfernt [8].

J. Hofmann, M. Wecks und U. Freier vom Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig formulieren folgende Anforderungen an die Waschlösung [22]:

- × schnelle  $\text{CO}_2$ -Absorption innerhalb der Kolonne,
- × vollständige Desorption des  $\text{CO}_2$  aus der Aminlösung im Regenerationsschritt,
- × hohe  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität,
- × chemische Beständigkeit gegenüber  $\text{CH}_4$  (selektive  $\text{CO}_2$ -Abtrennung),
- × Stabilität gegenüber den benötigten Prozesstemperaturen.

Auf diesem Trennverfahren der drucklosen Aminwäsche der MT-BioMethan GmbH beruhen die Grundannahmen hinsichtlich der Problematik der nicht prognostizierbaren und weitestgehend undefinierten Schaumbildung im Biogaswäscher bei der Aufbereitung des Rohbiogases.



**Abb. 4:** Schematische Darstellung der Aufbereitung des Rohgases mittels des Verfahrens der drucklosen Aminwäsche der MT-BioMethan GmbH [8].

(K - Absorptionskolonne/Biogaswäscher, P – Pumpe, W – Wärmetauscher, F – Gasabscheider, V – Verdichter)

### 2.3.2 Problematik bei der Methananreicherung mittels druckloser Aminwäsche

Bei der Entfernung der sauren Gaskomponente CO<sub>2</sub> aus dem Gasstrommix können zahlreiche prozessabhängige Schwierigkeiten auftreten. Der Verlust von Aminlösung bei potentiell einsetzender Schaumbildung und -akkumulation, woraus eine Reduzierung der Absorptionskapazität und eine Verschlechterung der Gas-Spezifikationen resultieren, wird als eines der Kernprobleme im BGAA-Betrieb angesehen. Tritt Schaumbildung in einem übersteigertem Maß auf, führt dies primär wie o. e. zum Verlust von Absorptionslösung, zur Reduktion der Durchflussrate, zur Drosselung der Anlagenleistung und zur Anlagenüberschwemmung. Dabei kann der Schaum in die Pumpen und Kondensatschächte gelangen und durch Wartungsarbeiten und dem damit verbundenen Stillstand der BGAA die Prozesskosten erhöhen und den Profit negativ beeinflussen [4] [22] [23] [24] [25] [26]. Der letzte Part, der vorübergehenden Abschaltung der Aufbereitungsanlage stellt an dieser Stelle das Worst-Case-Szenario dar. Diese Probleme bei der Gasaufbereitung bestehen schon seit mehreren Dekaden. Bereits 1988 beschrieben C.R. Pauley und R. Hashemi Gegenmaßnahmen. Dies setzte sich bspw. fort bei Forschungen von R.G.F. Abry und R.S. DuPart (1995), sowie bei B. Thitakamol und A. Veawab (2008). Dabei wurden für eine temporäre Problemlösung z. B. mechanische Filtration, Kohlenstoffadsorption, Destillation der Waschlösung, eine Zugabe von frischer Aminlösung oder die Zudosierung von Antischaummitteln vorgeschlagen [23] [25] [26].

Eine nicht rein temporäre, sondern vielmehr dauerhafte Lösung hinsichtlich der Verhinderung der Schaumbildung in Gasaufbereitungsanlagen und der daraus resultierenden unterschiedlichsten Problematiken, wird bisher nicht in der Literatur beschrieben. Auch wenn eine Universallösung zur präventiven Schaumvermeidung bisher aussteht, werden in der Literatur u. a. (Schlamm-)Ablagerungen in verschiedenen Anlagensegmenten, erhöhte Gasgeschwindigkeiten, sowie generelle Verunreinigungen in der Absorptionslösung als Gründe für die Schaumbildung genannt [26]. Insbesondere Degradations<sup>1</sup>- und/oder Alterungsprodukte der Alkanolaminlösungen wurden frühzeitig Pauley und Hashemi als mögliche Ursachen für die Schaumbildung identifiziert [25]. Der Alterungsprozess der Waschlösung und die daraus resultierende breite Vielfalt an Alterungsprodukten, wird überdies in der Literatur als Grund für Veränderungen der Oberflächeneigenschaften (Oberflächenspannung und Viskosität) und die damit korrelierende Stabilisierung des Schaumes angeführt [25] [27] [28] [29]. Auch die mit der Zeit im Anlagenbetrieb einsetzende Korrosion wird auf den Degradationsprozess zurück-

---

<sup>1</sup> Degradation: Irreversible Alterungsreaktion mit unerwünschter Alterungsproduktbildung.

geführt. A. Chakma und A. Meisen beschreiben HEOD als für die Korrosion hauptverantwortliches Alterungsprodukt. Außerdem führen sie, dass die aus den Stahlapparaturen herausgelösten Eisen-Ionen einen Einfluss auf die Schaumbildung und dessen Stabilität nehmen [30].

In den Abbildungen 5 und 6 ist das Worst-Case-Szenario eingetreten und die Biogasaufbereitungsanlagen mussten, der übermäßigen Schäumung geschuldet, heruntergefahren werden. Abbildung 5 zeigt den geöffneten Biogaswäscher (Absorptionskolonne, s. Abb. 4 (3)). Während des Prozesses hat sich ein annähernd farbloser, leichter Schaum gebildet.



**Abb. 5:** Schaumbildung in einem Biogaswäscher der MT-BioMethan GmbH (Quelle: MT-BioMethan GmbH, nicht öffentlich zugänglich).

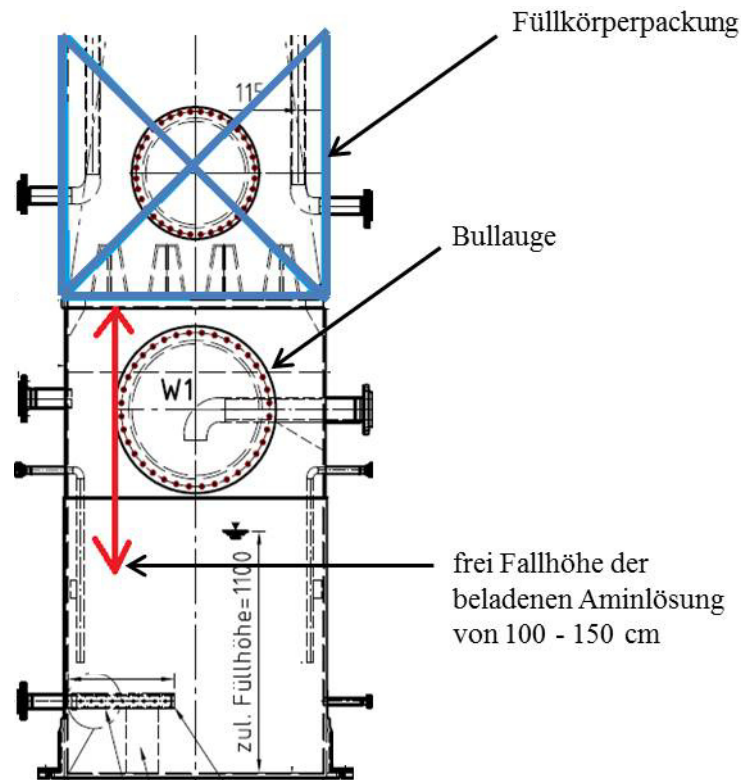
In Abbildung 6 ist ebenfalls ein Biogaswäscher einer anderen BGAA dargestellt (linkes Bild). Hier wird ersichtlich, dass im Prozessbetrieb eine, sich vom farblosen Schaum unterscheidende, dicke, bräunliche Schaumschicht entstanden ist.



**Abb. 6:** Schaumbildung 2 in einem Biogaswäscher der MT-BioMethan GmbH (Quelle: MT-BioMethan GmbH, nicht öffentlich zugänglich).

Neben den oben angeführten Gründen der Degradation der Aminlösung, den Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Absorptionslösungen und der Korrosion, wurde in dieser Arbeit ein weiteres im Anlagenbetrieb auftretendes und in der Literatur bisher unberücksichtigtes Phänomen auf seinen Einfluss in Bezug auf das Schäumungspotential und die Schaumstabilität untersucht. Dabei handelt es sich um die freie Fallhöhe der mit  $\text{CO}_2$  beladenen Waschlösung beim Austritt aus der Füllkörperpackung (blaue Markierung in Abb. 7) und das Auftreffen dieser Aminlösung auf das Sumpfprodukt. Anhand des Querschnittsschemas eines Biogaswäschers (Abb. 7) wird verdeutlicht, dass die Aminlösung, welche zuvor selektiv das  $\text{CO}_2$  gebunden hat, 100 bis 150 cm frei fällt (dargestellt durch roten Pfeil) und dann auf das im Sumpf befindliche Amin trifft. Exakt in diesem Bereich der Absorptionskolonne setzt im Regelfall die Schaumbildung ein. W1 in Abbildung 7 symbolisiert das Bullauge des Biogaswäschers, welches in den Abbildungen 5 und 6 geöffnet wurde, um den in diesem Bereich entstandenen Schaum zu beobachten.





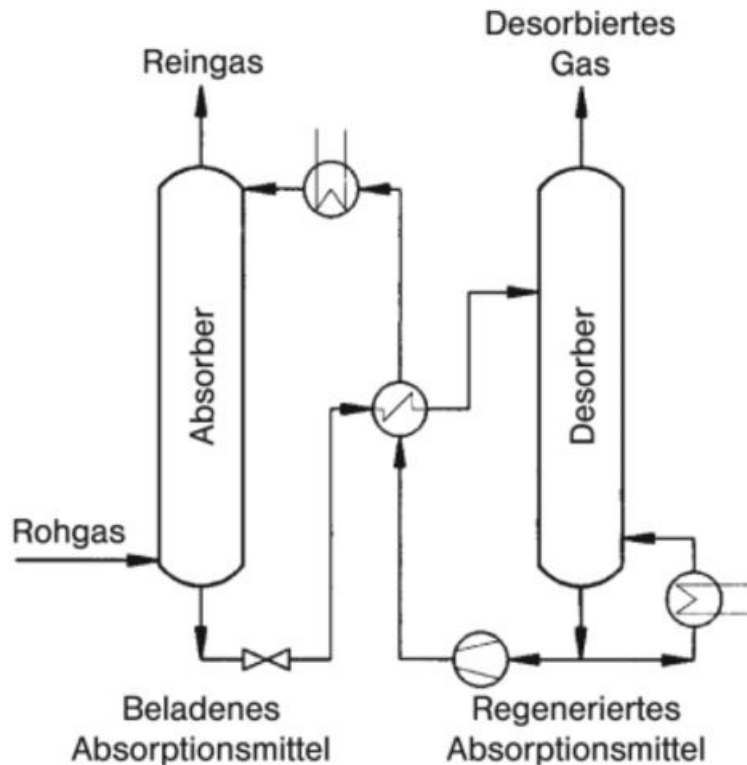
**Abb. 7:** Freie Fallhöhe der CO<sub>2</sub>-beladenen Waschlösung im unteren Teil des Biogaswäschers (Quelle: MT-BioMethan GmbH, nicht öffentlich zugänglich).

In dieser Arbeit wurde bei den eigenen Versuchsaufbauten zur Simulation der Schaumbildung die maximale freie Fallhöhe von 150 cm als Maßstab zur Anlagenauslegung angesetzt (s. Abschn. 3.2 / 3.4 / 3.5).

## 2.4 Absorptive Trennverfahren und CO<sub>2</sub>-Absorption

Unter absorptiven Separationsverfahren wird im Allgemeinen das in Kontakt bringen eines Gases mit einer Flüssigkeit verstanden. Dabei werden eine oder mehrere Gaskomponenten von der Gasphase in die Flüssigkeit absorbiert. Das Trennprinzip beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Gaskomponenten in der Waschlösung. Unterschieden wird hierbei zwischen physisorptiver und chemisorptiver Abtrennung [4] [31] [32]. Die zu entfernende Komponente wird Absorptiv, das dafür benötigte flüssige Hilfsmittel Absorbens, Waschmittel oder Absorptionsmittel genannt. Wird im weiteren Verlauf das Absorptiv im Absorbens gebunden, wird es Absorpt genannt, wobei wiederum Absorbens plus Absorpt unter dem Namen Absorbat bekannt sind [31].

Die Abbildung 8 zeigt schematisch eine Absorptions-/Desorptionsanlage [32]. In der Biogasaufbereitung wird mit einem flüssigen Absorptionsmittel chemisorptiv das  $\text{CO}_2$  selektiv aus dem Rohbiogasstrom entfernt und das Zielprodukt  $\text{CH}_4$  damit gereinigt. Das Absorptionsmittel (hier: wässrige Aminwaschlösung) wird durch einen Regenerations-/Desorptionskreislauf in die Absorptionskolonne zurückgeführt werden.



**Abb. 8:** Schematische Darstellung einer Absorptions-/Desorptionsanlage [32].

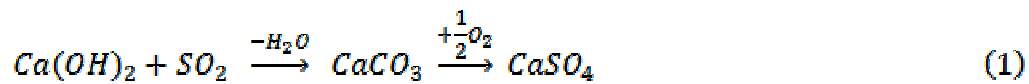
Das vorverdichtete Roh(bio)gas wird im unteren Teil in den Absorber geführt und von dort im Gegenstrom mit dem Waschmittel in Kontakt gebracht. Nach der selektiven Abtrennung der unerwünschten Komponente  $\text{CO}_2$ , wird die beladene Absorptionslösung am Sumpf abgezogen und dem Regenerationszyklus zugeführt, während das gereinigte  $\text{CH}_4$  am Kopf des Absorbers anfällt. Im Regelfall wird der Absorber bei erhöhtem Druck und niedriger Temperatur betrieben, um eine hohe Abtrennrates der verunreinigenden Komponente ( $\text{CO}_2$ ) zu erzielen. Alternative Verfahren arbeiten annähernd drucklos. Die beladene Waschlösung wird bei Temperaturen von 140-150 °C und Drücken von 3-4 bar Überdruck regeneriert. Das abgetrennte Gas  $\text{CO}_2$  fällt am Kopf des Desorbers an. Das Absorptionsmittel wird gekühlt zurück zum Kopf des Absorbers gepumpt [8] [32].

Für die optimale Wahl des Absorptionsmittels werden folgende Kriterien betrachtet [32]:

- hohe Selektivität,
- hohe Kapazität (gute Löslichkeit der zu absorbierenden Komponente/n),
- leichte Regenerierbarkeit,
- hohe chemische und thermische Stabilität,
- Ungiftigkeit,
- geringer Dampfdruck,
- niedrige Viskosität und niedriger Schmelzpunkt,
- geringe Korrosivität,
- niedriger Marktpreis und gute Verfügbarkeit.

Bei der Chemisorption folgt auf die physikalische Absorption eine chemische Reaktion zwischen einzelnen Gasbestandteilen und dem Absorptionsmittel. Die Reaktion ist temperatur- und druckabhängig, sowie reversibel. Bei der Auslegung des Absorptionsprozesses muss neben der Gaslöslichkeit hier auch die Kinetik und das Gleichgewicht der chemischen Reaktion berücksichtigt werden [4] [32]. Im Gegensatz zur Chemisorption bewirken bei der Physisorption physikalische Kräfte, dass die absorbierten Gasteilchen in das Waschmittel wandern und in diesem gebunden werden. Mit steigendem Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit nimmt die Gaslöslichkeit zu (Henry-Gesetz). Unter Voraussetzung gleicher Partialdrücke aller Gaskomponenten nimmt, mit steigender Bindungsstärke einzelner Gaskomponenten in der Flüssigkeit, deren Löslichkeit und somit deren Konzentration in der Waschlösung zu [4]. Beispielsweise muss bei der Erdgas- und der Erdölproduktion der Schwefelwasserstoff mit einer wässrigen Aminwaschlösung (MEA) abgetrennt werden. Der relativ stark saure Schwefelwasserstoff wird selektiv vom MEA als Ammoniumsalz gebunden. In der Desorption wird der Schwefelwasserstoff unter thermischer und oxidativer Behandlung in elementaren Schwefel überführt und kann anschließend für die Schwefelsäureproduktion verwendet werden. Im zweiten Schritt kann das schwächer saure  $\text{CO}_2$  durch eine wässrige Kaliumcarbonat-Lösung ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) absorptiv entfernt werden. In einer reversiblen Reaktion entsteht bei der sogenannten „Pottasche-Wäsche“ Kaliumhydrogencarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ) [33].

In einem weiteren Beispiel wird bei der Rauchgasentschwefelung eine wässrige Schlämme aus Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) eingesprüht und bildet unter Wasserabspaltung mit Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) Calciumsulfid ( $\text{CaSO}_3$ ). Dieses wird im weiteren Prozessschritt mit Sauerstoff zu Gips oxidiert (s. Gleichung 1) [33]. Diese Reaktion ist irreversibel.



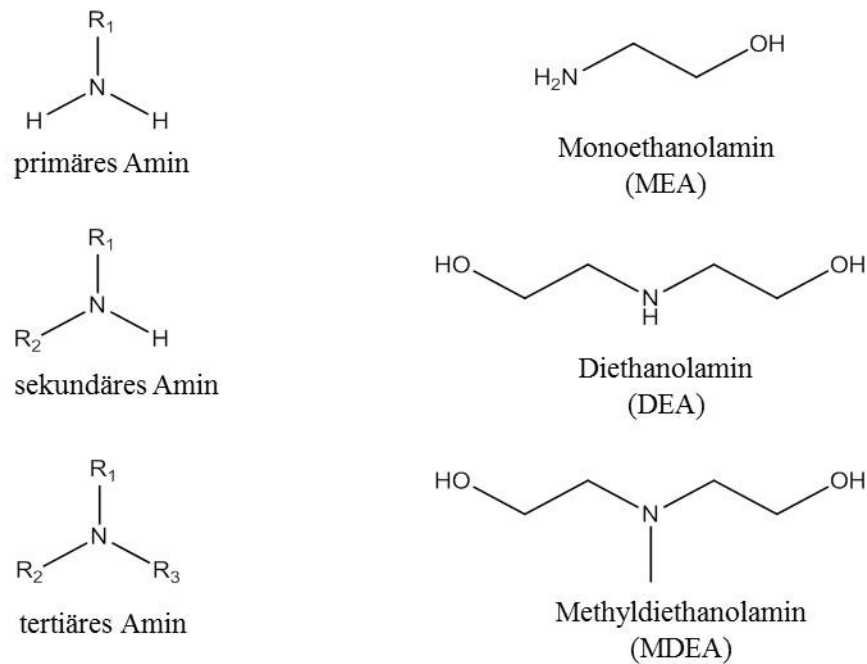
Im Gegensatz zur reinen Physisorption entstehen bei der Chemisorption stärkere und oftmals spezifischere Bindungskräfte zwischen Absorbens und Absorptiv. Dies führt dazu, dass die Beladungskapazität der Waschflüssigkeit und die Selektivität der absorbierten Menge an im Gasgemisch unerwünschten Komponenten höher ist [4].

Hinsichtlich der Desorption können chemische Absorptionsmittel ausschließlich unter hohem energetischem Aufwand regeneriert werden, während bei der physikalischen Absorption leichte Erwärmung in Kombination mit Entspannung und Austreiben flüchtiger Bestandteile in die Gasphase durch bspw. Ausblasen mit Luft (Strippen) erfolgen kann [4]. Nach J. Hofmann et al. stellt die Desorptionsphase folgende Anforderungen an das Selektivlösemittel [22]:

- × schnelle und vollständige Desorption,
- × Temperaturbeständigkeit,
- × keine irreversiblen Reaktionen mit CO<sub>2</sub>.

#### 2.4.1 Absorptive CO<sub>2</sub>-Abtrennung in wässrige Alkanolaminlösungen

In der chemischen Industrie werden wässrige Alkanolaminlösungen bereits seit den 1930er Jahren in der absorptiven Sauggaswäsche verwendet [34]. Die zur Absorption von CO<sub>2</sub> eingesetzten Amine weisen zumindest eine Amino- und Hydroxylgruppe auf. Die allgemeinen Strukturformeln von primären, sekundären und tertiären Aminen, sowie ausgewählte Beispiele von hinsichtlich der Reaktivabsorption industriell relevanten Alkanolaminen, sind in Abbildung 9 dargestellt [35]. Die quartären Amine (Ammoniumverbindungen) sind hier nicht berücksichtigt.



**Abb. 9:** Strukturformel primärer, sekundärer und tertiärer Alkanolamine ( $R_{1/2/3}$  – Organyl-Rest, kein Acyl-Rest) i.A.a. [35].

Aus chemischer Perspektive ist die Aminogruppe eine basische funktionelle Gruppe, durch welche die für die Absorption saurer Gaskomponenten nötige Basizität erzeugt wird. Die Stärke der Basizität wird z. B. durch die Länge der Kohlenstoffkette, die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen und durch potentiell existierende sterische Hinderungen beeinflusst [35]. Darüber hinaus nimmt die Basizität mit steigendem Substitutionsgrad zu. Die mehr vorhandenen Substituenten, wie bspw. Alkyl- oder Aryl-Gruppen, konzentrieren die Elektronendichte am Stickstoffatom, wodurch eine Protonenanlagerung vereinfacht wird. Auf der anderen Seite wird in wässrigen Lösungen das Amin hydratisiert, was durch die vom Wassermolekül hervorgerufene sterische Hinderung zu einer Hemmung der Protonenanlagerung führen kann [35].

Im Kontrast zur Aminogruppe ist die Hydroxylgruppe für die im Allgemeinen stattfindende Reduzierung des Dampfdruckes verantwortlich. Zusätzlich erhöht die Hydroxylgruppe die Wasserlöslichkeit der Amine und stellt damit ein Hauptkriterium für die facettenreiche Anwendung wässriger Alkanolaminlösungen (10-50 Gew.-% Aminanteil) im industriellen Alltag dar [35].

Des Weiteren unterschieden sich die primären, sekundären und tertiären Amine in ihrer Beladungskapazität und Selektivität gegenüber  $CO_2$  und in ihrem Korrosionspotential gegenüber Stahlbauteilen von Absorptionsanlagen. Auch in Bezug auf die Umweltverträglichkeit muss zwischen den unterschiedlichen Aminklassen differenziert werden. An dieser Stelle ist bspw.

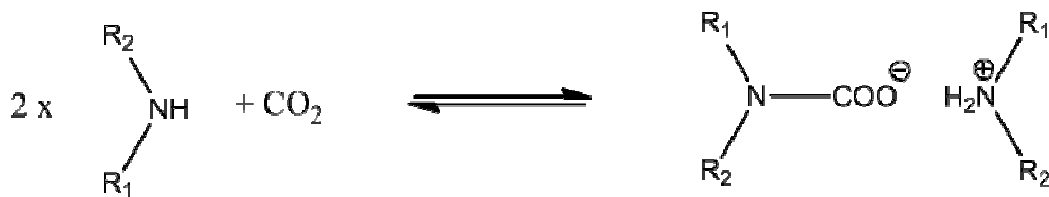
das tertiäre Amin MDEA jenes mit dem geringsten Gesundheits- und Umweltschädlichkeitspotential. Auch die Korrosivität von MDEA ist im Vergleich zu MEA und DEA geringer [4].

#### 2.4.2 Alkanolamine in der absorptiven CO<sub>2</sub>-Chemie

Da die Gruppe der Alkanolamine heutzutage in Bezug auf die Absorption von CO<sub>2</sub> aus Prozessgasströmen von größter Wichtigkeit ist, sollen im Nachfolgenden die Reaktionen primärer, sekundärer und tertiärer Alkanolamine mit CO<sub>2</sub> vorgestellt werden. Auch die Bedeutung der Aktivierung von Alkanolaminen, um die CO<sub>2</sub>-Absorption zu optimieren, wird aufgezeigt. Das Hauptaugenmerk soll im gesamten weiteren Verlauf dieser Arbeit auf den verwendeten Aminen MDEA, PZ, MP und AEEA liegen.

##### 2.4.2.1 CO<sub>2</sub>-Absorption durch primäre und sekundäre Amine

Primäre Amine (z. B. MEA, DGA), sekundäre Amine (z. B. DEA, DIPA) und sterisch gehinderte Amine reagieren generell schnell mit CO<sub>2</sub> unter der Bildung von Carbamaten (Gl 2 und Abb. 10) [36] [37].



**Abb. 10:** Carbamat-Bildung: Reaktion primärer und sekundärer Amine mit CO<sub>2</sub> (primär: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH / sekundär: R<sub>1/2</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) i.A.a [37].

Sterisch gehinderte Amine werden von P. D. Vaidya et al. definiert als primäres Amin, bei welchem die Aminogruppe an ein tertiäres, oder als sekundäres Amin, bei welchem die Aminogruppe an ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist [36].

Die Reaktion von primären, sekundären und sterisch gehinderten Aminen mit CO<sub>2</sub> wird in der Literatur mechanistisch über zwei verschiedene Prozesse erklärt:

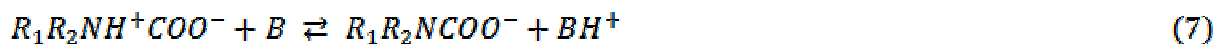
- (1) Zwitterionen-Mechanismus,
- (2) Termolekular-Mechanismus.

Davon unabhängig sind in wässrigen Aminlösungen nach P. D. Vaidya et al. und J. Kemper folgende Reaktionen (2) bis (5), wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> an Abb. 10 angelehnt sind, unbedingt zu berücksichtigen [35] [36]:

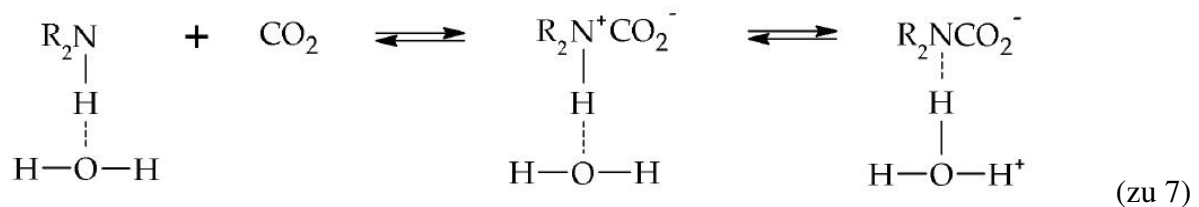


## (1) Zwitterionen-Mechanismus

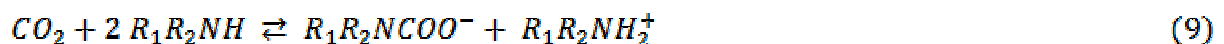
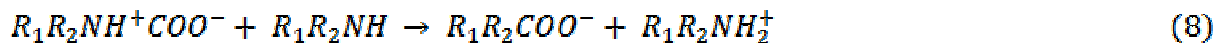
Der Zwitterionen-Mechanismus, vorgeschlagen von M. Caplow im Jahr 1968 [38] und später eingeführt von P. V. Danckwerts 1979 [39], beschreibt die Reaktion von  $CO_2$  mit einem primären, sekundären oder sterisch gehinderten Amin in zwei Schritten unter Bildung eines Zwitterions als Intermediat (Gl. 6) und der anschließenden Reaktion des Intermediats mit einer Base (B) zu einem Carbamat (Gl. 7) [35] [38]:



Eine Beispielreaktion sei hier mit Wasser als deprotonierende Base angeführt [35].



Alternativ kann analog zu Gl. 7 statt des Wassers auch das Amin selbst als deprotonierende Base bei der Carbamat-Bildung fungieren (Gl. 8). Ist dies der Fall, kann der Beitrag von  $H_2O$  und  $OH^-$  an der Gesamtreaktion (Gl. 9) vernachlässigt werden [35].



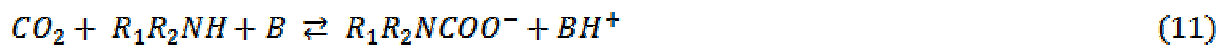
Eine weitere relevante Reaktion bei der  $CO_2$ -Absorption von Aminen ist die Carbamat-Hydrolyse (Gl. 10) [35].



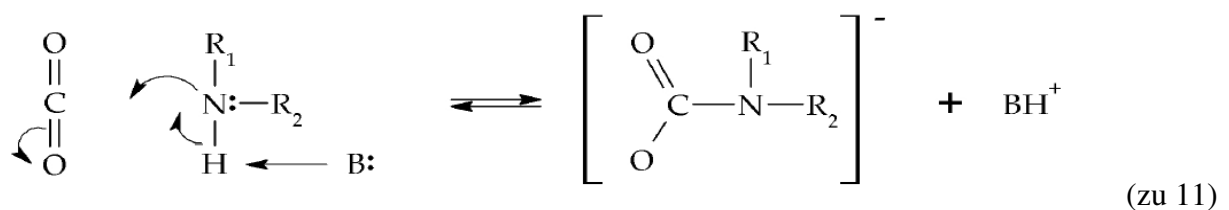
Bei dieser Hydrolyse entstehen das Hydrogencarbonat-Anion und ein primäres Amin. Da die Hydrolyse sehr langsam verläuft, sind die Carbamate primärer Amine relativ stabil. Laut J. Kemper [35] sind die Carbamate sekundärer Amine weniger stabil, was zu einer Erhöhung der Kapazität von 0,50 mol CO<sub>2</sub> pro mol primäres Amin führt. Die Hydrolyse von beim Absorptionsvorgang von CO<sub>2</sub> mit sekundären Aminen entstandenen Carbamaten ist stärker ausgeprägt, woraus resultiert, dass mehr freies Amin für erneute Absorptionsreaktionen mit CO<sub>2</sub> zur Verfügung steht.

## (2) Termolekular-Mechanismus

Einen alternativen Ansatz zum nicht im Detail nachgewiesenen Zwitterion-Mechanismus stellt der Termolekular-Mechanismus dar. Diese zunächst von J.E. Crooks und J.P. Donnellan im Jahr 1989 [40] beschriebene und später von P.D. Vaidya und E.Y. Kern (2007) [41] eingeführte optionale Herangehensweise, basiert auf der Annahme einer zeitgleichen Reaktion desamins mit CO<sub>2</sub> und einer Base (B ≙ H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup> oder Amin) (Gl.11) [35]



Der einstufige Mechanismus der Carbamat-Bildung im Termolekular-Konzept wird von J. Kemper wie folgt beschrieben [35]:



Der lose gebundene Komplex aus Gleichung 13 zerfällt unter gleichzeitigem Freigeben der einzelnen Verbindungen.

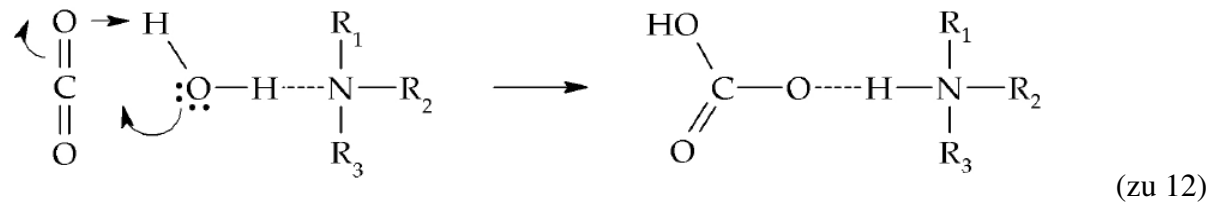
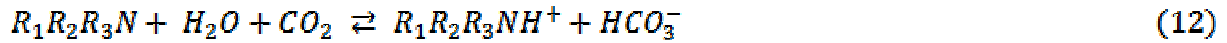
In der Literatur ergab der Vergleich von P. D. Vaidya und E. Y. Kenig [36] beider Konzepte des Zwitterionen- und des Termolekular-Mechanismus eine gleich gute Anwendbarkeit auf die Beschreibung der CO<sub>2</sub>-Absorptionsreaktionen primärer, sekundärer und sterisch gehinderter Amine.

### 2.4.2.2 CO<sub>2</sub>-Absorption durch tertiäre Amine

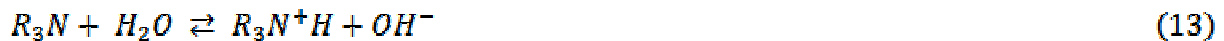
Da tertiäre Amine (hier:  $\text{R}_3\text{N}$ ) kein stickstoffgebundenes Wasserstoffatom besitzen, kann die Reaktion der Carbamat-Bildung in der Regel nicht stattfinden. Zwar zogen E. Jorgensen und C. Faurholt im Jahr 1954 eine direkte Reaktion von tertiären Aminen mit CO<sub>2</sub> bei extrem



hohen pH-Werten über 12 in Betracht [42], J. Benitez-Garcia et al. bestätigten jedoch 1991 die Vernachlässigbarkeit dieser Reaktion bei pH-Werten kleiner 12 [43]. T. L. Donaldson und Y. N. Nguyen [44] schlugen 1980 einen basisch katalysierten Reaktionsmechanismus vor, wobei das basische, tertiäre Amin selbst als Katalysator bei der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  fungiert (Gl. 12) [35].



Nach P. D. Vaida und E. Y. Kenig ist die Dissoziationsreaktion analog derer bei primären und sekundären Aminen (vgl. Gl. 5) in wässrigen Lösungen ebenfalls wahrscheinlich (Gl. 13) [36].



Des Weiteren wurde von W.-C. Yu et al. 1985 die basisch katalysierte Reaktion tertiärer Amine mit  $\text{CO}_2$  zum Hydrogencarbonat über einen Zwitterionen-Mechanismus postuliert (Gl. 14 und 15) [45].

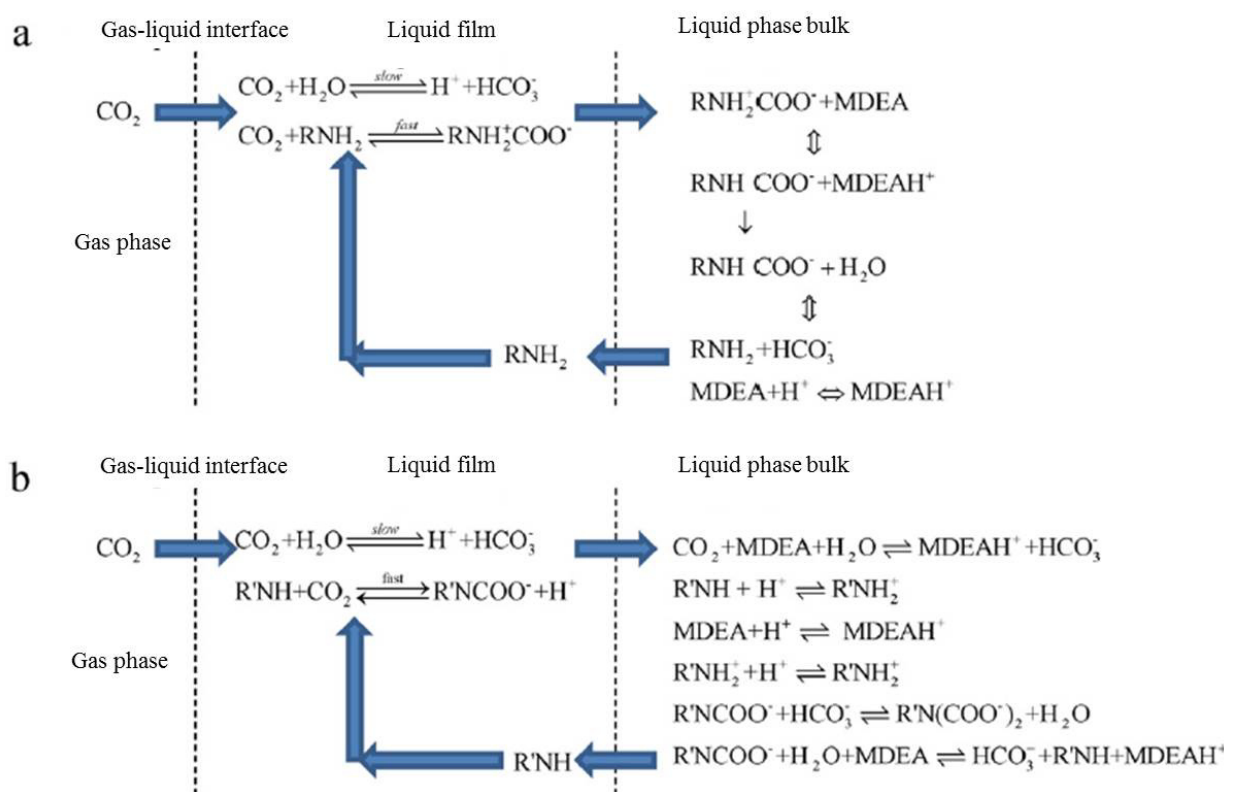


#### 2.4.2.3 $\text{CO}_2$ -Absorption in aktivierten Aminlösungen

Nach A.T. Zoghi et al. [46] nimmt die Absorptionskapazität für Sauer gases von primären, über sekundäre zu tertiären Aminen ab. Da der Energiebedarf für die Lösemittelrückgewinnung aber in identischer Reihenfolge der Amine ebenfalls sinkt [46] und die  $\text{CO}_2$ -Absorptionskapazität tertiäre Amine durch die Zugabe geeigneter Aktivatoren (primäre oder sekundäre Amine) signifikant gesteigert werden kann, finden tertiäre Amine, wie das MDEA, welche mit niedersubstituierten Aminen aktiviert wurden, im Sektor der Gasaufbereitung weiterhin breite Anwendung.

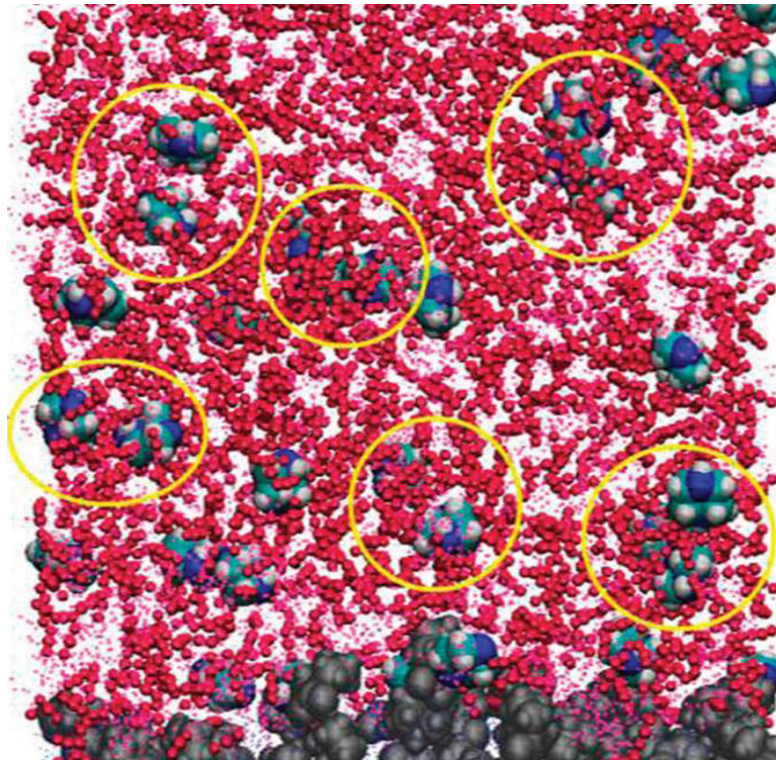
Die Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Absorptionskapazität von MDEA durch dessen Aktivierung mit einem primären Amin (a, AMP) und einem sekundären Amin (b, PZ) ist in Abbildung 11 gra-

phisch dargestellt. Diesbezüglich beschreiben Lu et al. (2007) [47] eine kinetisch begünstigte CO<sub>2</sub>-Absorption von primären und sekundären Aminen in der Nähe der Gas-Flüssig-Grenzfläche, da dort die CO<sub>2</sub>-Konzentration hoch sei. Das Carbamat-Produkt der Reaktion dringt in die flüssige Phase ein, in welcher es mit dem Überschuss-MDEA reagieren kann. Daraus resultiert, dass der Aktivator, wie hier beispielsweise 2-Amino-2-methyl-1-propanol oder Piperazin, regenerieren, zurück in die flüssige Grenzschicht und zur Phasengrenzfläche gelangen und dort erneut mit CO<sub>2</sub> reagieren können. Aus dieser Iteration des Prozesses der CO<sub>2</sub>-Reaktion mit den Aktivatoren folgt die Erhöhung der Absorptionsrate [47].



**Abb. 11:** Mechanismus der Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Absorptionsrate in wässrigen MDEA-Lösungen durch die Zugabe von primären (a - AMP) und sekundären (b - PZ) Aminen [47].

Piperazin ist derzeit der in der Industrie am weitesten verbreitete und auch in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzte Aktivator. In einem Simulationsmodell (s. Abb. 12) beschreiben A. H. Farmahini et al. [48] detailliert, wie die CO<sub>2</sub>-Dichte (rote Bereiche) in der Nähe der Piperazin-Moleküle (blau-weißer Bereich) in einer wässrigen MDEA/PZ-Lösung steigt.



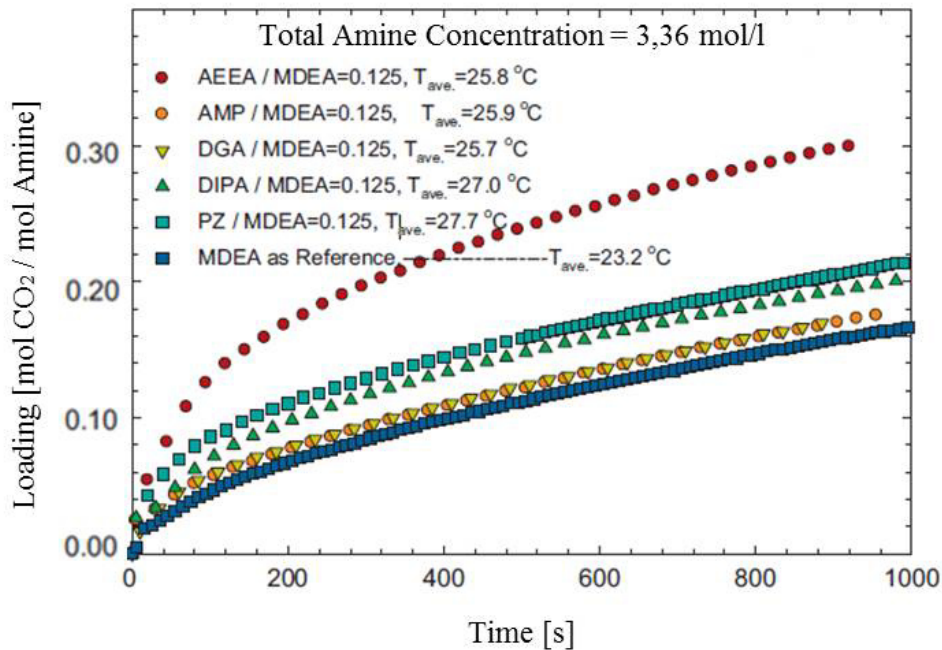
**Abb. 12:** Agglomeration von  $\text{CO}_2$  an Piperazin-Molekülen (rot  $\triangleq$   $\text{CO}_2$  ; grün/weiß  $\triangleq$  Piperazin; grau  $\triangleq$   $\text{PZH}^+$  und  $\text{PZCOO}^-$ ) [48].

Diese Agglomeration des  $\text{CO}_2$  in der Umgebung der PZ-Moleküle führt zu einer starken Ausprägung einer  $\text{CO}_2$ -Reaktion mit PZ zu  $\text{PZCOO}^-$  und  $\text{PZH}^+$ , wobei das PZ selbst als katalytische Base agiert (vgl. Gl. 11) [48]. Entgegen der anerkannten These, dass saure Gase und explizit  $\text{CO}_2$  von wässrigen Aminlösungen selektiv gebunden werden, stellen die Autoren A. H. Farmahini et al. anhand ihrer Simulationen die Hypothese auf, dass die Amino-Gruppen in den MDEA- und PZ-Molekülen gleichermaßen für ein Einfangen von Methan verantwortlich sind [48].

In ihrem Übersichtsbericht von 2012 stellten A. T. Zoghi et al. [46] eine Zusammenfassung verschiedener Aktivatoren und deren Wirksamkeit hinsichtlich der  $\text{CO}_2$ -Beladungskapazität in einer wässrigen 3,36 molaren MDEA-Lösung in den Vordergrund.

In Abbildung 13 sind die Profile der  $\text{CO}_2$ -Beladungskapazitäten über die Zeit für die Aktivatoren AEEA, AMP, DGA, DIPA und PZ (jeweils in gleicher Konzentration einer wässrigen MDEA-Lösung beigemischt) einer nicht aktivierten wässrigen MDEA-Lösung gegenübergestellt [46]. Da die Temperaturen bei denen gemessen wurde, den Umgebungen oder der  $\text{CO}_2$ -Absorptionswärme geschuldet, untereinander innerhalb der aktivierten Lösungen um bis zu 2,0 °C und von der aktivatorfreien MDEA-Lösung um bis zu 4,5 °C abweichen, können die

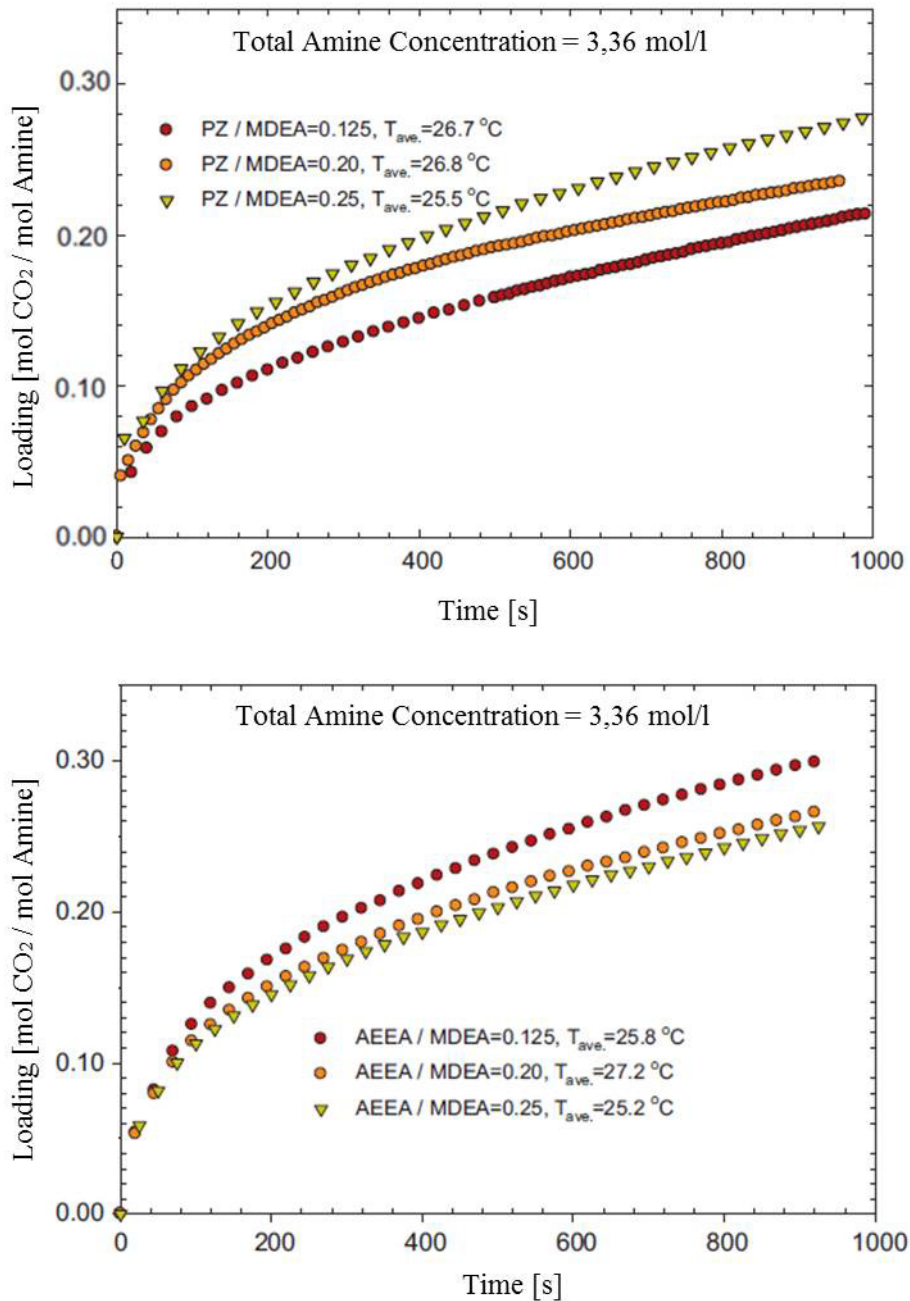
Kurven zwar nicht exakt miteinander verglichen werden, es sind jedoch unterschiedliche Trends erkennbar.



**Abb. 13:** Effekt verschiedener Aktivatorzugaben zu MDEA auf die Absorptionsrate von CO<sub>2</sub> (MDEA: N-Methyldiethanolamin; PZ: Piperazin; AEEA: Aminoethylethanolamin; AMP: 2-Amino-2-methyl-1-propanol; DGA: Diglycolamin; DIPA: Diisopropylamin) [46].

Die mit weitem Abstand höchste CO<sub>2</sub>-Beladung (ca. 0,30 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol Amin nach 900 s) und CO<sub>2</sub>-Absorptionsgeschwindigkeit weist das Gemisch AEEA/MDEA auf. Dies stellt den Hauptgrund dafür dar, den Fokus bzgl. des Alternativaktivators in dieser Abhandlung auf AEEA zu legen. Das System PZ/MDEA zeigt die nächsthöchste CO<sub>2</sub>-Beladung (ca. 0,20 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol Amin nach 900 s). Die nicht aktivierte MDEA-Lösung hat die niedrigste Affinität zu CO<sub>2</sub> und somit die niedrigste CO<sub>2</sub>-Absorptionskapazität (ca. 0,14 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol Amin nach 900 s). Dabei wird nicht weiter ausgeführt, ob dies an der niedrigeren Versuchstemperatur liegen könnte. Alle weiteren aktivierten Systeme liegen im Bereich zwischen der nicht aktivierten MDEA-Referenz und dem PZ/MDEA-System [46].

In der Abbildung 14 sind die CO<sub>2</sub>-Kapazitäten der Systeme PZ/MDEA (obere Graphik) und AEEA/MDEA (untere Graphik) basierend auf der Zugabe verschiedener Aktivator-Mengen dargestellt [46].



**Abb. 14:** Effekt des molaren Verhältnisses von PZ/MDEA (oben) und AEEA/MDEA (unten) auf die CO<sub>2</sub>-Beladungskapazität bei konstanter Gesamaminkonzentration von 3,36 Mol/l [46].

Generell ist, wie in Abbildung 13 erkennbar, dass mit steigender Temperatur auch die CO<sub>2</sub>-Absorptionskapazität der Amine steigt. Bestätigt wird dieser Trend für PZ/MDEA von S. Bishnoi und G. T. Rochelle [49] für DGA/MDEA von M. A. Pacheco et al. [50] und für das System AMP/MDEA von S. Xu et al. [51]. Während jedoch die Mischung PZ/MDEA den Trend zeigt, dass mit ansteigender Aktivator-Menge auch die CO<sub>2</sub>-Beladungskapazität und die Absorptionsgeschwindigkeit steigen, weist das AEEA/MDEA-System den exakt gegenläufigen Trend auf. Dies lässt darauf schließen, dass bei einer nur geringen Temperaturabwei-

chung zwischen den Messreihen das molare Verhältnis Aktivator/Leitamin<sup>2</sup> der dominierende Faktor für die Aminbeladung mit CO<sub>2</sub> und die CO<sub>2</sub>-Absorptionsgeschwindigkeit ist [46].

### 2.4.3 Alterung wässriger Aminlösungen

Ein Hauptproblem in der chemisch-absorptiven Gasaufbereitung ist die Degradation der eingesetzten wässrigen Alkanolaminlösung. Begünstigt wird der Amin-Abbau durch die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> und/oder O<sub>2</sub>, die im Regenerationsschritt benötigten hohen Temperaturen zur CO<sub>2</sub>-Desorption von 120-150 °C, sowie durch die Anwesenheit von Metallionen aus der chemischen Entschwefelung oder durch korrosive Einwirkungen [4] [7] [35]. Bereits M. M. Keaton et al. (1983) [52] und A. Chakma (1987) [53], sowie H. Lepaumier et al. [54] in neueren Untersuchungen (2009), beschrieben den Verlust an für die absorptive Aufbereitung essentieller Aminlösung, die Erhöhung der Korrosivität und der Viskosität, sowie potentiell einsetzende Schaumbildung, als aus der Alterung resultierende prozessbegleitende Komplikationen.

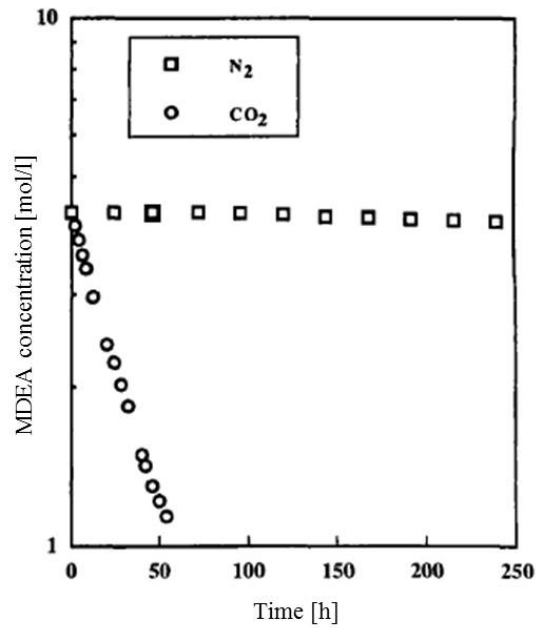
Daran anknüpfend, sollen im weiteren Verlauf verschiedene die Alterung der Aminlösungen beeinflussende Parameter diskutiert werden. Darüber hinaus werden allgemeine Reaktionsmechanismen der Alterung und explizit für die in dieser Arbeit verwendete Mechanismen, sofern bekannt, vorgestellt.

#### 2.4.3.1 Einflussfaktoren auf die Alterung von Alkanolaminen

Zur Frage der zentralen Bedeutung der Temperatur im Alterungsprozess von Aminen, konnten A. Chakma und A. Meisen [55] in einer Studie belegen, dass unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 200 °C und einem N<sub>2</sub>-Partialdruck von 25,9 bar ( $\cong$  2,59 MPa) die MDEA-Lösung über eine Zeit von 240 Stunden nur geringfügig altert. Bei identischen Bedingungen nimmt die MDEA-Konzentration bei Anwesenheit von CO<sub>2</sub> statt N<sub>2</sub> signifikant ab (vgl. Abb. 15). In der Literatur wird daher die alleinig thermische Alterung der Amine, ohne die Gegenwart saurer Gase, als größtenteils vernachlässigbar angesehen.

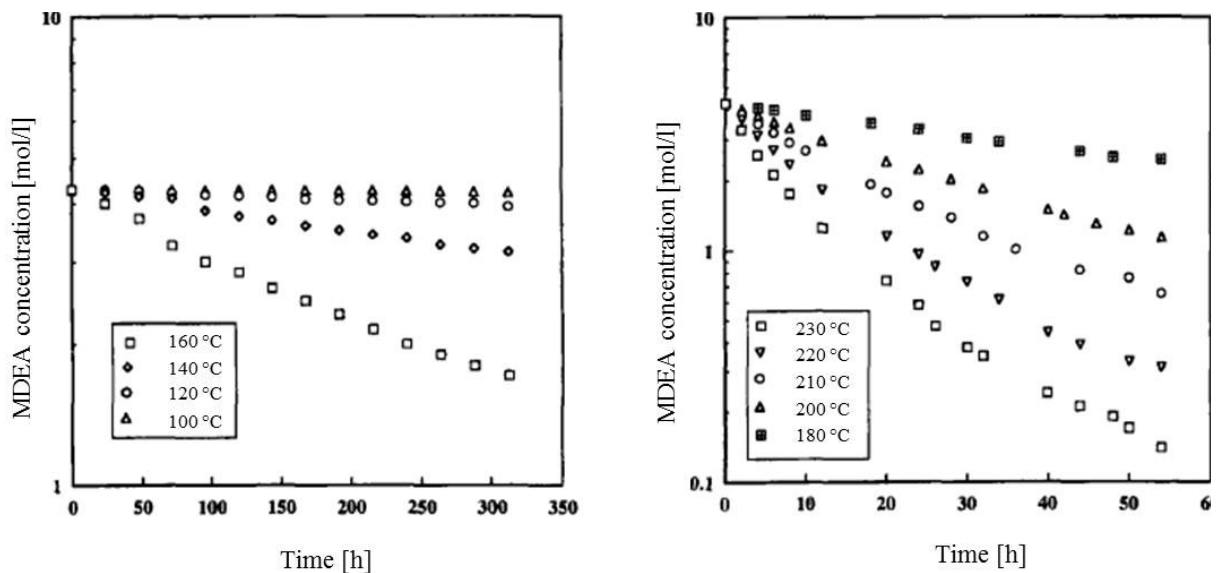
---

<sup>2</sup> Als Leitamin wird das in der Lösung höher konzentrierte Amin bezeichnet; hier ausschließlich MDEA.



**Abb. 15:** MDEA-Konzentration als Funktion der Zeit unter  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Einfluss (MDEA-Startkonzentration = 4,28 Mol/l; Temperatur 200 °C; Schutzgaspartialdruck 2,59 MPa / 25,9 bar) i.A.a. [55].

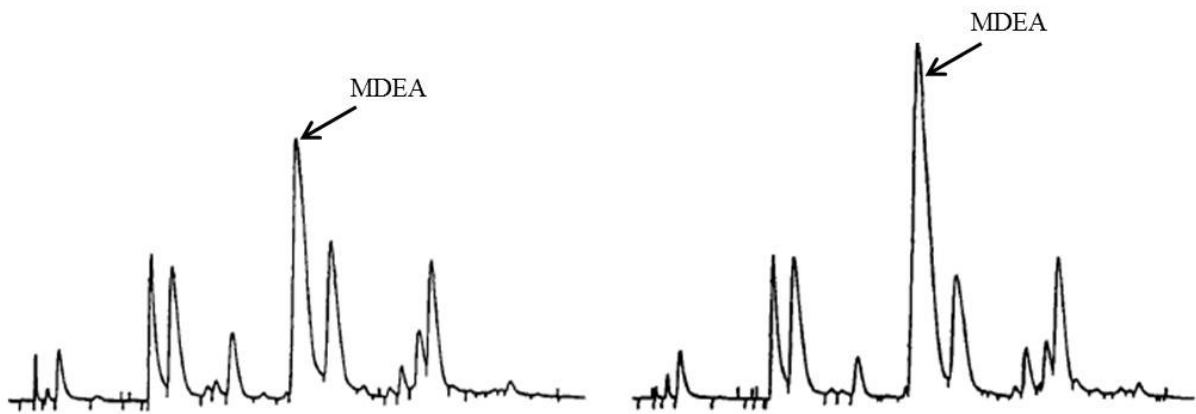
Im Kontrast zur Quasi-irrelevanz der rein thermischen Alterung, bewiesen A. Chakma und A. Meisen [55] bei  $\text{CO}_2$ -Präsenz eine steigende Abbaurrate von MDEA mit steigender Temperatur (vgl. Abb. 16).



**Abb. 16:** Konzentrationsverlauf des MDEA in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (links 100-160 °C; rechts 180-230 °C), (MDEA-Startkonzentration = 4,28 Mol/l; Temperatur 200 °C,  $\text{CO}_2$ -Partialdruck 2,59 MPa / 25,9 bar) i.A.a. [55].

Aus Abbildung 16 wird ersichtlich, dass die Degradation des MDEA bei Temperaturen unter 120 °C vernachlässigbar klein ist bzw. der MDEA-Abbau sehr langsam voranschreitet. Erst bei Temperaturen größer 120 °C ist eine charakteristische Abbaurrate des MDEA innerhalb der Experimentdauer von gut 300 Std. erkennbar.

Des Weiteren konstatierten A. Chakma und A. Meisen im selben Bericht, dass die Temperatur in diesem Zusammenhang lediglich als kinetischer Einflussparameter fungiert. Steigende Temperaturen führten dabei zu einer erhöhten Abbaurrate, nicht jedoch zu einer unterschiedlichen Palette an Alterungsprodukten. Dies verdeutlichte eine gaschromatographische Untersuchung (vgl. Abb. 17) [55], bei welcher explizit eine Übereinstimmung der charakteristischen Peaks erkennbar war.

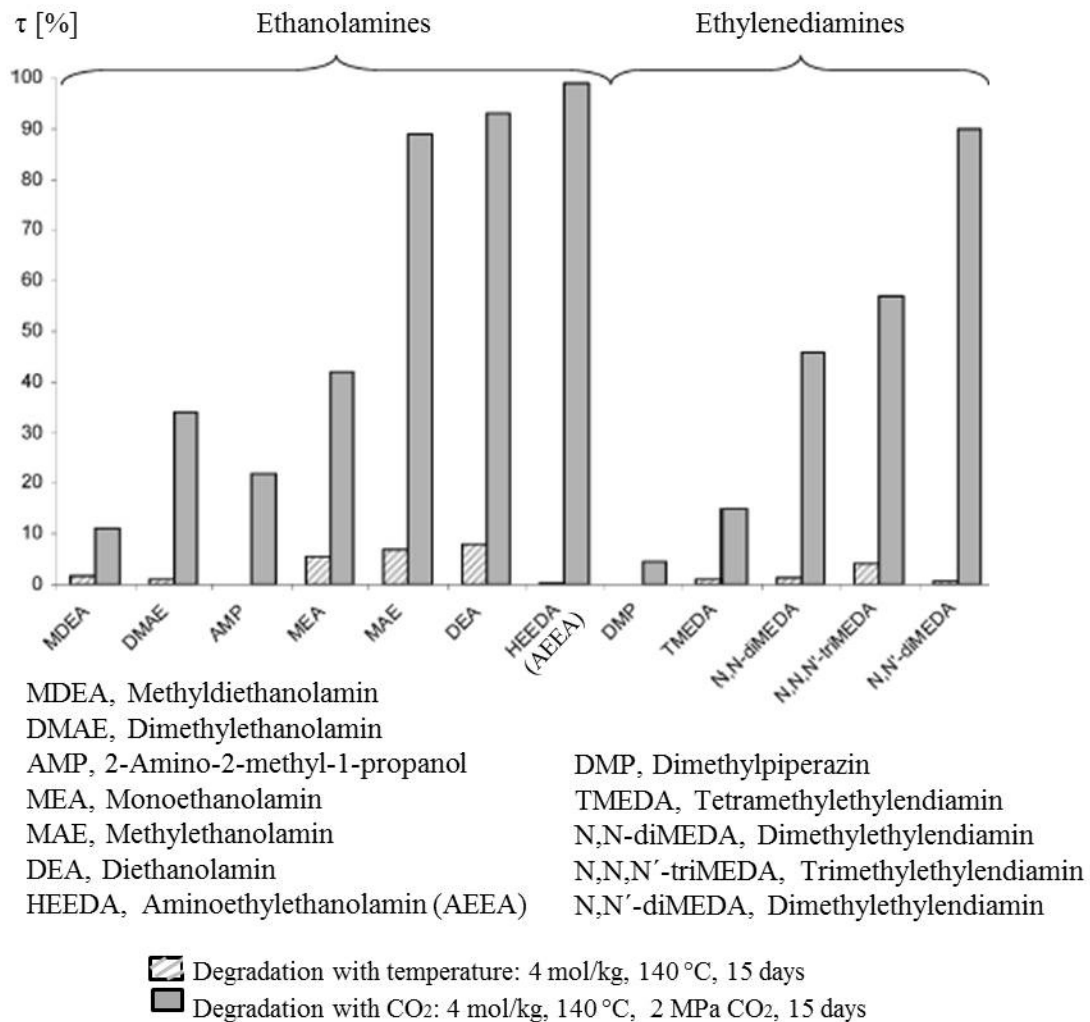


**Abb. 17:** Chromatogramme des MDEA-Abbaus nach 54 Std. bei 140 °C (links) und 200 °C (rechts), (MDEA-Startkonzentration = 4,28 Mol/l; CO<sub>2</sub>-Partialdruck 2,59 MPa / 25,9 bar) i.A.a. [55].

Die Stabilitäten der potentiell in der absorptiven Gasaufbereitung einsetzbaren Amine gegenüber steigenden Temperaturen und dem Einfluss von CO<sub>2</sub> weichen teilweise erheblich voneinander ab. Hierzu zeigten H. Lepaumier et al. [54] (s. Abb. 18), dass das MDEA als tertiäres Amin nicht nur eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität aufweist, sondern auch eine niedrige Abbaurrate unter dem Einfluss von Temperatur (140 °C) und CO<sub>2</sub>. Während das primäre Amin MEA nach 15 Tagen Experimentdauer unter Temperatur- und CO<sub>2</sub>-Einfluss bereits eine Abbaurrate ( $\tau$ ) von ca. 35 % aufwies und das sekundäre Amin DEA sogar zu mehr als 90 % umgesetzt war, war die Abbaurrate des MDEA mit ca. 10 % überschaubar. Das sekundäre AEEA zeigte an dieser Stelle die höchste Abbaurrate von annähernden 100 %, während das tertiäre Diamin Dimethylpiperazin (DMP) mit lediglich ca. 5 % die niedrigste



Abbauraten sämtlicher in dieser Studie untersuchten Amine aufwies. MEA und DEA wiesen darüber hinaus ebenfalls eine gewisse Anfälligkeit gegenüber rein thermischer Alterung auf (ca. 8 % Abbauraten).

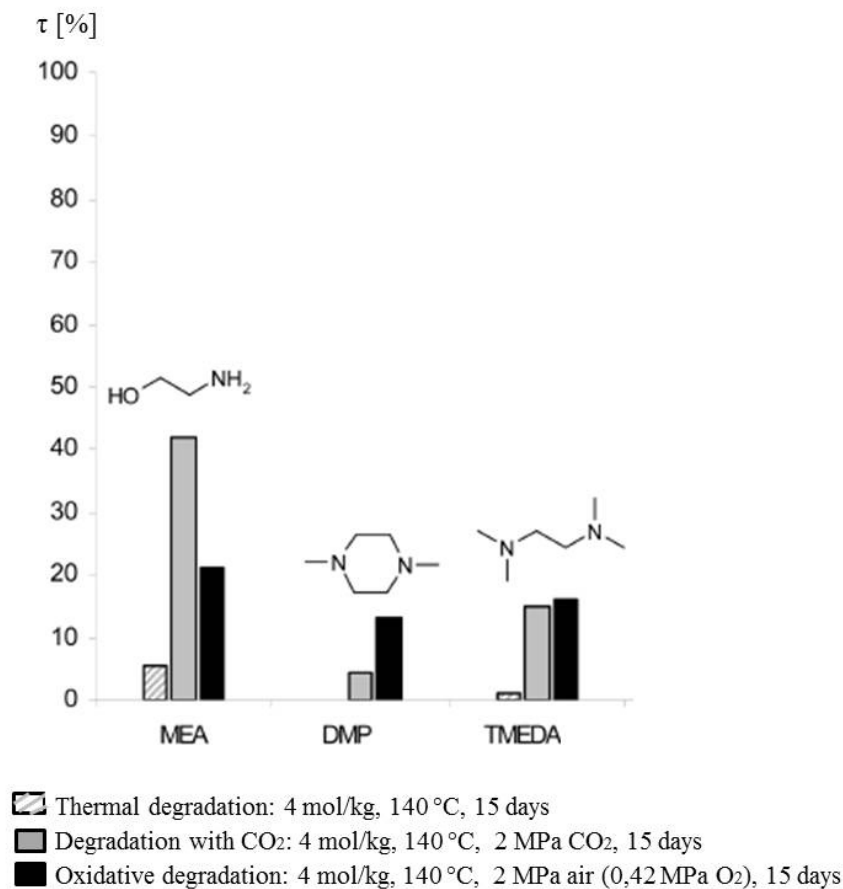


**Abb. 18:** Gegenüberstellung der Abbauraten ( $\tau$  %) verschiedener Amine bei einer Temperatur von 140 °C und CO<sub>2</sub>-Begasung i.A.a. [54].

Neben der rein thermischen und der CO<sub>2</sub>-initialisierten Alterung, kann ebenfalls eine oxidative Alterung stattfinden. Die oxidative Alterung kann dabei von der thermischen und/oder der CO<sub>2</sub>-bedingten Degradation abweichen und ist ebenfalls substanzspezifisch. Dies untersuchten H. Lepaumier et al. (2010) [56] und zeigten auf, dass die Art des Gases entscheidend für die Menge des abgebauten Amins ist. Aus Abbildung 18 wird ersichtlich, dass bspw. für MEA die Abbauraten bei 140 °C und CO<sub>2</sub>-Zufuhr nach 15 Tagen bei ca. 40 % und unter O<sub>2</sub>-Einfluss bei ca. 20 % lag. Das Degradationsverhalten des DMP ist konträr dazu bei Vorliegen

von O<sub>2</sub> (ca. 15 %) ausgeprägter, als unter Gegenwart von CO<sub>2</sub> (ca. 5 %). Dies lässt darauf schließen, dass die CO<sub>2</sub>-initialisierte, thermische und die oxidative Alterung stets separat betrachtet werden müssen. In dieser Arbeit wurde die oxidative Alterung der verwendeten Amine nicht betrachtet, weshalb im weiteren Verlauf diese keine weitere Erwähnung findet.

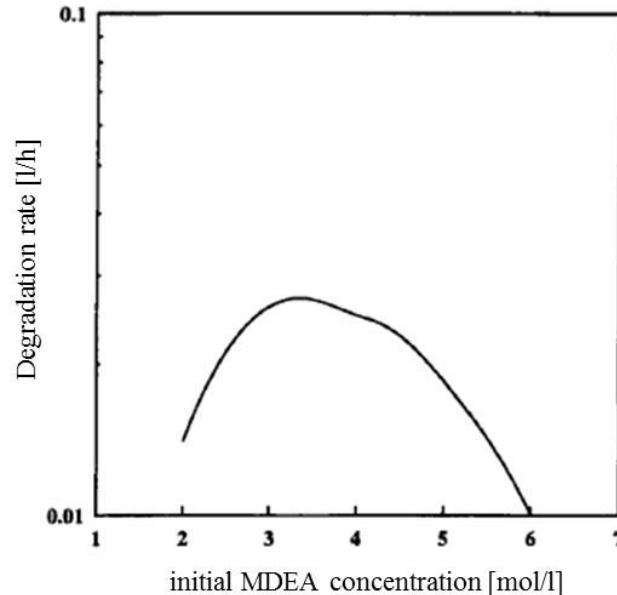
Das auch die Startkonzentration des Leitamins MDEA einen Einfluss auf die Abbauraten nimmt, stellten ein weiteres Mal A. Chakma und A. Meisen dar [55]. Sie untersuchten die Abbauraten von 2,0 bis 6,0 molaren wässrigen MDEA-Lösungen (s. Abb. 19).



**Abb. 19:** Abbauraten ( $\tau$  %) von MEA, DMP und TMEDA unter Einfluss der Temperatur, CO<sub>2</sub> und Luft (O<sub>2</sub>) i.A.a. [56].

Dabei konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Konzentration von etwa 3,5 M MDEA die Alterungsrate ansteigt, was auf die erhöhte Menge an gelöstem CO<sub>2</sub> zurückzuführen sei. Steigt die MDEA-Konzentration weiter an, wirkt das Wasser limitierend, was wiederum zu einem Absinken der protonierten MDEA-Menge (MDEAH<sup>+</sup>) führt. Die Reaktion des MDEA

mit dem protonierten MDEA stellt einen der ersten Schritte im Alterungsprozess dar, was später genauer diskutiert wird. Da an dieser Stelle aber die protonierte MDEA-Menge ab einer MDEA-Konzentration größer 3,5 M absinkt, wird folglich auch die Abbaurrate des MDEA reduziert.



**Abb. 20:** Abbauraten des MDEA basierend auf verschiedenen Startkonzentrationen von 2,0 bis 6,0 M i.A.a. [55].

#### 2.4.3.2 Reaktionsmechanismen der Degradation von Aminen

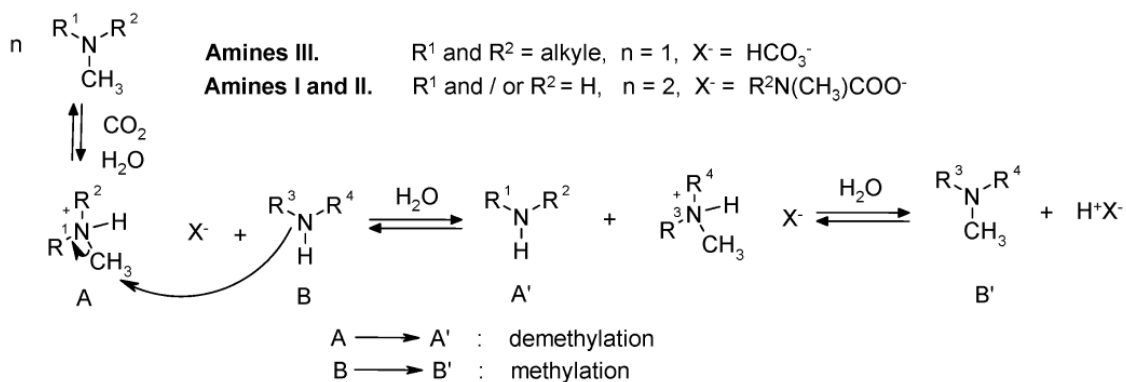
Der Artikel von C. Gouedard et al. [37] aus dem Jahr 2012 stellt einen kritischen Überblick einiger bis dato getätigter Forschungen auf dem Gebiet der Amin-Degradation dar. In dieser Rezension wird u. a. Bezug genommen auf die Alterung infolge von Temperatureinfluss, Sauerstoff- oder Kohlendioxidanwesenheit, deren Mechanismen angeführt und diskutiert. Im Mittelpunkt des Reviews steht das MEA. Dennoch wurden DEA; MDEA, PZ und AMP ebenfalls hinsichtlich ihrer thermischen und oxidativen Alterung in die Betrachtungen mit einbezogen. Im weiteren Verlauf dieser Abhandlung soll ein genereller Überblick der thermischen Degradationsprozesse gegeben werden, wobei die in dieser Arbeit verwendeten Amine stets im Fokus stehen.

Die französische Forschergruppe H. Lepaumier et al. [54] zeigte 2009, dass in vielen Fällen der Alterung von Alkanolaminen charakteristische Produktklassen und somit ähnliche Alterungsprodukte entstehen. Diverse neugebildete Amine (s. Abb. 21), Oxazolidinone und Imidoxazolidinone (s. Abb. 22) wurden in der Mehrzahl als Hauptalterungsprodukte identifiziert [54]. Darüber hinaus beschrieben H. Lepaumier et al., dass einige der untersuchten Ami-

ne bezüglich der CO<sub>2</sub>-initialisierten Alterung eine höhere chemische Stabilität im Vergleich zum industriellen Benchmark MEA aufweisen. Neben der Aminart (primär – MEA, sekundär – DEA und tertiär – MDEA), der sterischen Hinderung und dem cyclischen Struktur, stand eine Gegenüberstellung der Alterung von Ethanol- und Ethylendiaminen im Vordergrund. Hierbei sollte die Wirkung der Substitution der Alkohol- durch eine weitere Aminogruppe ermittelt werden. Auch wenn an dieser Stelle keine allgemeingültigen und einheitlichen Abbaureaktionen für Ethanol- und Ethylendiamine validiert werden konnten, wurden dennoch sich ähnelnde Abbaumechanismen gefunden [37] [54].

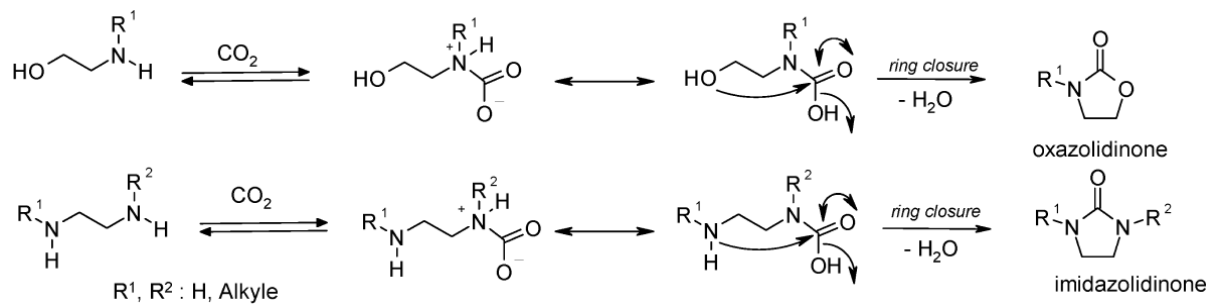
Als initiiertender Schritt aller Alterungsreaktionen gilt die Absorption von CO<sub>2</sub>. Primäre und sekundäre Amine bilden größtenteils Carbamate (s. 2.4.3.1, Abb. 10), wohingegen tertiäre mit CO<sub>2</sub> Carbonate bzw. Hydrogencarbonate formen (s. 2.4.3.2). Da diese Reaktionen im Gleichgewicht vorliegen, bestehen die wässrigen Lösungen aus elektrophilen (Ammoniumsalze) und nucleophilen Spezies (Amine). Ihr in elektronischer Hinsicht diametraler Charakter hat eine erhöhte Reaktivität zur Folge, woraus wiederum die breite Palette an Alterungsreaktionen resultiert. Die Degradationsreaktionen können nach Lepaumier et al. in vier Hauptreaktionstypen unterteilt werden, die Demethylierungs/ Methylierungsreaktionen (S. Abb. 21), die Oxazolidinon- und Imidazolidinonbildungen (s. Abb. 22), die Additionsreaktionen (s. Abb. 23), sowie die Ringschlussreaktionen (s. Abb. 24) [54].

In Abbildung 21 werden die Reaktionsmechanismen der Demethylierungs und der Methylierung einesamins dargestellt [54]. Nach der Bildung des Carbamats oder des Hydrogencarbonats (X<sup>-</sup>), findet eine nucleophile Substitution statt, bei welcher eine Methylgruppe vom Ammoniumsalz (A) zum Amin (B) wandert. Das Ammoniumsalz demethyliert, das Amin methyliert.



**Abb. 21:** Demethylierungs- und Methylierungsreaktionen primärer, sekundärer und tertiärer Amine [54].

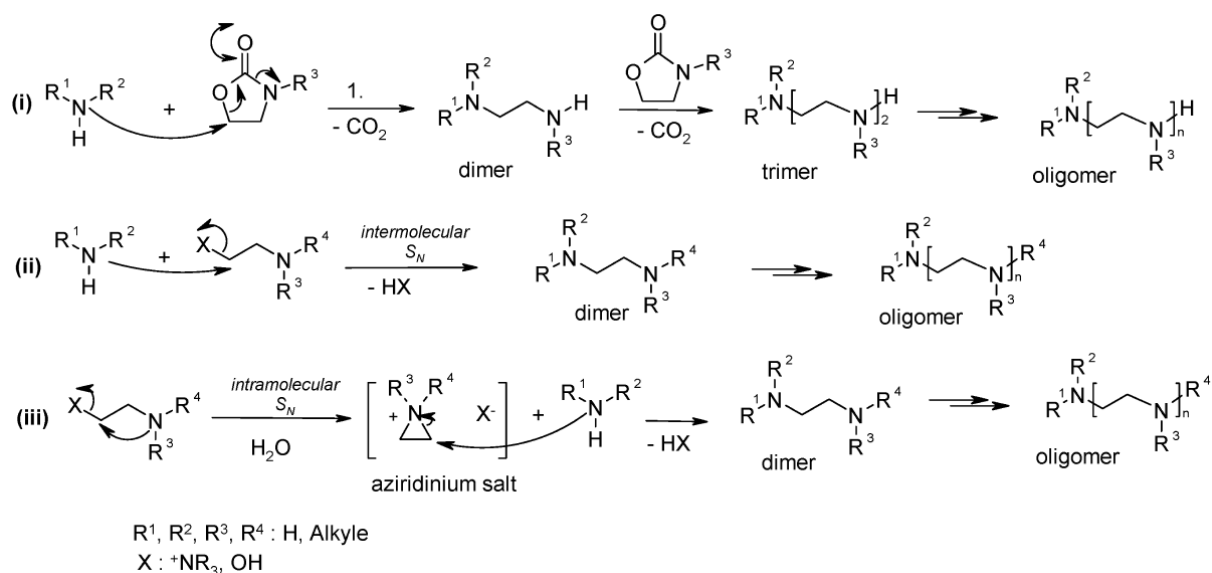
In Abbildung 22 wird die Bildung von Oxazolidinonen aus Ethanolaminen und von Imidazolidinonen aus Ethylendiaminen beschrieben [54]. Dabei reagiert zunächst das primäre oder sekundäre Amin mit  $\text{CO}_2$  zum Carbamat. Das zweite Heteroatom (O- beim Ethanolamin; N- beim Ethylendiamin) bildet im weiteren Reaktionsverlauf die Basis für den anschließenden fünfgliedrigen Ringschluss. Trotz analoger Reaktionswege unterscheiden sich die Produkte nach H. Lepaumier et al. erheblich in ihrer chemischen Stabilität. Während Oxazolidinone eine hohe Reaktivität aufweisen, sind Imidazolidinone stabil und akkumulieren im Prozess mit zunehmender Betriebsdauer [54].



**Abb. 22:** Bildungsreaktionen von Oxazolidinonen und Imidazolidinonen [54].

Additionsprodukte entstehen durch intermolekulare nucleophile Substitutionsreaktionen (s. Abb. 23) [54]. Die Produkte der Additionsreaktionen werden Dimere, Trimere oder Oligomere genannt. Grundsätzlich sind gemäß Abbildung 23 drei unterschiedliche Reaktionsmechanismen zu erwarten:

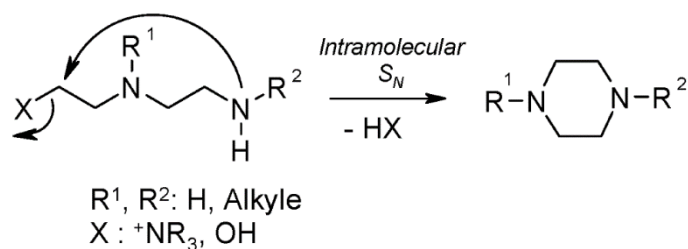
- i. Oxazolidinon 1,4-Ringöffnung,
- ii. Eliminierung einer Abgangsgruppe durch ein anderes Amin,
- iii. Eliminierung einer Abgangsgruppe durch Nachbargruppenbeteiligung.



**Abb. 23:** Bildungsreaktionen potentieller Additionsprodukte [54].

Während die erste Reaktion (i) lediglich unter Anwesenheit von Ethanolaminen stattfindet, wobei der Fünfring des reaktiven Oxazolidinons unter Einwirken eines weiterenamins geöffnet wird und höhermolekulare Alterungsprodukte (Oligomere) gebildet werden, finden die Reaktionen (ii) und (iii) vorzugsweise mit Ethylendiaminen statt [54] [57] [58]. Die Bevorzugung der Reaktionen (ii) und (iii) bei Ethylendiaminen im Vergleich zu Ethanolaminen beruht darauf, dass die Amingruppe  $^+NR_3$  eine bessere Abgangsgruppe ist, als die OH-Gruppe. Hierbei ist zu beachten, dass die Reaktion (iii) aufgrund der hohen Reaktivität und der damit nahezu ausgeschlossenen Realisierung einer Isolierung von Aziridiniumsalzen in wässrigen und basischen Lösungen bisher nicht exakt nachweisbar war [54] [56].

In Abbildung 24 ist die Bildung von Piperazin und dessen Derivaten dargestellt [54]. Diese intermolekulare Ringschlussreaktion über eine nucleophile Substitution basiert auf dem zeitgleichen Vorliegen einer guten Abgangsgruppe und einer Aminfunktion.



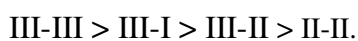
**Abb. 24:** Intermolekulare Ringschlussreaktion zur Bildung von Piperazin und dessen Derivaten [54].

Zusätzlich erforschten und bewerteten H. Lepaumier et al. [54] [56] die Stabilität von Ethanol- und Ethylendiaminen. Dabei stellten sie für Ethanolamine folgende Reihenfolge der Stabilität auf:



Sekundäre Ethanolamine stellen aufgrund ihres stärkeren nucleophilen Charakters gegenüber primären und tertiären Aminen die instabilste Spezies in dieser Reihe dar. Tertiäre Amine müssen zunächst demethylieren oder methylieren um signifikanten Alterungsprozessen zu unterliegen (vgl. Abb. 21) und werden daher als stabilste Amine angeführt [54] [56].

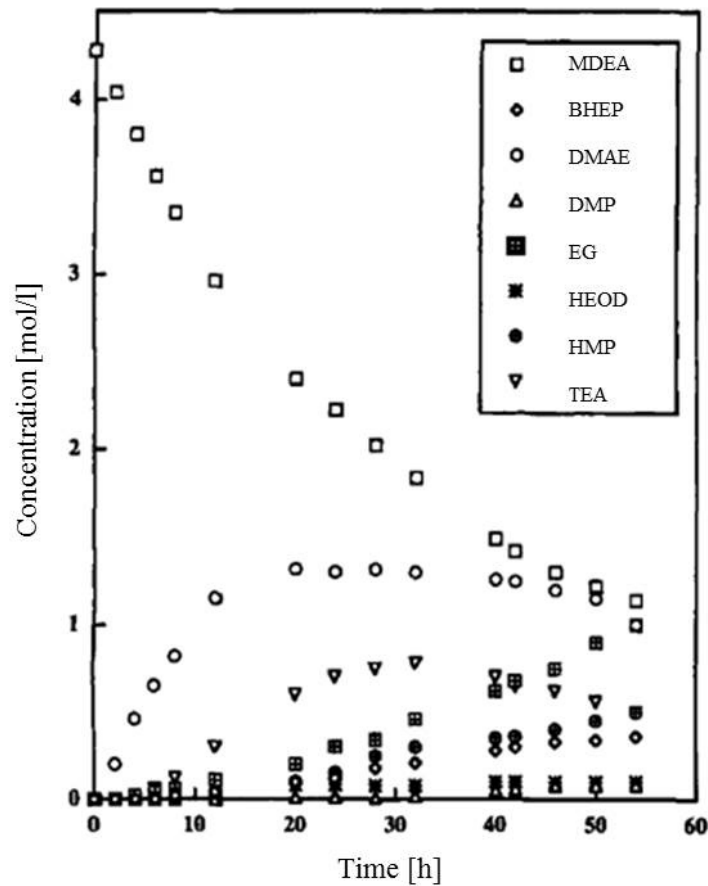
Analog dazu die Reihenfolge für Ethylendiamine mit abnehmender Stabilität:



Hierbei sind Diamine mit zwei tertiären Stickstoffatomen am stabilsten (III-III), da bei diesen eine zweifache Methylierung oder Demethylierung für die Ingangsetzung charakteristischer Degradationsprozesse notwendig ist. Die Diamine mit zwei sekundären Stickstoffatomen (II-II) sind hingegen am reaktivsten und somit am instabilsten [54]. Diamine mit zwei primären Stickstoffatomen wurden nicht untersucht.

#### 2.4.3.3 Alterung des Leitamins MDEA

Trotz der langjährigen Anwendung in der absorptiven Gasaufbereitung und der chemischen Absorption von Sauer gasen mittels MDEA wurde die Alterung des Leitamins lange Zeit vernachlässigt. 1987 führte A. Chakma im Rahmen seiner Dissertation [53] gezielte Alterungsstudien zum MDEA durch. Neben einer mit fortschreitendem Alterungsprozess tieferen bräunlichen Färbung der MDEA-Lösung und der Zunahme des stechenden Geruchs, konnte A. Chakma eine Druckzunahme in seinem Reaktionsgefäß ( $T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit zunehmendem Alterungsstadium der Lösung beobachten und schloss dabei auf die Entstehung leichtflüchtiger Alterungsprodukte. Darüber hinaus analysierte A. Chakma die Abnahme der MDEA-Konzentration bei  $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und die gleichzeitige Zunahme der bei der Degradation entstandenen Hauptkomponenten, dargestellt in Abbildung 25 [53].



**Abb. 25:** MDEA-Abbau und Bildung der Hauptalterungsprodukte des MDEA (MDEA-Startkonzentration  $c = 4,28$  M, Temperatur  $T = 230$  °C,  $\text{CO}_2$ -Partialdruck  $p = 2,59$  MPa) i.A.a. [55].

Als Hauptalterungsprodukte innerhalb von 55 Stunden Experimentdauer benannte A. Chakma BHEP, DMAE, DMP, EG, HEOD, HMP und TEA. Auffällig ist, dass das DMAE und auch das TEA sich bereits frühzeitig in relativ hoher Konzentration in der erst 10-20 Stunden gealterten Lösung befanden und deren Konzentration im weiteren Verlauf des Experiments wieder abnahm. Dies legt eine Weiterreaktion dieser beiden Komponenten nahe.

C. Gouedard et al. fassten die bis 2012 in der Literatur angeführten thermischen Alterungsprodukte in einer Übersichtsliste zusammen (s. Abb. 26) [37]. Die exakten Mechanismen der Degradation sind teilweise nicht im Detail bekannt und lassen sich zum Teil auf die in den vorherigen Abschnitten angeführten Alterungsmechanismen zurückführen.

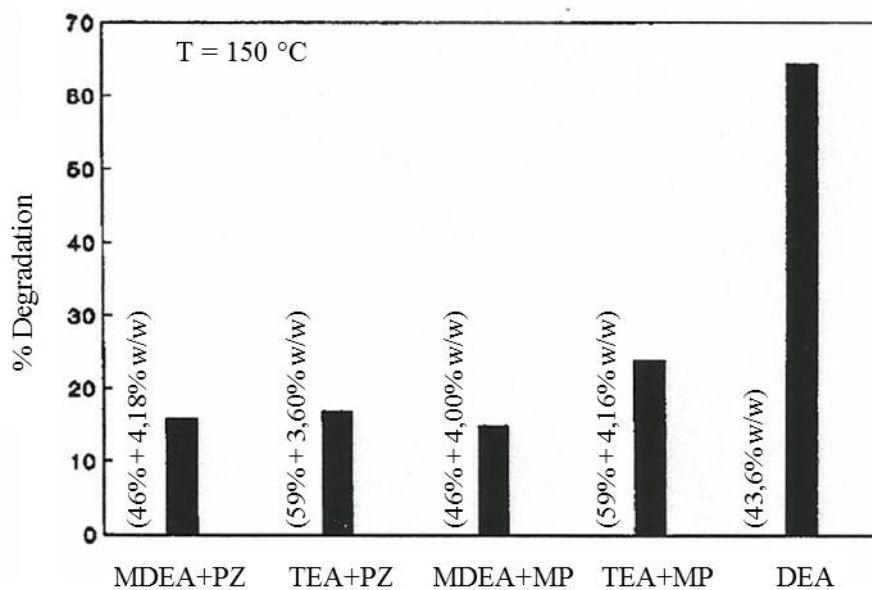


Chemical structure	Name (abbreviation)	$M_w$ (g/mol)
<chem>H3C-OH</chem>	Methanol	32
<chem>C1CO1</chem>	Ethylene oxide (EO)	44
<chem>CN(C)C</chem>	Trimethylamine (TMA)	59
<chem>OCCO</chem>	Ethylene glycol (EG)	62
<chem>CCN(C)CC</chem>	N,N-dimethylethylamine (DMEA)	73
<chem>CCN(C)CO</chem>	N-methylethanolamine (MAE)	75
<chem>CCN(C)CCO</chem>	N,N-(dimethyl)ethanolamine (DMAE)	89
<chem>CN1CCOCC1</chem>	N-methylmorpholine (MM)	101
<chem>OCCNCCO</chem>	Diethanolamine (DEA)	105
<chem>CN1CCN(C)CC1</chem>	N,N'-dimethylpiperazine (DMP)	114
<chem>OCCN1CCOC(=O)N1</chem>	N-(2-hydroxyethyl)oxazolidin-2-one (HEOD)	131
<chem>OCCN1CCN(C)CC1</chem>	N-(2-hydroxyethyl)-N'-methylpiperazine (HMP)	144
<chem>OCCN(C)CCO</chem>	Triethanolamine (TEA)	149
<chem>OCCN1CCN(CCO)CC1</chem>	N,N'-bis(2-hydroxyethyl)piperazine (BHEP)	174
<chem>OCCN(CCO)CCO</chem>	N,N,N'-tris(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (THEED)	192
<chem>OCCN(C)CCN1CCN(C)CC1</chem>	N-[2-(2-hydroxyethylmethylamino)ethyl]-N'-methylpiperazine (HEMAEMP)	201
<chem>CN(C)CCN(CCO)CCO</chem>	N-methyl-N,N,N'-tris(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (MTHEED)	206
<chem>OCCN(C)CCN1CCN(CCO)CC1</chem>	N-[2-(2-hydroxyethylmethylamino)ethyl]-N'-(2-hydroxyethyl)piperazine (HEMAEHEP)	231
<chem>OCCN(CCO)CCN(CCO)CCO</chem>	N,N,N,N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (TEHEED)	236

**Abb. 26:** Übersicht der Hauptprodukte der thermischen Alterung des MDEA nach C. Gouedard et al. (2012) [37].

#### 2.4.3.4 Alterung aktivierter Aminlösungen

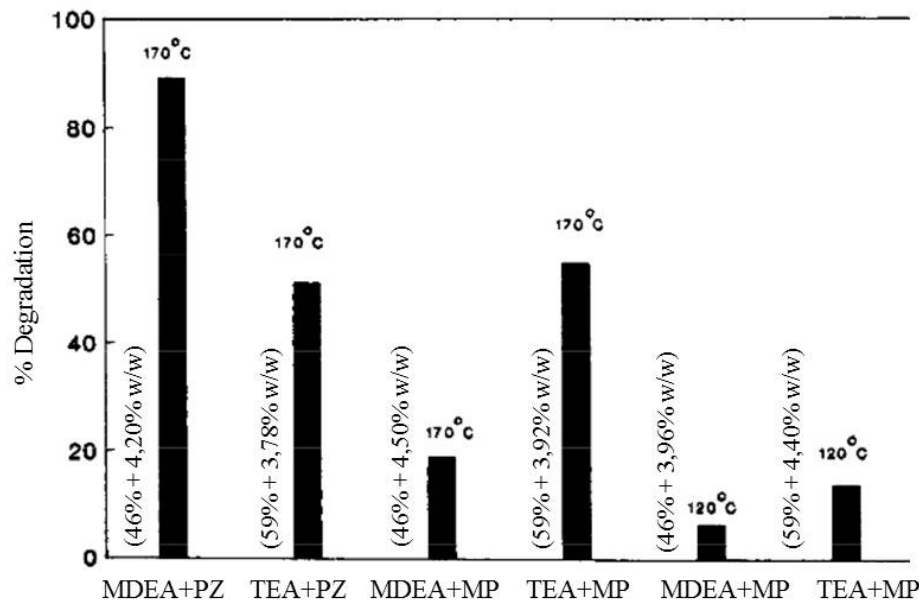
In einer Studie untersuchten S. D. Daptardar et al. [59] 1994 den Abbau von wässrigen MDEA-PZ und MDEA-MP Lösungen bei 150 °C. Beide Gemische wiesen eine nur geringfügig voneinander abweichende CO<sub>2</sub>-Beladungskapazität auf: MDEA-PZ = 3,49 kmol/m<sup>3</sup>; MDEA-MP = 3,75 kmol/m<sup>3</sup>. Abhängig vom gewählten Aktivator fallen die Alterungsraten unterschiedlich aus, was in Abbildung 27 veranschaulicht ist. In Anwesenheit von MDEA ist die Alterungsrate mit MP geringer, als mit PZ. Mit TEA als Leitamin ist der Trend umgekehrt. Die mit Abstand höchste Alterungsrate (ca. 65 % Abbau im Vergleich zu 15-25 % bei den aktivierten Alkanolaminlösungen) wies das unaktivierte DEA auf.



**Abb. 27:** Abbaurate verschiedener aktivierter Alkanolaminlösungen bei 150 °C i.A.a. [59].

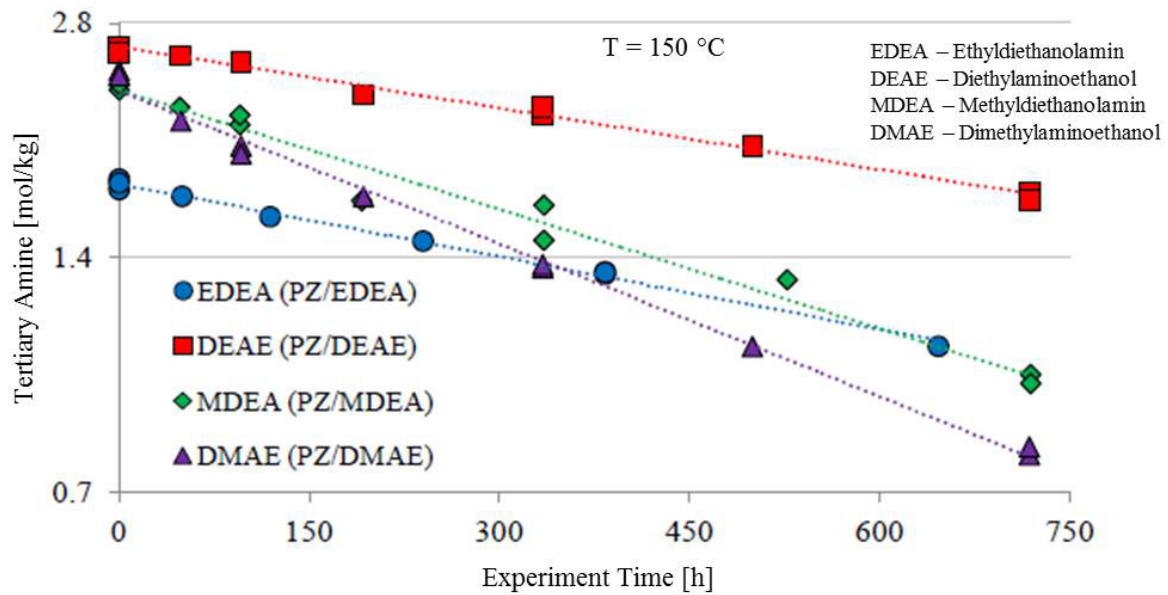
Zusätzlich beobachteten S. D. Daptardar et al. eine beschleunigten Abbau des PZ in aktivierten MDEA-Lösungen mit steigender Temperatur im Bereich von 150 bis 210 °C [59]. In Abbildung 28 ist weiterführend der Unterschied der Temperatur auf ausgewählte aktivierte Alkanolaminlösungen dargestellt. Mit zunehmender Temperatur steigt die Alterungsrate sowohl bei MDEA-MP, als auch bei TEA-MP (stärkere Zunahme der Alterung) an. Bei 170 °C ist die Alterungsrate mit ca. 90 % für das MDEA-PZ Gemisch signifikant höher als die der MDEA-MP Lösung (ca. 20 %). Bei der TEA-Leitamin-Lösung ist dieser Effekt erneut umgekehrt und die Alterung bei 170 °C mit MP als Aktivator begünstigt (ca. 55 %; TEA-PZ ca. 50 %). Bemerkenswert ist, dass der Unterschied in der Alterung von MDEA-PZ zu MDEA-MP bei 170 °C (s. Abb. 28) wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei 150 °C (s. Abb. 27). Hier

scheint der Temperaturunterschied von 20 °C einen deutlich höheren Einfluss auf das MDEA-PZ Gemisch auszuüben, als auf die MP-aktivierte MDEA-Lösung.



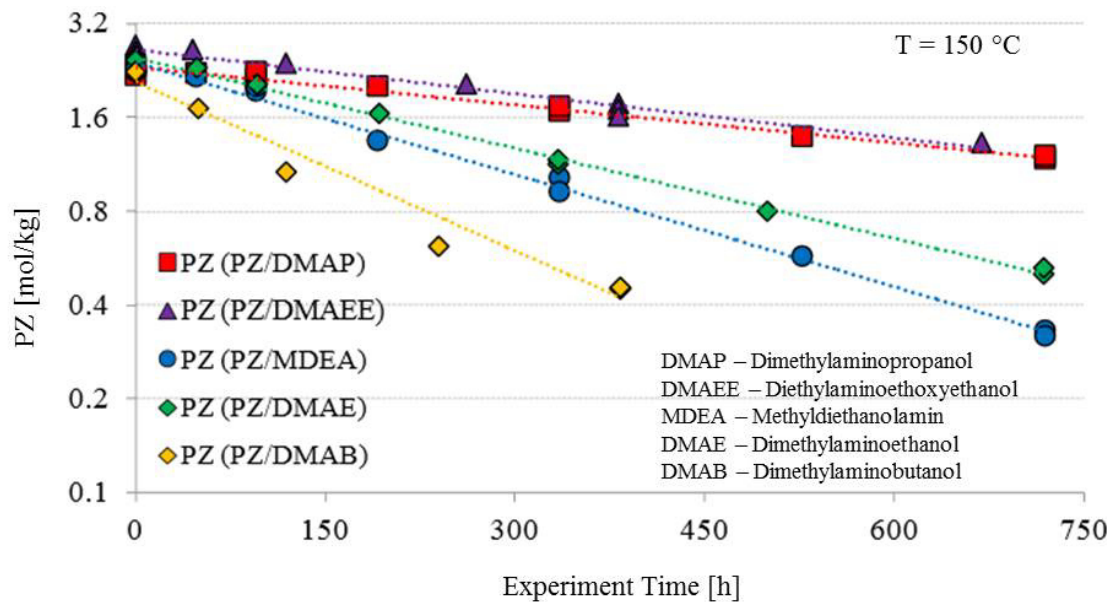
**Abb. 28:** Temperatureinfluss auf die Alterung aktivierter Alkanolaminlösungen i.A.a. [59].

In der erst kürzlich veröffentlichten Dissertation (2015) untersuchte O. A. Namjoshi [60] u. a. die thermische Alterung diverser PZ-aktivierter tertiärer Amine bei 150 °C. In Abbildung 29 wird der Abbau unterschiedlicher tertiärer Amine in PZ-aktivierten, CO<sub>2</sub>-beladenen, wässrigen Lösungen dargestellt. DMAE (Dimethylaminoethanol) mit einer Methylgruppe altert 40 % schneller als das DEAE (Diethylaminoethanol) ohne Methylgruppe. Gleiches gilt für den Vergleich des MDEA mit Methylgruppe und des EDEA (Ethyl-diethanolamin) ohne Methylgruppe. Das MDEA weist bei 150 °C über einen Zeitraum von 750 Stunden eine um 70 % höhere Alterungsrate als das EDEA auf [60].



**Abb. 29:** Vergleich der Alterung tertiärer Amine in PZ-aktivierten Lösungen mit und ohne Methylgruppen (Startkonzentration = 5 M PZ/5 M tertiäres Amin, 0,23 Mol CO<sub>2</sub>/Mol Amin, T = 150 °C) i.A.a. [60].

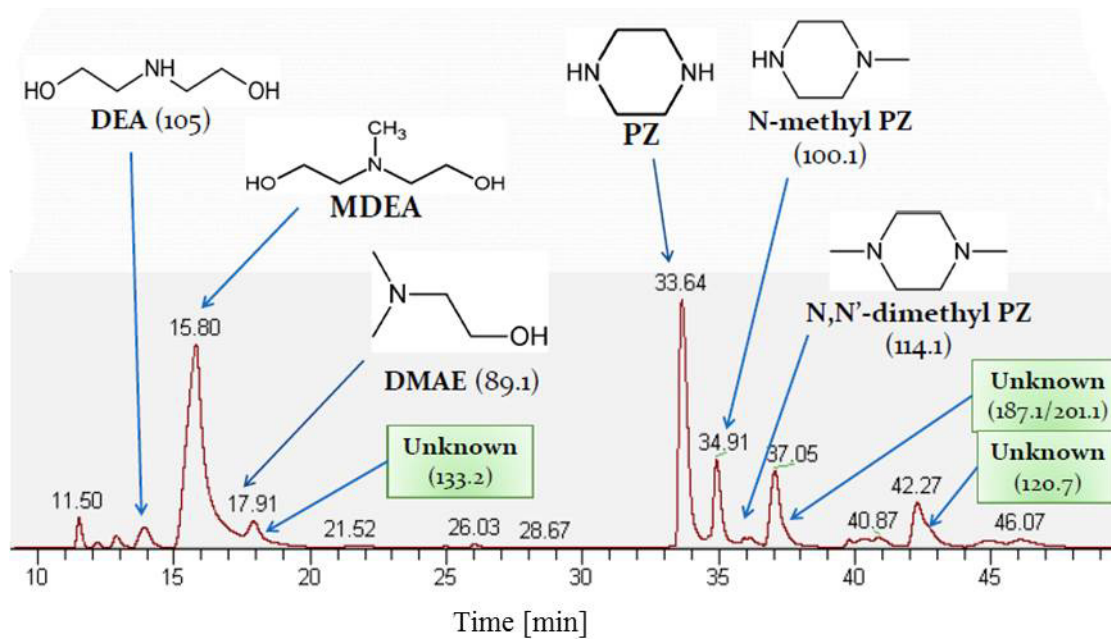
Auch die Degradationsrate des PZ wurde in verschiedenen Lösungen bei 150 °C betrachtet (s. Abb. 30) [60]. Im Vergleich der Lösungen von PZ-aktivierten tertiären Aminen mit zumindest einer Methylgruppe wies das MDEA mit lediglich einer Methylgruppe die zweithöchste Alterungsrate auf. Der schnellste Abbau fand in den ersten knapp 400 Stunden Experimentdauer beim DMAB (Dimethylaminobutanol) statt. Der langsamste Abbau wurde beim DMAEE (Dimethylaminoethoxyethanol) verzeichnet.



**Abb. 30:** Modellanpassung des Abbaus tertiärer Amine in PZ-aktivierten Lösungen mit mindestens einer Methylgruppe (Startkonzentration = 5 M PZ/5 M tertiäres Amin, 0,23 Mol CO<sub>2</sub>/Mol Amin, T = 150 °C) i.A.a. [60].

F. Closmann et al. [61] beobachtete 2009 eine verminderte Alterung von MDEA bei Vorliegen von PZ. Dies widerspricht den vorher angeführten Ergebnissen von S. D. Daptardar et al. [59]. F. Closmann et al. folgerten aus ihren Experimenten, dass die PZ-Aktivierung die thermische Alterung des Leitamins MDEA hemmt.

In MDEA-PZ Lösungen identifizierten F. Closmann et al. größtenteils DEA, DMAE, MPZ (Methylpiperazin) und das 1,4-DMPZ als Hauptalterungsprodukte nach 21 Tagen bei 135 °C unter CO<sub>2</sub>-Einfluss. Einige weitere entstandene Degradationsprodukte konnten nicht identifiziert werden (s. Abb. 31) [61].



**Abb. 31:** Resultate der Kationenchromatogramme und Massenspektren der MDEA/PZ-Alterung bei F. Closmann (Konzentration MDEA  $c = 7$  mol/l, Konzentration PZ  $c = 2$  mol/l,  $\text{CO}_2$ -Beladung = 0,25, Temperatur  $T = 135$  °C, Zeit  $t = 21$  Tage) [61].

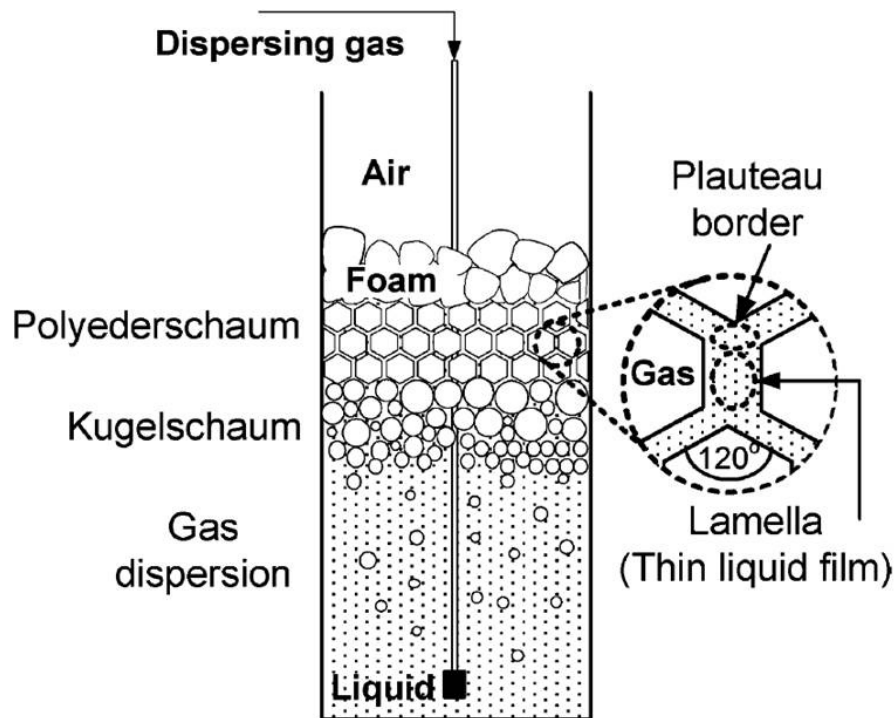
Weiterführend schlossen sie aus ihren Ergebnissen, dass eine höhere  $\text{CO}_2$ -Absorptionsrate die Alterung des betreffenden Amins beschleunige und dass eine erhöhte Temperatur die Basis für die Alterungsprozesse darstellt (73 % des Abbaus durch erhöhte Temperatur) [61]. Sie stellten darüber hinaus die These auf, dass je schneller ein Aktivator mit dem  $\text{CO}_2$  reagiert, desto höher sei auch die Alterungsrate der Aktivatoren in Gemischen (Alterungsgeschwindigkeit der Aktivatoren in Gemischen nach F. Closmann et al.:  $\text{PZ} > \text{MP} > \text{DGA} > \text{AMP}$ ) [61].

## 2.5 Schaum als Problemfaktor in der absorptiven Gasaufbereitung

In der Literatur wurden zwar unterschiedliche Studien zum Schäumungsverhalten von reinen flüssigen Aminen und wässrigen Aminlösungen durchgeführt, jedoch war der Versuchsaufbau dabei zumeist laborgetreu gehalten. Schaumexperimente, in welchen absorptive Aminlösungen gezielt über eine definierte Zeit in der Versuchsanlage zirkuliert wurden, fanden bisher in der zugänglichen Literatur wenig bis keine Berücksichtigung. In den nächsten Abschnitten soll eine generelle theoretische Einleitung zum Thema Schaumbildung und ein Rückblick auf Experimente anderer Forschergruppen gegeben werden.

### 2.5.1 Prinzipieller Aufbau und Stabilisierung eines Schaumsystems

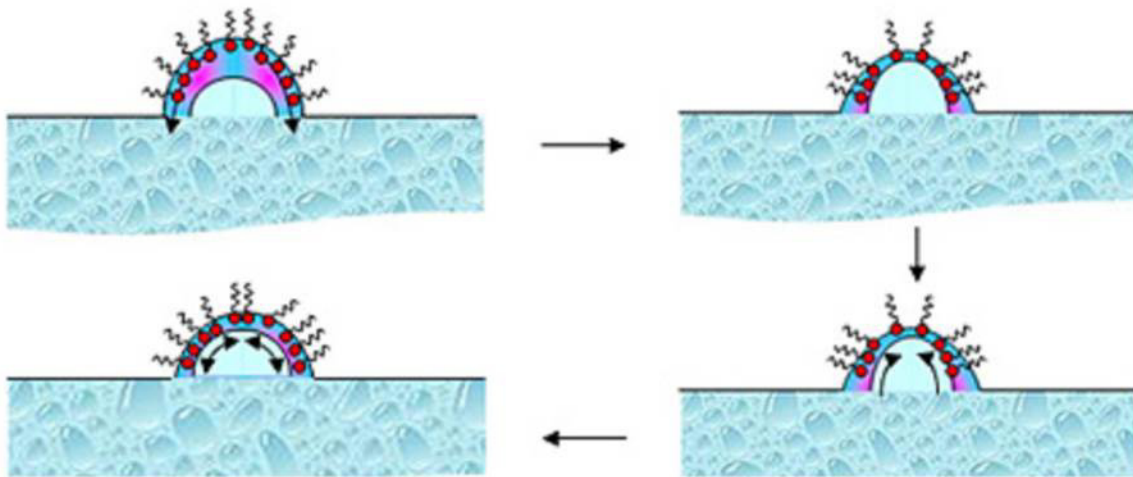
Schaum ist ein kolloidales System, in welchem Gasblasen, dispergiert in einer Flüssigkeit, agglomerieren. Durch einen dünnen Film, auch Lamelle genannt, sind die einzelnen Blasen voneinander getrennt. Ein generelles Schaumsystem ist in Abbildung 32 dargestellt [26]. Unterschieden wird i.d.R. zwischen Kugel- und Polyederschaum. Nach Thitakamol et al. [26] entsteht Kugelschaum unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche und enthält einen hohen Anteil an flüssiger Fraktion. Polyederschaum hingegen wird, abhängig von Gas- und Flüssigfraktion, basierend auf Drainage-Effekten, bei ausreichend starker Schaumbildung aus dem Kugelschaum gebildet und weist einen erheblich geringeren Anteil an Flüssigkeit in den Lamellen auf. Die Position zwischen Kugelschaum und Gasphase, sowie die reduzierte Dicke der Lamellen mindert die Stabilität des Polyederschaums im Vergleich zum Kugelschaum.



**Abb. 32:** Generelle Schaumcharakterisierung eines dispergierten Gases [26].

In reinen Flüssigkeiten ist Schaum nicht stabil. Erst eine Änderung der Oberflächenspannung, durch oberflächenaktive Substanzen (Tenside) ermöglicht es den eingeschlossenen Blasen an die Oberfläche aufzusteigen. Die Tenside stabilisieren die Lamellen, indem sie das Abfließen der Flüssigkeit in den Lamellen verhindern. Diese Stabilisierung beruht auf dem Marangoni-Effekt [62]. Beim Dispergieren eines Gases in eine Flüssigkeit entsteht ein Oberflächenspannungsgradient zwischen ausgedehnten und nicht ausgedehnten Arealen an der

Flüssigkeitsoberfläche. Diese Oberflächenspannungsdifferenz (Marangoni-Effekt) führt zur Ausbildung eines Flüssigkeitsgegenstroms (s. Abb. 33; [62]). Die Oberflächenspannung in der Mitte der Lamellen ist folglich größer als an den Kanten, woraus resultiert, dass die oberflächenaktiven Substanzen zurückfließen, neue Flüssigkeit in die Lamellen befördern und es somit verhindern, dass die Lamellen in ihrem Durchmesser auf ein kritisches Minimum reduziert werden [62]. Die Viskosität der Flüssigkeit ist dabei der limitierende Schritt für die Kinetik des Aufstiegs der Gasblasen, das Potential zur Agglomeration von kleineren Gasblasen und ggfs. ein Indikator für Geschwindigkeit der Schaumbildung.



**Abb. 33:** Schaumstabilisierender Marangoni-Effekt (nach BASF SE) [62].

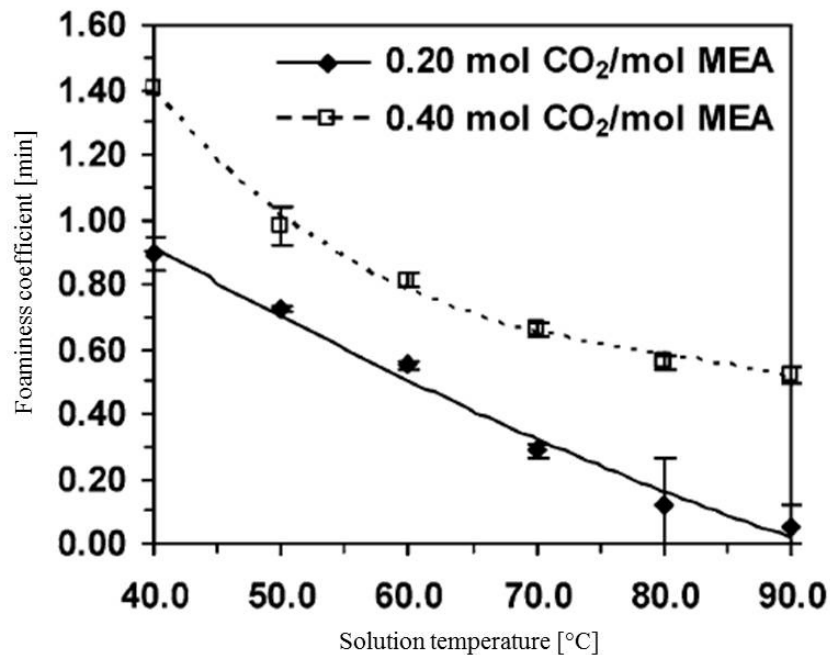
### 2.5.2 Einflussfaktoren auf die Schaumbildung in alkanolaminhaltigen Lösungen

Im Labormaßstab, beispielsweise nach dem Standardverfahren ASTM D892<sup>3</sup>, wurden bereits mehrfach Testreihen bezüglich des Schäumungsverhaltens von Aminlösungen durchgeführt. Die Mehrzahl an Untersuchungen bezog sich in der Vergangenheit auf das Monoethanolamin. Thitakamol et al. [26] studierten u. a. das Schaumpotential von MEA bei variierenden  $N_2$ -Strömen, unterschiedlichen MEA-Konzentrationen, beobachteten Veränderungen der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der  $CO_2$ -Beladung und der Konzentration des MEA. Auch die Dynamiken der Dichte und der Viskosität wurden in die Betrachtungen mit einbezogen. Dies verdeutlicht die Vielzahl an Parametern, die potentielle Störfaktoren in der Gasaufbereitung darstellen können.

<sup>3</sup> ASTM D892: Standardverfahren zur Charakterisierung des Schaumes in Schmierölen.

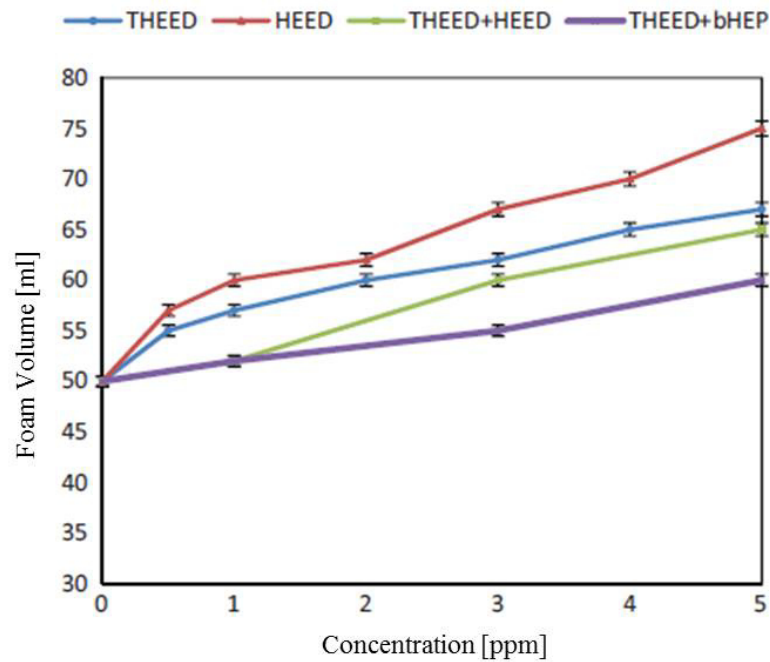


Exemplarisch zeigt die Abbildung 34 den Temperatureinfluss auf die Schaumstabilität zweier mit CO<sub>2</sub> beladenen, wässrigen 5 mol/l MEA-Lösung [26]. Beide Systeme (Beladung: 0,20 und 0,40 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA) weisen den gleichen Trend auf. Mit steigender Temperatur sinkt die Schaumstabilität. Dies sei zurückzuführen auf niedrigere Viskositäten und stärkere Molekülbewegungen bei erhöhten Temperaturen [26].



**Abb. 34:** Temperatureinfluss auf die Schaumstabilität einer CO<sub>2</sub>-beladenen 5 M MEA-Lösung [26].

E. Alhseinat et al. widmeten sich in kürzlich veröffentlichten Studien [63] [64] (2014/2015) der Thematik des Einflusses entstehender Alterungsprodukte auf das Schaumvolumen in einer 50 %-igen wässrigen MDEA-Lösung. Im Labormaßstab wurde die Einflussnahme der typischen Degradationsprodukte THEED, HEED, THEED+HEED, sowie von der Kombination THEED+BHEP analysiert (s. Abb. 35; [63]). Die Ergebnisse zeigen auf, dass mit Zunahme der Konzentration der hier ausgewählten Alterungsprodukte, das Schaumvolumen ansteigt. Darüber hinaus wird veranschaulicht, dass verschiedene Abbauprodukte die Schaumneigung unterschiedlich stark beeinflussen. Eine Mixtur aus THEED+HEED zeigt in wässriger MDEA-Lösung E. Alhseinat et al. zufolge ein geringeres Schäumungspotential als die beiden jeweiligen Einzelkomponenten.



**Abb. 35:** Einfluss der Alterungsprodukte THEED, BHEP und HEED auf das Schaumvolumen einer 50 %-igen wässrigen MDEA-Lösung bei 25 °C [63].

Über Experimente zum Schäumungsverhalten von wässrigen Alkanolaminlösungen in einer Technikumsapparatur, in welcher Aminlösungen bei unterschiedlichen Temperaturen im Kreis geführt werden, konnten keine Literaturdaten gefunden werden. Auf weitere Beispiele zum Schäumungspotential im Labormaßstab bei erhöhter Temperatur, unter Begasung u. ä. soll an dieser Stelle verzichtet werden.

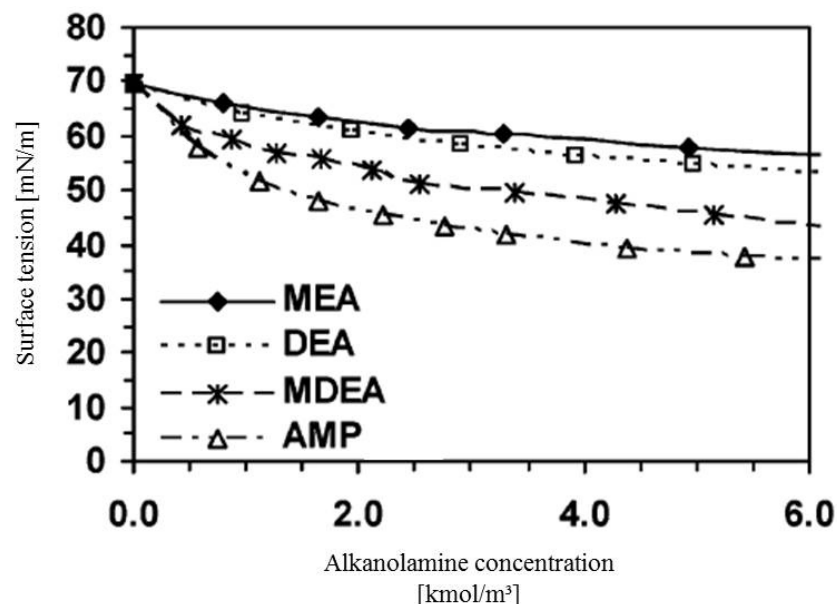
### 2.5.3 Physikalische Einflussfaktoren der Schäumung in Amin-Systemen

Wie erwähnt wird im Prozess der Gasaufbereitung nicht allein die chemische Alterung einen Einfluss auf das Schäumungspotential einer wässrigen Alkanolaminlösung nehmen. Von elementarer Wichtigkeit ist ebenfalls eine Betrachtung der physikalischen Betriebsparameter. Dabei soll in dieser Arbeit sowohl die Oberflächenspannung, als auch die dynamische Viskosität zur Beurteilung und Bewertung des Schaumverhaltens der hier analysierten Gemische dienen.

### 2.5.3.1 Oberflächenspannung

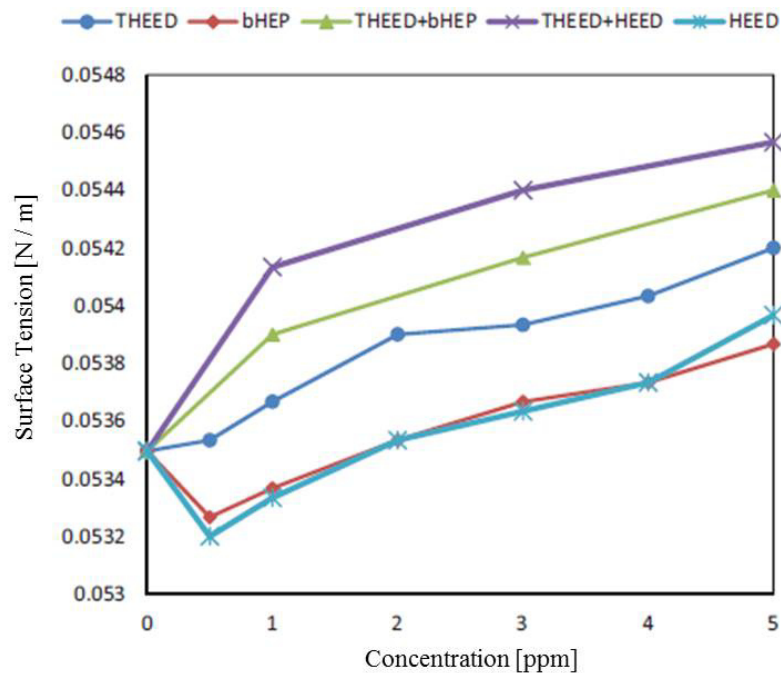
Die Oberflächenspannung wird durch die Wechselwirkungen der einzelnen Flüssigkeitsmoleküle generiert. Diese treten in der gesamten Flüssigkeit auf, stehen aber im Kern der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Hier wirken von allen Seiten die gleichen Kräfte. Im Gegensatz dazu stehen die Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche in Wechselwirkung mit der Gasphase auf der einen und der Flüssigkeit auf der anderen Seite. Basierend auf der Grundlage, dass die Kräfte die aus der Gasphase auf die Moleküle wirken schwächer sind als die flüssigkeitsseitigen, unterliegen die Oberflächenmoleküle einer in die Flüssigkeit gerichteten Kraft. Aufgrund dieser Kräftedifferenzen sind Flüssigkeiten bestrebt ein Gleichgewicht einzustellen, in welchem die Oberfläche möglichst gering gehalten wird [65]. Diese Kräfte üben einen signifikanten Einfluss auf an der Oberfläche befindliche Fremdkörper (Festkörper, Verunreinigungen, etc.) aus.

In Bezug auf wässrige Alkanolaminlösungen zeigt die Abbildung 36 [26] die Änderung der Oberflächenspannung mit steigender Konzentration für unbeladene, wässrige MEA-, DEA-, MDEA- und AMP-Lösungen bei 40 °C. Für sämtliche studierten Lösungen zeigten B. Thitakamol et al. auf, dass die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration sinkt. Abnahme der Viskosität beginnend mit stärkster Abnahme: AMP > MDEA > DEA > MEA.



**Abb. 36:** Konzentrationsabhängige Oberflächenspannung unbelasteter, wässriger Alkanolaminlösungen bei 40 °C [26].

Dass ebenso wie die Ausgangsamine auch die Alterungsprodukte einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Änderung der Oberflächenspannung beitragen, zeigten E. Alhseinat et al. 2015 [63]. In Abbildung 37 wurden die in Abbildung 35 angeführten Alterungsprodukte in einem Konzentrationsbereich von 0-5 ppm einer 50-igen wässrigen MDEA-Lösung zugesetzt. Bei sämtlichen Abbauprodukten stieg die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration an. Lediglich für BHEP und HEED durchlief die Oberflächenspannung bei einer sehr geringen Konzentration von 0,5 ppm zunächst ein Minimum.

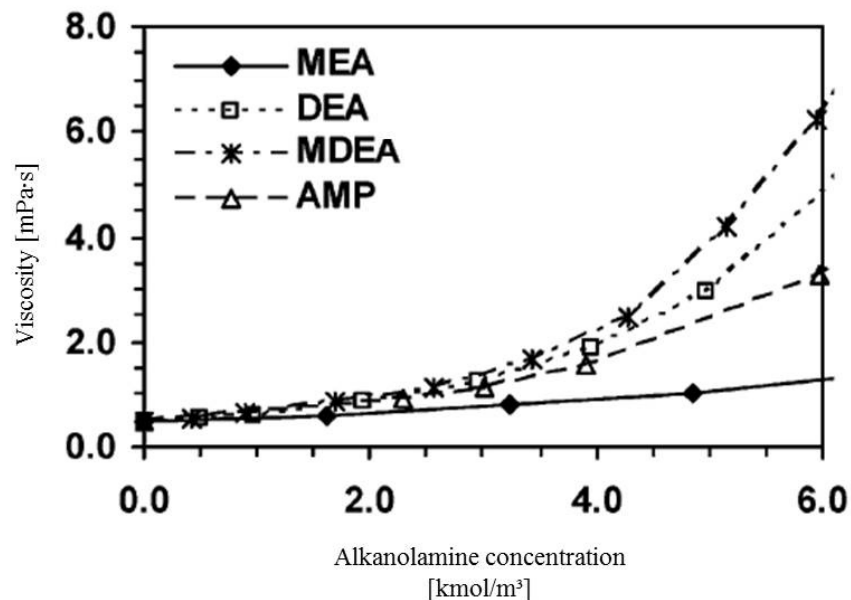


**Abb. 37:** Einfluss der Alterungsprodukte THEED, BHEP und HEED auf die Oberflächenspannung einer 50 %-igen wässrigen MDEA-Lösung bei 25 °C [63].

### 2.5.3.2 Dynamische Viskosität

Die dynamische Viskosität bildet das Produkt aus der kinematischen Viskosität und der Dichte ( $\eta = \nu \cdot \rho$ ) [66]. Während die kinematische Viskosität den molekularen Austauschkoefizienten des Impulses beschreibt, wird die dynamische Viskosität über den Transportkoeffizienten beschrieben. Die Viskosität ist eine dynamische Eigenschaft und tritt ausschließlich in bewegten Medien bzw. in bewegten Fluiden auf, da in einem starren oder ruhenden System jeder Impuls einen identischen Gegenimpuls erfährt und Impulsübertragung auf das Gesamtsystem neutral bleibt [67] [68].

Die konzentrationsabhängige Viskosität unbeladener, wässriger Alkanolaminlösungen bei 60 °C studierten B. Thitakamol et al. [26]. Die Abbildung 38 zeigt die Zunahme der Viskosität sämtlicher untersuchter Probengemische. Während die Viskosität der wässrigen MEA-Lösung annähernd keine Veränderung bis zu einer Konzentration von 6,0 mol/l erfährt, wurde ein signifikanter Anstieg der Viskosität ab einer Konzentration der Alkanolamine von ca. 3,0 mol/l beobachtet. Die niedrigere Viskosität der MEA-Lösung im Vergleich zu den anderen Lösungen dürfte dabei das Schaumpotential der MEA-Lösung drastisch erhöhen, da die Gasblasen leichter an die Flüssigkeitsoberfläche aufsteigen und dort eine Schaumlage ausbilden können.

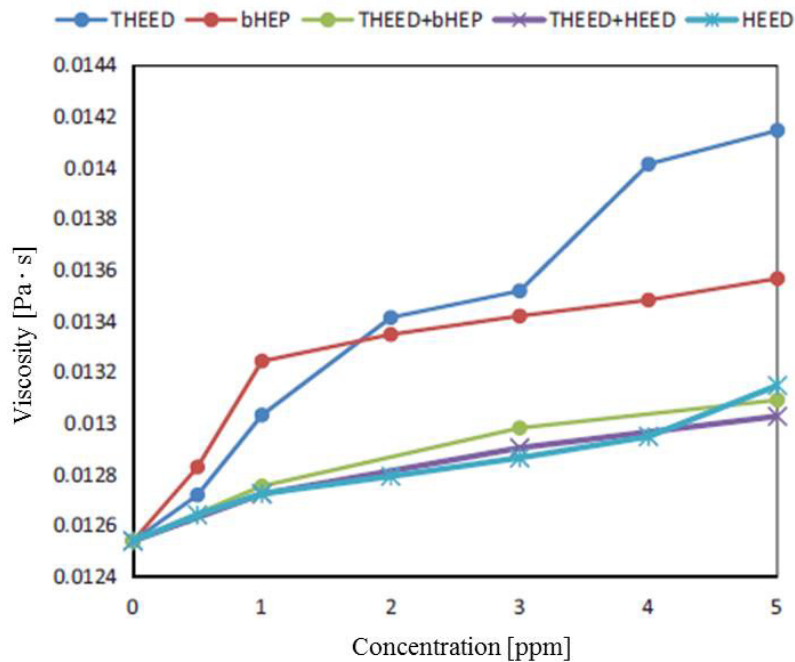


**Abb. 38:** Konzentrationsabhängige Viskosität unbeladener, wässriger Alkanolaminlösungen bei 60 °C [26].

Erste Untersuchungen von B. Thitakamol et al. zeigten, dass in einer 4-molaren, unaktivierten MEA-Lösung bei 60 °C und einer Beladung von 0,40 mol CO<sub>2</sub>/mol Amin unter N<sub>2</sub>-Begasung eine bereits 2,5-fach höhere Schaumneigung im Vergleich zur MDEA-Probe vorlag. Vergleichbare AMP- und DEA-Lösungen waren hingegen schaumfrei [26].

A. Ahlseinat et al. zeigten, dass auch die Alterungsprodukte erneut die physikalischen Eigenschaften einer wässrigen Alkanolaminlösung charakteristisch beeinflussen [63] [64]. Sämtliche in ihren Studien verwendeten Degradationsprodukte erhöhten die Viskosität der Gesamtlösung in einem Konzentrationsbereich von 0-5 ppm. THEED und BHEP, welche die

Oberflächenspannung mit am geringsten beeinflussten (s. Abb. 37), zeigen die prägnantesten Änderungen in der Viskosität (Zunahme THEED ca. 15 % von reiner Lösung bis 5 ppm THEED-Zugabe). HEED, sowie die Gemische aus THEED+BHEP und THEED+HEED zeigten eine Erhöhung der Viskosität von ca. 5,0 % auf.



**Abb. 39:** Einfluss der Alterungsprodukte THEED, BHEP und HEED auf die Viskosität einer 50 %-igen wässrigen MDEA-Lösung bei 25 °C [63].

Diese Untersuchungen von beiden exemplarisch angeführten Forscherteams um B. Thitakamol und A. Ahlseinat zeigen erstens, dass die Forschungen auf diesem Gebiet sehr vielfältig und umfangreich sind, zweitens aber ebenso, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass das Zusammenwirken zahlreicher Parameter letztlich für die Bildung und Stabilität der Schäume in wässrigen Alkanolamin-Systemen verantwortlich ist.

### 2.5.3.3 Korrosivität

Gemäß DIN 50900 (Teil 1) ist Korrosion wie folgt definiert:

„Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist die Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie chemischer oder metallphysikalischer Natur sein [69].“

Demnach wird bei der Korrosion zwischen elektrochemischer, chemischer und metallphysikalischer Korrosion differenziert. Während die häufigste Art der Korrosion, die elektrochemische, ausnahmslos in Verbindung mit Feuchtigkeit entsteht, stellt Sauerstoff den primären Triebfaktor bei der chemischen Korrosion dar. Bei stark erhöhten Temperaturen wird beispielsweise Eisen unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit Sauerstoff zu Eisenoxid ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ) oxidiert. Bei der elektrochemischen Reaktion findet ein Elektronenaustausch in einem flüssigen, leitenden Medium statt (Redoxreaktion). Die dritte Art der Korrosion, die metallphysikalische, hat seinen Ursprung im Einwirken physikalischer Kräfte, wie starken Spannungen innerhalb des Materials, Reibungen mit anderen Materialien, variierenden Gasströmen oder Gaseintragszonen o. ä. (Verursachung von Erosionskorrosion, Oberflächenabtrag) [69] [70] [71] [72].

Im Jahr 2002 beschrieben S. Wong et al. [73] Korrosion als ernsthaftes Problem in Aminprozessen, wie der Biogasaufbereitung Sie führten an, dass Amine an sich nicht korrosiv sind. Eine Erklärung lieferten J. Kittel et al. 2013 in ihrem Review [72], dass Amine die Eigenschaften des hohen pH-Wertes bei niedriger Leitfähigkeit vereinen. Das in Aminlösungen gelöste  $\text{CO}_2$  sei der primär für die Korrosivität gegenüber Stählen verantwortliche Parameter [73] [72]. Da in der Industrie eine große Bandbreite an Aminen und Amingemischen mit voneinander abweichenden  $\text{CO}_2$ -Absorptionskapazitäten Verwendung findet, müssen sämtliche Gemische individuell betrachtet werden. S. Wong et al. beobachteten jedoch für reine Aminlösungen folgende Korrosionsstärke [73] [74] :

Primäre Amine > Sekundäre Amine > Tertiäre Amine.

Auch die Tatsache, dass Gasaufbereitungsprozesse halbgeschlossene Systeme darstellen (Aminlösung bleibt kontinuierlich im Prozess, Gas wird permanent dem Prozess zugeführt), beeinflusst das Korrosionsverhalten der Lösung, da Alterungsprodukte mit unterschiedlichen Korrosivitäten in den Anlagen akkumulieren. Darüber hinaus darf der wesentliche Einfluss der Temperatur auf das Korrosionsverhalten nicht vernachlässigt werden. Der exakte Einflussfaktor Temperatur ist jedoch aufgrund stark voneinander abweichender Betriebstemperaturen in der Absorption (ca. 40 °C) und der Desorption (120-150 °C) nicht leicht zu bestimmen [72] [75] [76]. In Hinblick auf den Einfluss der Aminkonzentration auf die Korrosivität der Lösung beobachteten M.S. Dupart et al. [75] einen merklich bis starken Effekt, während in Studien von X.P. Guo et al. [77] ein für MDEA bei 100 °C lediglich moderater und von R.C. Vazquez et al. [78] für DEA gar kein Effekt verzeichnet werden konnte.

Während in der Aufbereitung von Rauchgasen saure Gaskomponenten wie  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{NH}_3$  ebenfalls eine signifikante Rolle spielen, dürfen diese in der Biogasaufbereitung vernachlässigt werden, da sie bereits vor der eigentlichen Aufbereitung aus dem Prozess entfernt werden (Entschwefelung, Trocknung).

Trotz der Vielzahl an Studien zum Korrosionsverhalten diverser Alkanolamine, sind zahlreiche Fragen, insbesondere zu speziellen Alkanolaminlösungen, weiterhin unbeantwortet. Da der Markt der Gasaufbereitung ungebrochen aufsteht und in stetiger Regelmäßigkeit optimierte oder neue Produkte auf den Absatzmarkt strömen, werden auch zukünftig detaillierte Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von wässrigen Gemischen aus Alkanolaminen durchgeführt werden müssen. Darüber hinaus dürfte es zumindest diskutabel sein, inwieweit die Aussagekraft von Testreihen reiner Alkanolaminlösungen für die industrielle Anwendung als praktikabel angesehen werden darf.

Diese Arbeit bietet einen Überblick zum Korrosionsverhalten von aktuell in der Praxis relevanten ungealterten, unbeladenen und gealterten, beladenen wässrigen Alkanolamingemischen gegenüber V4A-Stahl. Diese Testreihen und die daraus resultierenden Ergebnisse, sollen einen weiteren Mosaikstein bei der Verbesserung präventiver Anti-Korrosionsmaßnahmen und der Abschätzung korrosiver Prozesse im Anlagenbetrieb darstellen.

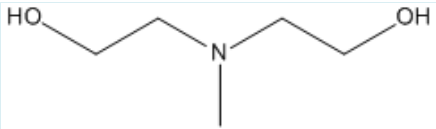

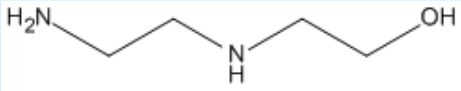
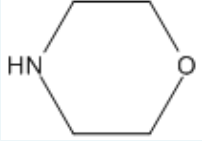
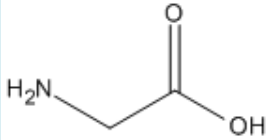
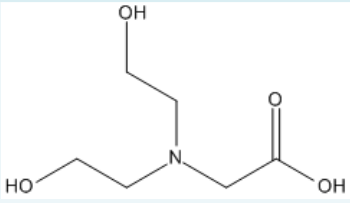
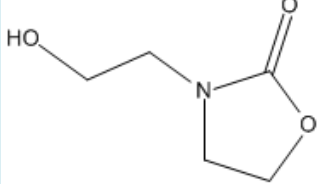
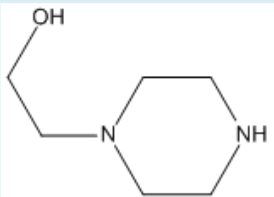


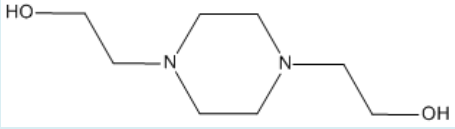
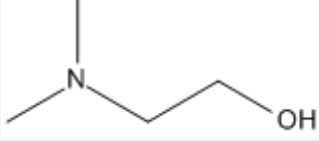
### 3 Materialien und Methoden

#### 3.1 verwendete Chemikalien

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien als Summenformel und ihren strukturellen Aufbau.

**Tab. 1:** Summen- und Strukturformeln der verwendeten Chemikalien.

Bezeichnung	Summenformel	Strukturformel
<u>N</u> -Methyldiethanolamin (MDEA)	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	
Piperazin (PZ)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	
Aminoethylethanolamin (AEEA)	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	
Morpholin (MP)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	
Glycin (GLY)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	
<i>N,N</i> -Bis-(hydroxyethyl)glycin (BICIN)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	
3-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidinon (HEOD)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	
1-(2-Hydroxyethyl)piperazin (HEP)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	

1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)piperazin <b>(BHEP)</b>	$C_8H_{18}N_2O_2$	
Dimethylaminoethanol <b>(DMAE)</b>	$C_4H_{11}NO$	

Darüber hinaus sind die entsprechenden Funktionen der Substanzen, die CAS-Nummern (Chemical Abstracts Service Number), der jeweilige Hersteller und die vom Produzenten angegebene Reinheit separat in Tabelle 2 angeführt.

**Tab. 2:** Verwendete Chemikalien.

Bezeichnung	Funktion	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit
<i>N</i> -Methyldiethanolamin <b>(MDEA)</b>	Leitamin	105-59-9	AppliChem	98 %
Piperazin <b>(PZ)</b>	Industrie-aktivator	110-85-0	Acros Organics	99 %
Aminoethylethanolamin <b>(AEEA)</b>	Alternativ-aktivator	111-41-1	Alfa Aesar	99 %
Morpholin <b>(MP)</b>	Alternativ-aktivator	110-91-8	Acros Organics	> 99 %
Glycin <b>(GLY)</b>	Störstoff	56-40-6	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
<i>N,N</i> -Bis-(hydroxyethyl)glycin <b>(BICIN)</b>	Störstoff	150-25-4	AppliChem	≥ 99 %
3-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidinon <b>(HEOD)</b>	Störstoff	3356-88-5	Sigma-Aldrich	-
1-(2-Hydroxyethyl)piperazin <b>(HEP)</b>	Störstoff	103-76-4	Sigma-Aldrich	98 %
1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)piperazin <b>(BHEP)</b>	Störstoff	122-96-3	Sigma-Aldrich	99 %
Dimethylaminoethanol <b>(DMAE)</b>	Störstoff	108-01-0	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %

Die in dieser Abhandlung applizierten Lösungen wurden ausnahmslos mit destilliertem Wasser angesetzt. Dabei fungierte das MDEA als Leitamin in den wässrigen Aminlösungen. Gemessen an der MDEA-Menge in den Lösungen wurden die Aktivatoren (PZ, MP, AEEA) und die Störstoffe/Alterungsprodukte (GLY, BICIN, HEOD, HEP, BHEP, DMAE) in massenprozentigem Anteil (Gew.-%) zugesetzt. Die folgende Matrix (Tab. 3) fasst sämtliche in dieser Arbeit verwendeten wässrigen Aminlösungen zusammen. Die ebenfalls angeführten Typbezeichnungen für die einzelnen Lösungen werden im weiteren Verlauf als gegeben angesehen.

**Tab. 3:** Übersicht der verwendeten wässrigen Aminlösungen.

Typbezeichnung	Molarität MDEA	Aktivator/Störstoff	Gew.-% Aktivator/Störstoff
<b>1</b>	2,7 M	PZ	03
<b>2</b>	2,7 M	PZ	20
<b>A</b>	2,7 M	PZ	20
<b>B</b>	2,7 M	AEEA	20
<b>C</b>	2,7 M	MP	20
<b>D</b>	2,7 M	-	-
<b>X</b>	2,7 M	PZ	03
<b>Y</b>	2,7 M	PZ	40
<b>T</b>	3,2 M	PZ	03
<b>Z</b>	4,0 M	-	-
<b>V</b>	4,0 M	PZ	20
<b>W</b>	4,0 M	PZ	40
<b>GLY</b>	2,7 M	GLY	0,5
<b>BICIN</b>	2,7 M	Bicin	0,5
<b>HEOD</b>	2,7 M	HEOD	0,5
<b>HEP</b>	2,7 M	HEP	0,5
<b>BHEP</b>	2,7 M	BHEP	0,5
<b>DMAE</b>	2,7 M	DMAE	0,5
<b>industriell 1</b>	n. a.	PZ	n. a. (regenerierte Lösung)
<b>industriell 1b</b>	n. a.	PZ	n. a. (nicht regenerierte Lösung)
<b>industriell 2</b>	n. a.	PZ	n. a. (nicht regenerierte Lösung)

Abhängig von deren Alterungszustand werden den einzelnen Lösungen (A, B, C, D, X, Y, T, Z, V, W) nachgestellte Zahlen angefügt. Dabei steht die 0 für eine frisch angesetzte Lösung, während der nachgestellte Index 5 eine eigens gealterte Lösung kennzeichnet. Bspw.

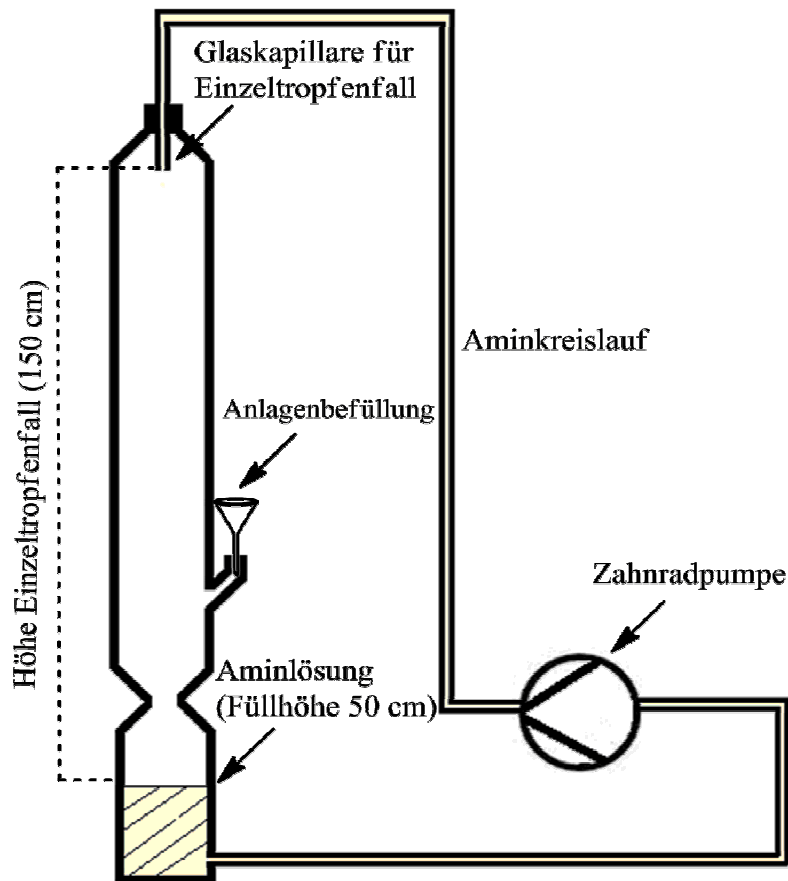
steht die die Bezeichnung X5 für eine selbstgealterte, aktivierte, wässrige 2,7 M MDEA-Lösung mit einem PZ-Anteil von 3 Gew.-%, wohingegen die X0 die frische 2,7 M MDEA-Lösung mit 3 Gew.-% PZ beschreibt. Bzgl. der selbstdefinierten Alterungsstudien wird an dieser Stelle auf den Abschnitt 3.3 verwiesen. Die Lösungen mit der Typbezeichnung T wurden ausschließlich während der Nutzung des Glasautoklaven verwendet.

Die Proben mit den Störstoffen (GLY, BICIN, HEOD, HEP, BHEP, DMAE) waren jeweils frische Lösungen. Ihnen wird keine Zahl nachgestellt. Die Störstoffe wurden einheitlich in einer Menge von 5.000 ppm (entspricht 0,50 Gew.-%) gemessen an der MDEA-Menge der Probe beigemischt.

Die industriellen Proben, die in dieser Arbeit angeführt werden, sind aus laufenden BGAA-Betrieben in Deutschland entnommen (Jahre 2012-2015). Sie werden ohne exaktes Alterungsstadium angegeben und unterliegen hinsichtlich jeglicher genauerer Zusammensetzung der Geheimhaltungspflicht (industriell 1, industriell 1b und industriell 2). Vermerkt wird an dieser Stelle, dass bei Inbetriebnahme die unterschiedlichen BGAA, aus welchen die Proben für diese Arbeit entnommen wurden, jeweils mit einer PZ-aktivierten, wässrigen MDEA-Lösung befüllt wurden. Die Proben industriell 1 und industriell 1b stammen aus derselben Anlage. Dabei handelt es sich bei industriell 1 um eine regenerierte (nach dem Prozessschritt der CO<sub>2</sub>-Desorption), industriell 1b um eine mit CO<sub>2</sub> beladene Probe (nach dem Prozessschritt der CO<sub>2</sub>-Absorption). Die Probe industriell 2 ist aus einer Vergleichsanlage, nicht regeneriert und daher vergleichbar mit Probe industriell 1b.

### **3.2 Tropfversuche in einfacher Glassäule**

Die erste Basismessreihen wurde in einer Glassäule durchgeführt, welche eine Gesamthöhe von zwei Metern maß. Die Glassäule, schematisch dargestellt in Abb. 40, diente zur ersten Orientierung hinsichtlich der Schaumbildung wässriger Aminlösungen bei Raumtemperatur. Variiert wurden in dieser Säule zum einen die Berieselungsdichte, sowie die Konzentrationen des Leitamins MDEA und des Aktivators PZ. Diese Versuchsreihen sollten aufzeigen, ob bereits ein gewisses Schaumpotential der MDEA/PZ-Absorptionslösung bei ausschließlicher Berieselung ohne Begasung bei Raumtemperatur (RT = 20 °C) vorliegt.



**Abb. 40:** Schematischer Versuchsaufbau der Glassäule zu den Einzeltropfversuchen.

Dabei wurde zunächst die zu analysierende Aminlösung über einen Trichter in die Glaskolonne gefüllt, bis eine Füllhöhe von 50 cm erreicht wurde. Diese Füllstandshöhe wurde gewählt, um eine möglichst industriegetreue Herangehensweise zu gewährleisten (vgl. Abb. 5). Im Anschluss wurde mit einer Zahnradpumpe pulsationsfrei die Aminlösung zum Kopf der Glassäule befördert, der Aminumlauf gestoppt und die Aminlösung im Sumpf nachdosiert, bis erneut eine Füllhöhe von 50 cm erreicht war. Der Volumenstrom wurde anfangs so eingestellt, dass ein einzelner Tropfen aus der Glaskapillare die Aminlösung im Sumpf der Kolonne berieselte. In der Folge wurden die Volumenströme bzw. die Berieselungsdichten variiert. Die Füllhöhe war bei sämtlichen in dieser Anlage vermessenen Proben identisch. In dieser Glassäule wurden ausschließlich frisch angesetzte wässrige Aminlösungen hinsichtlich ihres Schaumpotentials untersucht. Die Glassäule wurde mit einem Innendurchmesser von 6,0 cm hergestellt.

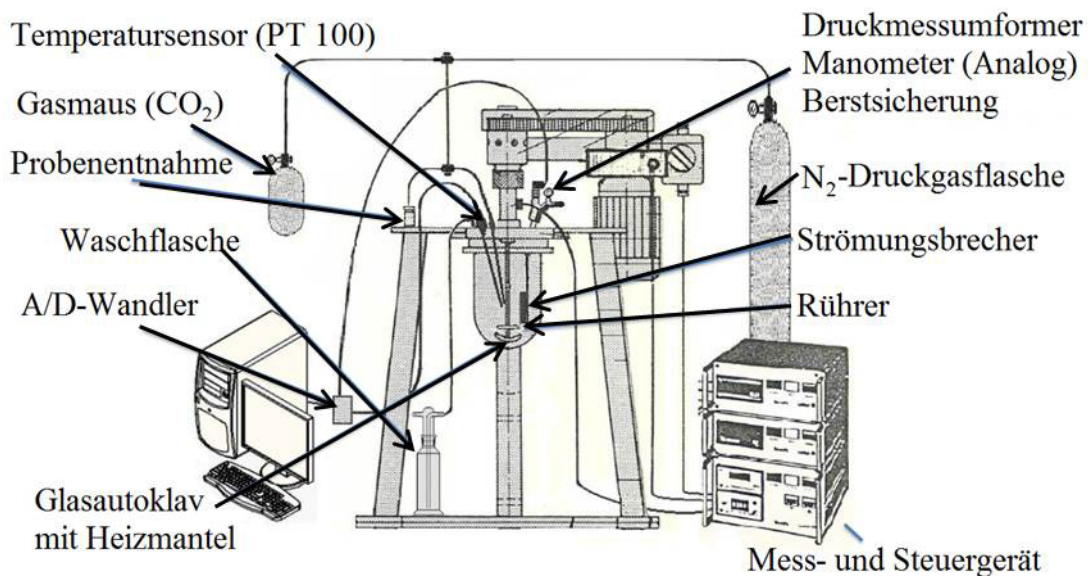
### 3.3 Degradationsstudien reaktiver CO<sub>2</sub>-beladener Aminlösungen

In dieser Arbeit sollten gealterte wässrige aktivierte und nicht aktivierte Aminlösungen hergestellt und analysiert werden. Anhand dieser gealterten Lösungen sollten Aussagen über die

Kinetik der Alterung getroffen werden, den Abbau der Edukte und die Zunahme entstehender Alterungsprodukte. Das Herstellungsverfahren der gealterten Proben, sowie die Analyse- methode der Wahl werden nachfolgend detailliert beschrieben.

### 3.3.1 Alterung im Glasautoklav

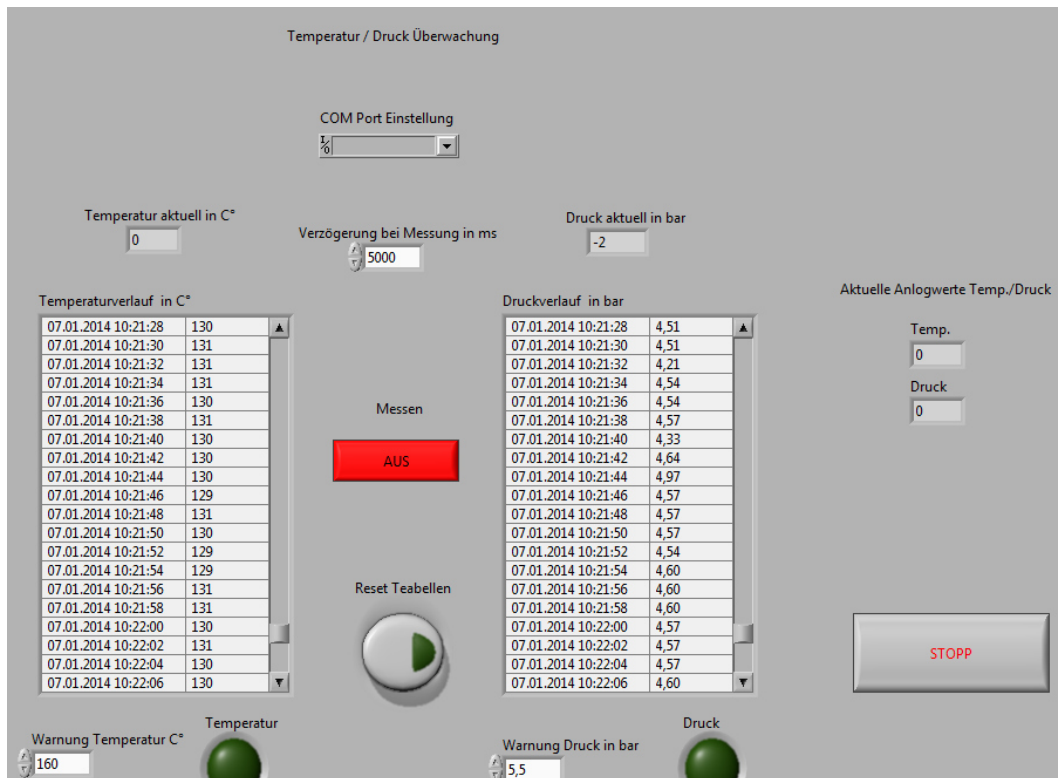
Bezugnehmend auf die Erkenntnisgewinnung der Alterung wässriger Aminlösungen, sollte zunächst in einem Glasautoklaven die Degradation von unbeladenen und beladenen Amin- proben bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden. Dazu wurde der Glasautoklav BEP 280 der Büchi Glas Uster AG, welcher in der folgenden Abb. 41 skizzenhaft dargestellt ist, verwendet.



**Abb. 41:** Schematische Darstellung des Glasautoklaven BEP 280 der Büchi AG i.A.a. [79].

Der in einem Hochdruckraum betriebene Büchi-Glasautoklav mit Heizmantel hatte ein gesamtes Fassungsvermögen von 1 l. Eine Berstsicherung der Büchi AG für 6,0 bar wurde in die Anlage integriert. Der Arbeitsbereich lag bei 130 °C und einem Druck unterhalb von 6,0 bar. Ausgelegt war der Glasautoklav für Betriebsdrücke von 6 bar (Labor) und 12 bar (Autoklavenraum) [80]. Über einen Druckmessumformer der Firma WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG (Typ S-20) wurde der Druck konstant aufgezeichnet, wobei die per A/D-Wandler generierten Signale am Computer als Druckwerte angezeigt wurden (Temperatur-Druck-Wächter, LabVIEW, s. Abb. 42, rechts). Zur Kontrolle konnte manuell über ein Manometer (0-6 bar) der Druck analog direkt an der Anlage abgelesen werden. Ebenfalls digital darge-

stellt wurde die Temperatur, da eine Verbindung zwischen Temperatursensor (PT 100) und A/D-Wandler bestand (Abb. 42, links).

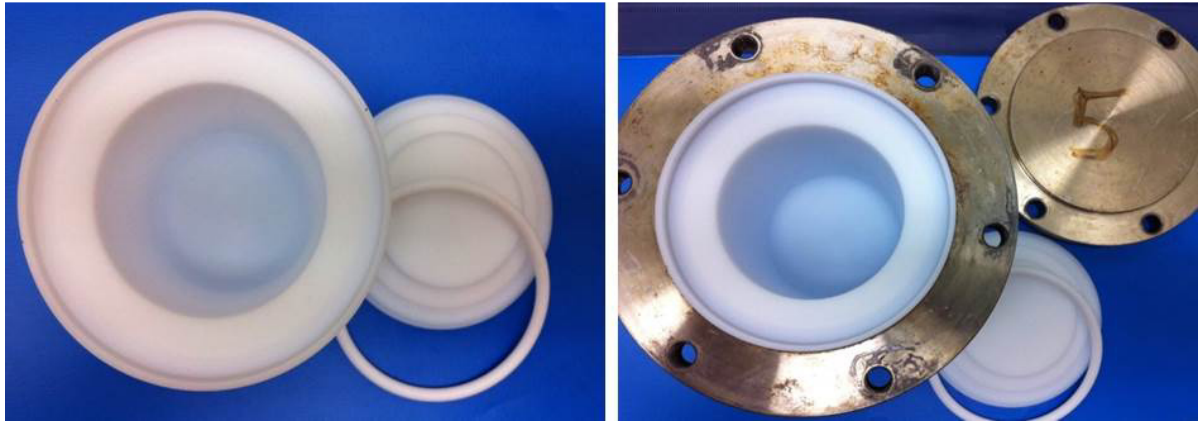


**Abb. 42:** Digitaler Temperatur- und Druckwächter (LabVIEW).

Zur Versuchsdurchführung wurden 350 ml wässriger Aminlösung in den Glasautoklaven vorgelegt. Anschließend wurde die Lösung gerührt und 10 min mit Stickstoff (N<sub>2</sub>) gespült. Bei diesem Vorgang konnte das Gas über eine Gaswasserwaschflasche aus der Versuchsanlage entweichen. Im nächsten Schritt wurde der Ausgang zur Gaswaschflasche mittels Ventil verschlossen und die Lösung mit 3,92 bar CO<sub>2</sub> aus einem Vorratsbehältnis (Gasmaus) begast (Beladung 20 g CO<sub>2</sub> pro 1 l Amin). Nach der Stabilisierung des Drucks innerhalb des Glasautoklaven durch die Absorption des CO<sub>2</sub>, wurde die Testlösung durch das die Lösung umströmende Silikonöl mit einem Thermostaten (LAUDA Ecoline RE320) erwärmt (Zieltemperatur 130 °C). Dabei wurde ein Dampfdruck von 4,4 bis 4,9 bar erreicht. Über ein Druckablassventil konnte höhere Drücke vermieden werden. Nachdem die Solltemperatur von 130 °C erreicht war, wurden in zeitlichen Abständen über einen Druckausgleich Proben entnommen, welche unmittelbar nach Entnahme im Gefrierschrank gelagert wurden. Zur optimalen Durchmischung der Proben wurden Impeller- und Propellerrührer, sowie ein Strömungsbrecher in den Versuchsaufbau integriert.

### 3.3.2 Alterung im Stahlautoklaven

Um die Alterung der industriellen Proben annähernd simulieren zu können, wurden die universitätsintern angesetzten Aminlösungen in einem Schnellalterungsverfahren der Degradation unterzogen. Hierzu wurde eine definierte Menge von 150 ml wässriger Aminlösung in einen Stahlautoklaven mit PTFE-Einsatz (Gesamtvolumen 220 ml) gefüllt (Abb. 43).



**Abb. 43:** PTFE-Einsatz (links) und Stahlautoklav mit PTFE-Einsatz (rechts).

Im Anschluss wurde die Aminlösung über einen in die Probe getauchten Mikroschlauch mit  $\text{CO}_2$  beladen. Zeitgleich war der PTFE-Deckel nur leicht aufgesetzt, damit zum einen ausreichend Platz für den Mikroschlauch vorhanden war und zum anderen die über der Lösung befindliche Luft während des Begasungsvorgangs entweichen konnte. An dieser Stelle wurde angenommen, dass bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck basierend auf der höheren Dichte des  $\text{CO}_2$  ( $\rho = 1,840\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) gegenüber Luft ( $\rho = 1,206\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) durch den Begasungsvorgang nach Entfernen des Mikroschlauchs und dem Verschließen des PTFE-Einsatzes eine reine  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre oberhalb der Lösung vorlag [81] [82]. Darüber hinaus wurden die jeweiligen Proben exakt mit 7,30 bar  $\text{CO}_2$  aus einer Gasmaus begast, um eine  $\text{CO}_2$ -gesättigte Aminlösung zu erhalten. Hierbei sollte eine Sättigung der Aminlösung mit  $\text{CO}_2$  gewährleistet sein. Nach der Beladung wurde der Stahlautoklav verschlossen und die Lösung bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  für bis zu 14 Tage im Ofen gealtert. Die Zeitspannen, für welche die bzgl. der Kinetik der Alterung zu untersuchenden Proben im Ofen temperiert wurden, waren folgende: 1 Tag, (2 Tage  $\rightarrow$  nicht bei allen Proben), 4 Tage, 7 Tage, 14 Tage.

In Bezug auf die rein thermische Degradation der Aminlösungen wurden in gesonderten Messreihen (Versuchsreihen T1/2) Aminlösungen ohne  $\text{CO}_2$ -Beladung im Stahlautoklaven bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\triangleq$  T1) und bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\triangleq$  T2) gealtert.



### 3.3.3 Gaschromatographische und destillative Analysen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten gaschromatographischen Messungen fanden allesamt in den Laboratorien des Institutes für Nichtklassische Chemie e.V. in Leipzig statt.

Die Gaschromatographie findet als Analysetechnik zur Auftrennung von Stoffgemischen in ihre einzelnen chemischen Bestandteile weite Anwendung. Das Kernstück eines Gaschromatographen stellt die in einem temperierbaren Ofen integrierte Quarzglas-Säule dar. Diese Säule ist mit einer stationären Phase beschichtet. Die stationäre Phase besteht zumeist aus Polyorganosiloxan (Silikon). In unserem Fall wurden als mobile Phasen Helium (He) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) verwendet (s. Tab. 4). Die mobile Phase fungiert als Trägergas, mittels welchem die verdampften Aminlösungen durch die Trennsäule transportiert werden. Die aufgetrennten Gasmoleküle bzw. die entstandenen Verbindungen weisen dann eine unterschiedliche Verweilzeit (Retentionszeit) innerhalb der Säule auf, die von einem Detektor (hier: Flammenionisationsdetektor – FID) gemessen wird. Ebenfalls wird die Substanzmenge detektiert. Bei unseren Analysen wurden die potentiell vorhandenen Lösemittelpeaks vernachlässigt, damit die einzelnen Alterungsstadien über die Ab- und Zunahme der substanzmengenabhängigen Peakflächenanteile (im Nachfolgenden Area% genannt) der Hauptpeaks bestimmt werden konnten. An dieser Stelle konnten über Vergleichsmessungen mit vorhandenen Reinsubstanzen und Abgleichen mit den Retentionszeiten in erster Näherung Peaks im Chromatogramm möglichen Alterungsprodukten zugeordnet werden. Darüber hinaus massenspektrometrische Messungen vorgenommen (Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie – GC-MS). Unbekannte Peaks wurden über den Vergleich mit ggfs. existierenden Massenspektren bekannter Aminverbindungen zugeordnet. Bei der Massenspektrometrie werden die Moleküle mit Elektronen beschossen und somit ionisiert. Abhängig von ihrem spezifischen Masse zu Ladungsverhältnis werden die von einem elektromagnetischen Feld beschleunigten Ionen von einem Analysator getrennt. Die substanzcharakteristischen Massenspektren konnten in der Folge mit Literaturspektren aus einer im Programm integrierten Bibliothek verglichen werden.

Zur Probenvorbereitung wurden die wässrigen Aminlösungen vor den Messungen 1:10 mit Methanol verdünnt. Die Trennsäule wurde so gewählt, dass eine besondere Eignung für die Vermessung von Aminproben bestand. Die Geräteeinstellungen zum GC-FID und GC-MS sind in der Tab. 4 zusammengefasst.

**Tab. 4:** Geräteeinstellungen GC-FID und GC-MS (INC Leipzig).

	Agilent 7820 A	Varian 3800	Varian 2000
<b>Trennsäule</b>	HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,50 µm)	HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,50 µm)	
<b>Temperaturprogramm</b>	50 °C, 2 min, 30 K/min, 250 °C, 20 min	100 °C, 2 min, 10 K/min, 250°C, 20 min	
<b>Trägergas</b>	1,5 ml/min H <sub>2</sub>	1 ml/min He	
<b>Einspritzmenge</b>	0,60 µl Flüssigkeit	1 µl Flüssigkeit	
<b>Injektor</b>	250 °C, Split: 1:20	250 °C, Split: 1:10	
<b>Detektor</b>	Flammenionisationsdetektor (FID) 300 °C		Ionenfalle, 200 °C (m/z = 40-650); Manifold: 60 °C Transferline: 280 °C
<b>Ionisierungsenergie</b>			70 eV

Bei der Auswertung der GC-FID-Spektren wurden die Lösemittelpeaks entfernt, um zu gewährleisten, dass ausschließlich die Peakflächenanteile der zu untersuchenden Probe miteinander verglichen werden. Darüber hinaus wurden ausnahmslos Peaksignale mit einer integrierten Fläche (Area) größer 50 pA·s in die Betrachtungen einbezogen. Die Retentionszeiten, die in den späteren Tabellen angegeben sind (vgl. Abschn. 4.2.3), wurden durchgehend auf die zweite Nachkommastelle gerundet. Des Weiteren wurden die Zeiten als Mittelwerte angegeben, da innerhalb der verschiedenen Versuchsreihen (Chromatogramme) Verschiebungen von bis zu 0,04 Minuten ( $\cong$  2,4 s) auftraten. Ein Komponentengemisch bestehend aus dem Leitamin MDEA und fünf weiteren potentiellen Degradationsprodukten (DMAE, HEP, TEA, BICIN, BHEP) wurde ebenfalls vermessen, um im weiteren Verlauf diese Komponenten in den Chromatogrammen exakt zuordnen zu können.

Da in der Versuchsreihe B (2,7 M MDEA + 20 Gew.-% AEEA) die beiden Amine mit 243 °C einen identischen Siedepunkt aufweisen, konnte an dieser Stelle hinsichtlich des Abbaus nicht zwischen den Aminen differenziert werden. Somit wurde in dieser Versuchsreihe der gemeinsame Abbau von MDEA und AEEA untersucht.

Vor dem Hintergrund, dass die gewählten Methoden der GC-FID und GC-MS nur bis zu Temperaturen von 250 °C liefen (vgl. Tab. 4), wurde exemplarisch ein Filtrat einer 14-tägig gealterten Lösung (Typbezeichnung Y5  $\rightarrow$  2,7 M MDEA + 40 Gew.-% PZ) mit der simulier-

ten Destillation (kurz SimDist) vermessen und mit der Lösung von Y5 verglichen. Die Hypothese war an dieser Stelle, dass die dick-ölgigen Filtrate der gealterten Lösung eine hohe Konzentration an Schwersiedern enthalten, die bis zu einem Siedepunkt von 700 °C mit der SimDist-Methode nachweisbar wären. Die SimDist-Methode ermöglicht diesbezüglich aber nur eine grobe Einordnung der hochsiedenden Alterungsprodukte, da bei dieser Messmethode die Retentionszeiten in direkter Korrelation zu den Siedepunkten und die detektierten Intensitäten in direkter Korrelation zu den Kohlenwasserstoff-Konzentrationen stehen. Dazu wurde ein typischer Alkanstandard im INC vermessen. Über einen Vergleich der Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe, mit ihren bekannten Siedepunkten, wurden die Siedepunkte der Alterungsprodukte über ihre Retentionszeiten näherungsweise zugeordnet. Eine exakte Qualifizierung der einzelnen schwersiedenden Alterungsprodukte war mittels dieser Methode nicht durchführbar. Die Geräteeinstellungen zur SimDist-Methode sind in Tab. 5 dargestellt.

**Tab. 5:** Geräteeinstellung der SimDist-Methode.

	HP5890 Serie II
<b>Trennsäule</b>	WCOT ULTI METAL 10 m x 0,50 mm x 0,15 µm coating HAT SimDist
<b>Temperaturprogramm</b>	80 °C, 1 min; 12 K/min, 430 °C, 0,50 min
<b>Trägergas</b>	13,5 ml/min H <sub>2</sub>
<b>Einspritzmenge</b>	2 µl Flüssigkeit
<b>Injektor</b>	400 °C, Split 1:10
<b>Detektor</b>	430 °C

### 3.4 Untersuchungen zum Schäumungsverhalten im Labormaßstab

Im Anschluss an die Alterungsstudien und die Einzeltropfversuche sollte im Labormaßstab das Schäumungsverhalten und der Schaumzerfall von frischen und gealterten, wässrigen, aktivierten und nicht aktivierten Alkanolaminlösungen unter CO<sub>2</sub>-Begasung und Variation der Temperatur analysiert werden. Dabei wurde die zu untersuchende Probe (600 ml) in die doppelwandige, beheizbare Glasapparatur (s. Abb. 44) gefüllt und die gewünschte Temperatur (21, 40, 60 °C) über ein mit Wasser befülltes Lauda-Thermostatisierbad eingestellt. Nach dem Erreichen der Temperatur am Thermostaten und dem Abgleich mit der Ist-Temperatur durch ein zusätzliches in die Lösung getauchtes Thermometer, wurde über eine sich mittig in der Aminprobe befindende Fritte (Bezeichnung gemäß ISO-4793: P160; Porosität 1) der Gaseintrag in die Lösung realisiert. Zur Erkenntnisgewinnung hinsichtlich der Abhängigkeit der

Schaumbildung von der Gasgeschwindigkeit, wurde beim Gasstrom zwischen einem niedrigen ( $06 \text{ l}\cdot\text{m}^{-1}$ ) und einem hohen ( $12 \text{ l}\cdot\text{m}^{-1}$ )  $\text{CO}_2$ -Eintragsstrom variiert. Die Messzeit betrug pro Messreihe maximal 300 s. Nach verschiedenen Zeiten wurde die Schaumhöhe bestimmt und über eine Fotografie dokumentiert. Diese Schaumhöhe wird in dieser Arbeit als Schäumungspotential definiert. Dabei wurde die Zeit der Messung bei einigen Messreihen verkürzt, wenn der akkumulierende Schaum die obere Grenze der Säule vor dem Ablauf der vorgesehenen 300 s erreichte (Erreichen oberer Nachweisgrenze der Schaumhöhe). Nach den 300 s (ggfs. weniger) wurde die  $\text{CO}_2$ -Zufuhr gestoppt und die Zeit vom Stopp der  $\text{CO}_2$ -Zufuhr bis zum Zerfall des Schaumes als Schaumzerfallszeit [s] definiert. Des Weiteren wurde eine Schaumzerfallsrate festgelegt, die beschreibt wie viel Schaum in cm pro Zeiteinheit in s zerfällt [ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]. Dabei bezieht sich die Schaumhöhe stets auf den bei Messende (i.d.R. 300 s) im Versuchsgefäß vorhandenen Schaum. Anhand dieser Zerfallsrate wird eine Aussage über die Schaumstabilität getroffen. Im Anschluss an eine Messreihe wurde die Glasapparatur gründlich gereinigt, getrocknet und für die nächste Messreihe neu befüllt.

Folgende 22 Alkanolaminproben wurden in der Testanlage zum Schäumungsverhalten im Labormaßstab vermessen:

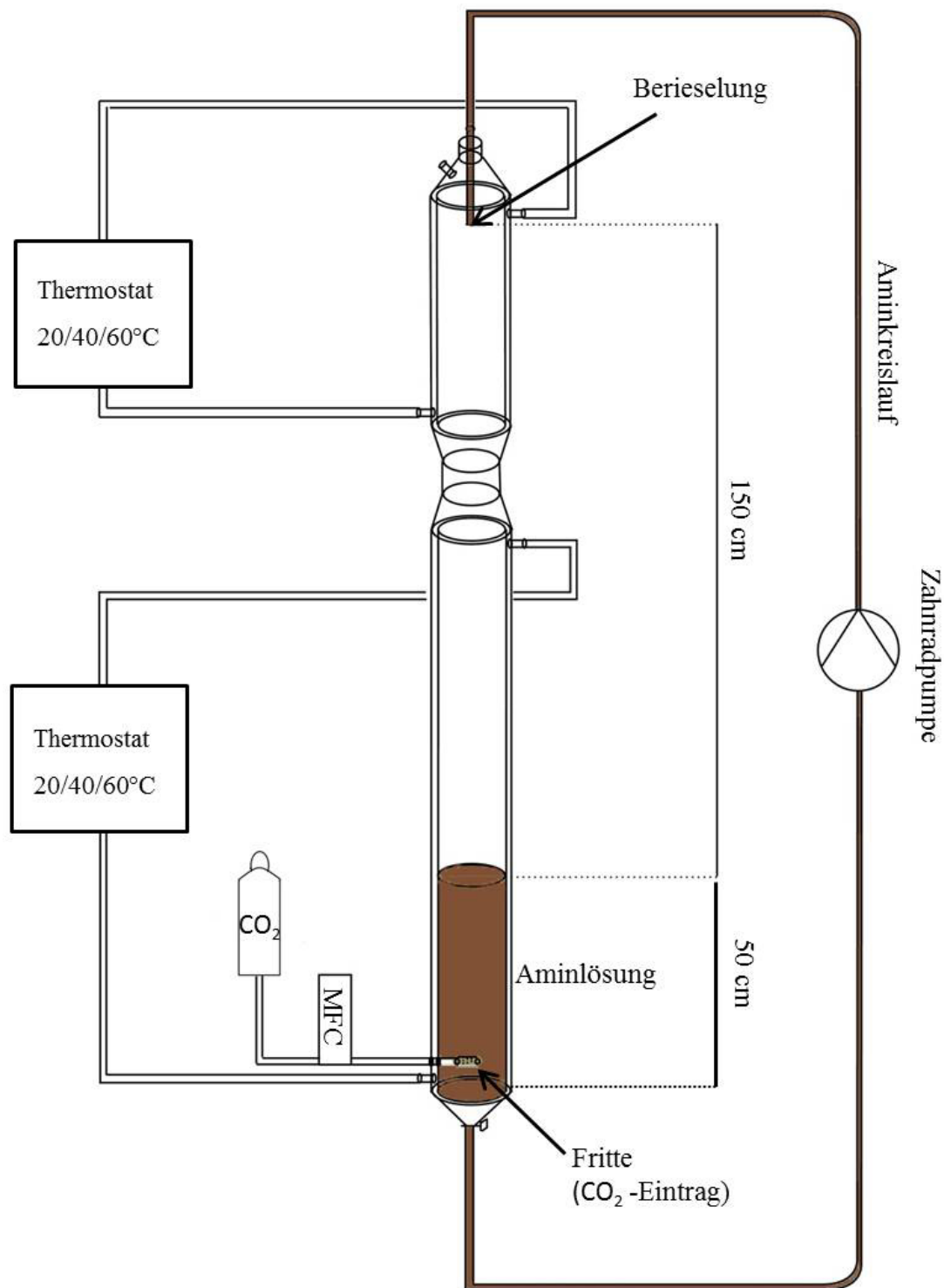
- frische Lösungen A0, B0, C0, D0, X0, Y0, Z0, V0, W0,
- gealterte Lösungen A5, B5, C5, D5, X5, Y5, Z5,
- frische Lösungen mit Störstoffzugabe BHEP, BICIN, DMAE, GLY, HEOD, HEP,
- industrielle Lösungen industriell 1, industriell 1b, industriell 2.

### **3.5 Untersuchungen zum Schäumungsverhalten im Technikumsmaßstab**

Im weiteren Verlauf sollten Nachforschungen zur Thematik der Schaumbildung und des Schaumzerfalls von wässrigen Alkanolaminlösungen im Technikumsmaßstab stattfinden. In diesem Zusammenhang wurde die selbst entworfene Glassäule von der Glasapparatebau-Firma Heiko Herzig GmbH angefertigt, da dies die uneigene Glaswerkstatt nicht umsetzen konnte. Der Versuchsaufbau ist schematisch dargestellt in Abb. 44.

Im Kern besteht die Technikumsanlage aus einer zwei Meter hohen Glassäule, welche aus fertigungstechnischen Gründen in zwei Teilen realisiert wurde. Der innere Durchmesser der Säule war 80 mm. Beide Glaskolonnenabschnitte sind separat über zwei Thermostatisierbäder mit Wasser beheizbar. Über eine Fritte wird der durch einen Mass Flow Controller (MFC) regulierte  $\text{CO}_2$ -Eingangstrom in die im Kolonnensumpf befindliche Aminlösung eingetragen.

Die wässrige Alkanolaminlösung wird kontinuierlich durch eine Zahnradpumpe vom Sumpf der Glassäule zum Kopf befördert. Von dort berieselt die zum Kopf der Kolonne gepumpte Aminlösung das Amin im Sumpf. Die Fallhöhe der Aminlösung betrug 150 cm, während die Füllhöhe im unteren Teil der Säule auf 50 cm bemessen war. Die Berieselungsdichte wurde über verschiedene Einstellungen an der Zahnradpumpe (2,5 und 8,0) variiert. Gemessen wurde bei Berieselungsdichten von  $4,25 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$  und bei  $15,26 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$ . In diesem groben Rahmen liegen, BGAA-Betreiberangaben zufolge, auch die Berieselungsdichten realer Anlagen.



**Abb. 44:** Doppelwandige, temperierbare Glassäule zur Untersuchung des Schäumungsverhaltens im Technikumsmaßstab.

Die Messreihen hatten, analog zu den Untersuchungen zum Schäumungsverhalten im Labormaßstab (vgl. Abschn. 3.4), eine maximale Dauer von 300 s. Bei frühzeitigem Erreichen der oberen Nachweisgrenze wurde die CO<sub>2</sub>-Zufuhr gestoppt und somit die betreffende Messreihe beendet. Die Versuchsdurchführungen von 3.4 und 3.5 waren identisch.

Folgende 12 Proben wurden in der Technikums-Apparatur vermessen:

- frische Lösungen A0, B0, C0, D0, X0, Y0, Z0, V0,
- gealterte Lösungen X5,
- industrielle Lösungen industriell 1, industriell 1b, industriell 2.

Insgesamt wurden überwiegend frische Proben vermessen. Die W0-Probe (4,0 M MDEA + 40 Gew.-% PZ) wurde nicht berücksichtigt, da durch die gestiegene Viskosität der CO<sub>2</sub>-Eintrag über die feinporige Fritte nicht bei beiden gewünschten Gasgeschwindigkeiten durchführbar war. Da die Alterung im großen Maßstab ein praktisches und zeitliches Problem darstellte, wurde stellvertretend eine selbstgealterte Lösung (X5 → 2,7 M MDEA + 3 Gew.-% PZ) als Vergleichswert zu den frisch angesetzten Aminlösungen vermessen. Darüber hinaus wurden Testreihen mit den industriellen Proben, deren exaktes Alterungsstadium unbekannt war, durchgeführt. Betreiberangaben zufolge lag das Alterungsstadium bei sämtlichen Probeexemplaren aus der Industrie bei  $\geq 1$  Jahr.

### 3.6 Bestimmung einzelner Stoffparameter der Aminwaschlösungen

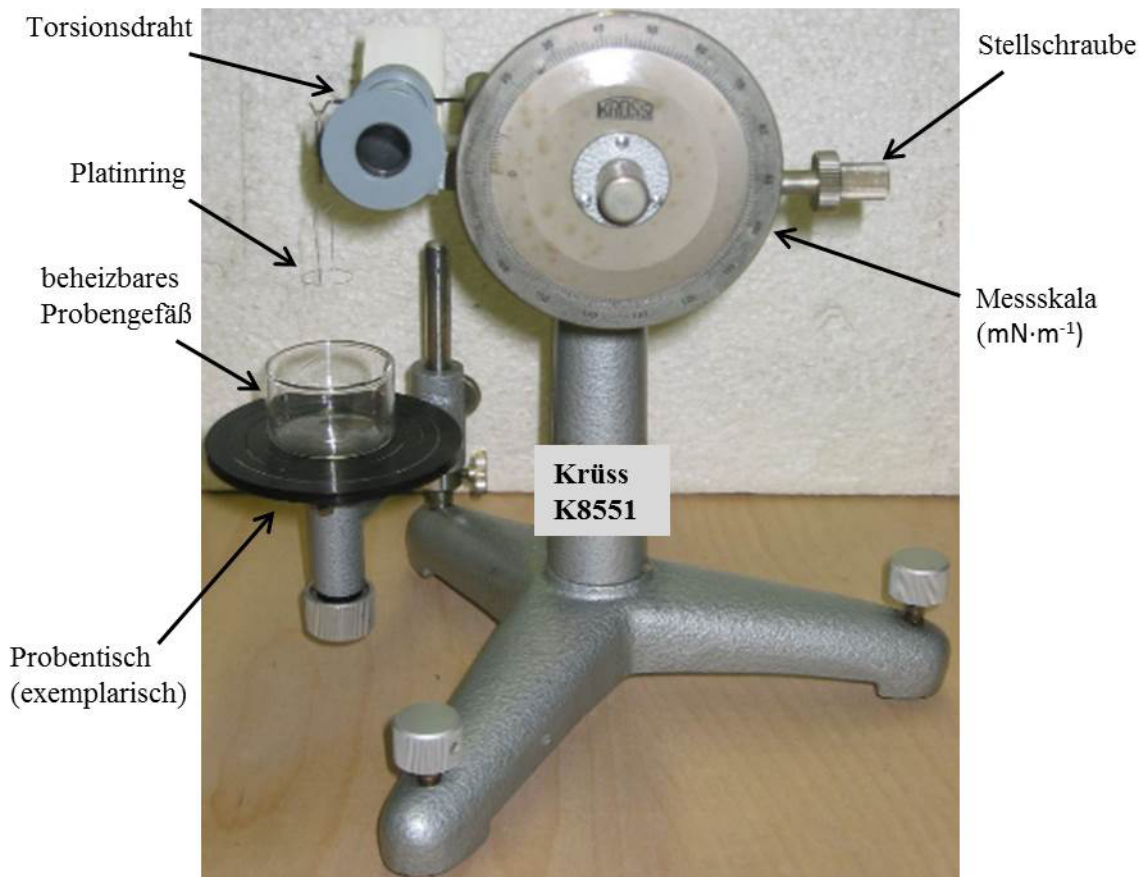
Anschließend an die Schäumungsversuche im Labor- und Technikumsmaßstab sollten mit der Bestimmung der Oberflächenspannungen und der dynamischen Viskositäten der verwendeten Aminlösungen weitere Erkenntnisse hinsichtlich der Schaumbildung gewonnen werden.

#### 3.6.1 Tensiometrie

Über die Ringmethode nach Du Noüy wurden die Oberflächenspannungen der wässrigen Alkanolaminlösungen mit einem Krüss K 8551 Du Noüy-Ringtensiometer ermittelt (Abb. 45).

Dabei wurde die im doppelwandigen Messbehältnis vorgelegte Probe über ein Thermostatisierbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Zum Abgleich wurde vor jeder Messung die Ist-Temperatur der Probe mit einem externen Thermometer manuell nachgeprüft. Das Messgefäß wurde fest auf einem höhenverstellbaren Probentisch justiert. Dann wurde der Platinring mit definiertem Durchmesser in die zu vermessene Lösung gehängt. Der Platinmessring ist über einen Hebelarm an einem Torsionsdraht befestigt. Mittels einer Stellschraube wird langsam an diesem Torsionsdraht gedreht, wobei zeitgleich der Probentisch abgesenkt wird. Auf diese Weise wird der Platinring aus der Probe gezogen. Reißt der Flüssigkeitsfilm, ist das Kraftmaximum erreicht. An diesem Punkt kann die Oberflächenspannung für die vermessene

Lösung bei definierter Temperatur direkt von der Skala in  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  abgelesen werden. Der Hebelarm ist über die gesamte Messzeit waagrecht zu halten.



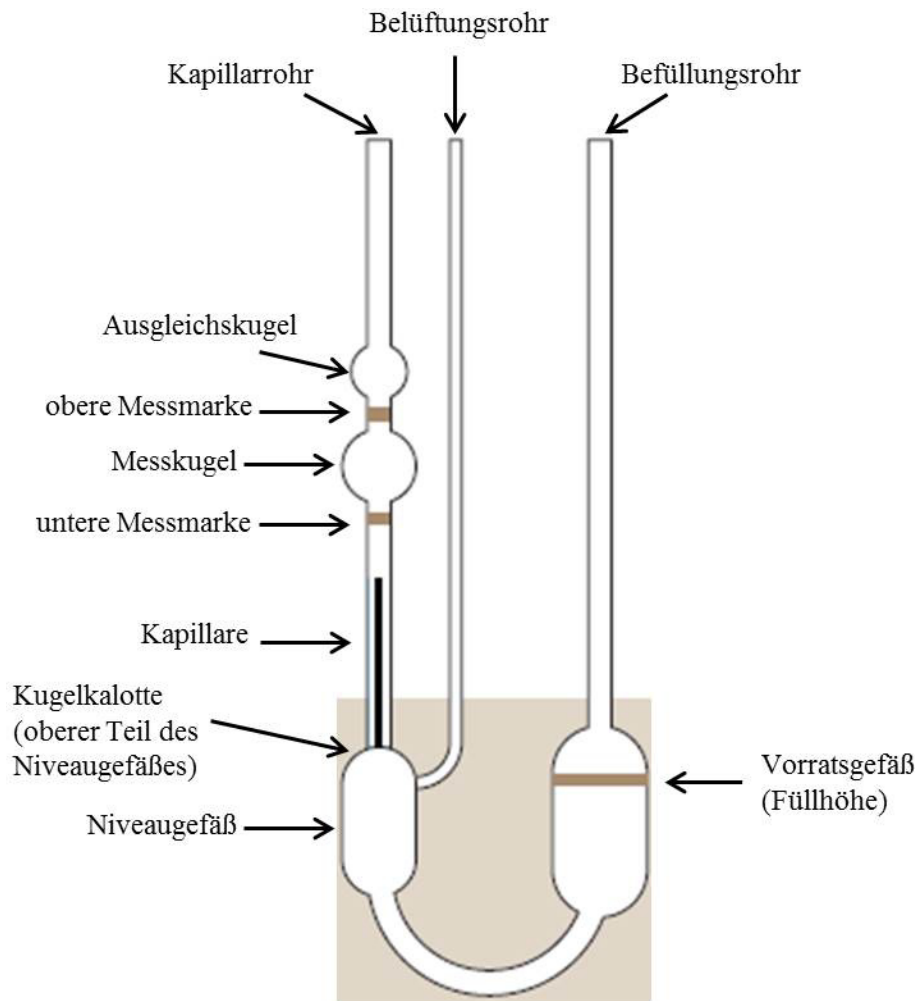
**Abb. 45:** Du Noüy-Ringtensiometer der Firma Krüss (Typ K 8551) i.A.a. [83].

### 3.6.2 Viskosimetrie

Zeitgleich zur Betrachtung des temperaturabhängigen Verhaltens der Oberflächenspannung, wurde die Veränderung der dynamischen Viskosität ausgewählter Aminlösungen mit steigender Temperatur gemessen. Die dynamische Viskosität ist ein indirekt zu errechnender Parameter. Dabei werden die kinematische Viskosität und die Dichte experimentell bestimmt. deren Produkt ist als dynamische Viskosität definiert (vgl. Abschn. 2.4.6.2).

Experimentell wurde die kinematische Viskosität über zwei Schott-Glaskapillarviskosimeter nach Ubbelohde ermittelt (zwei verschiedene Messbereiche). Schematisch dargestellt ist ein Ubbelohde Viskosimeter in Abb. 46.





**Abb. 46:** Schematische Darstellung eines Glaskapillarviskosimeters nach Ubbelohde i.A.a. [84].

Bei diesen Kapillarviskosimetern wird die Viskosität einer Lösung über die Zeit bestimmt, die die Probe benötigt um durch eine genormte Kapillare zu fließen. Über die gemessene Fließzeit (obere bis untere Messmarke) wird mittels der Gerätekonstanten ( $K$ ) der Kapillare und eine Parameterkorrektur die kinematische Viskosität ermittelt. Bei der Versuchsdurchführung wird zunächst die zu vermessene Probe durch das Befüllungsrohr in das Vorratsgefäß gefüllt, bis der Flüssigkeitsstand die Füllhöhe erreicht. Dann wird mit einem Peleusball am Kapillarrohr ein Unterdruck angelegt und das Belüftungsrohr verschlossen, damit der entstehende Unterdruck die Messlösung aus dem Niveaugefäß in die Ausgleichskugel transportiert. Anschließend wird der Unterdruck entfernt und das Belüftungsrohr wird geöffnet. Dadurch kann die Luft entweichen und die Flüssigkeit wird durch ihr Eigengewicht (Schwerkraft) in dem Kapillarrohr nach unten bewegt. Die eigentliche Messung startet, wenn der Meniskus der Lösung die obere Messmarke erreicht und endet, wenn er die untere Messmarke passiert. Da die Ubbelohde-Glaskapillarviskosimeter für unterschiedliche Messbereiche ausgelegt sind,

wurden zwei verschiedene Kapillarviskosimeter genutzt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ubbelohde-Viskosimeter-Typen, die zugehörigen Kapillardurchmesser, die Kapillarkonstanten und die Messbereiche angeführt.

**Tab. 6:** Genutzte Kapillarviskosimetertypen nach Ubbelohde [84].

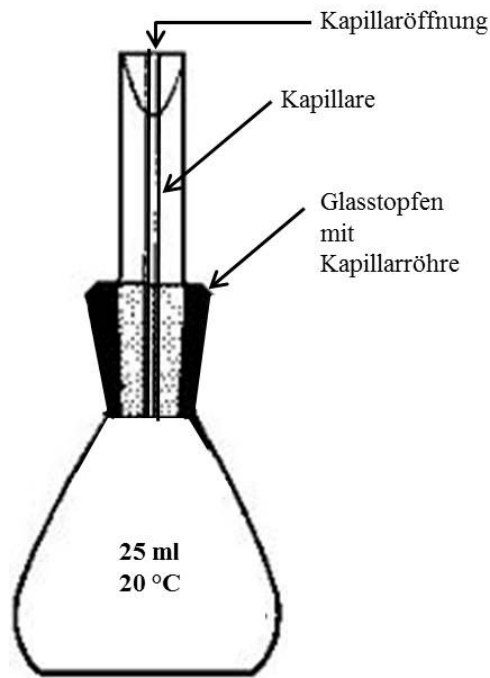
Ubbelohde-Typ	Kapillardurchmesser [mm]	Kapillarkonstante	Messbereich [mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
01	0,53	0,005100	0,8 - 5,0
11	0,95	0,050870	5,0 - 50

Die Messungen fanden jeweils bei 25 °C, 40 °C und 60 °C statt. Um den systematischen Fehler und den Messfehler durch die Zeitnahme per Stoppuhr zu minimieren, wurden jeweils drei Messwerte pro Messreihe aufgenommen und über die erhaltenen drei Ergebnisse ein Mittelwert gezogen.

Zur Berechnung der dynamischen Viskosität mussten neben den kinematischen Viskositäten auch die thermischen Dichten der Proben bestimmt werden. Diese geschah mittels eines in Abb. 47 veranschaulichten 25 ml Glas-Pyknometers nach Gay-Lussac der Firma Schott-Geräte GmbH.

Die kinematische Viskosität wurde gemäß Gleichung 16 über die Gerätekonstante K der Kapillare, die gemessene Zeit t und die Temperatur  $\vartheta$  bestimmt:

$$\nu = K * (t - \vartheta) \quad (16)$$

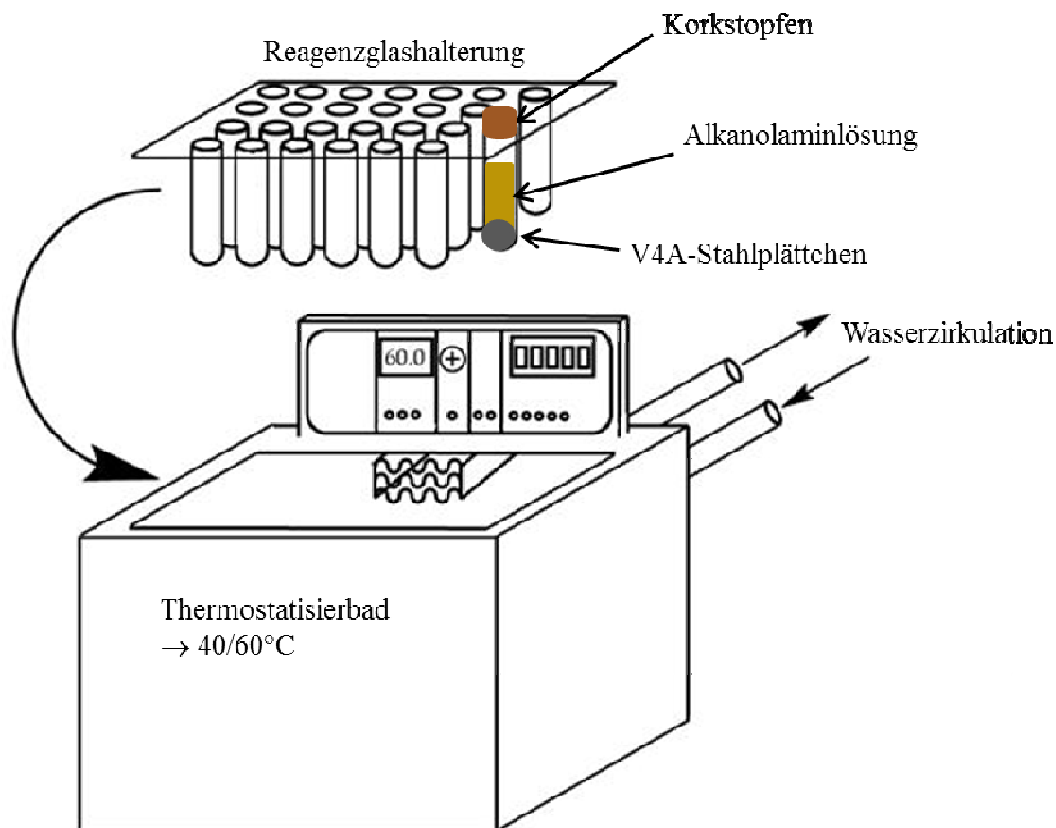


**Abb. 47:** 25 ml Pyknometer nach Gay-Lussac mit Glasstopfen und Kapillarröhre.

Pyknometer sind geeichte Glaskolben, die mit einem eingeschliffenen Glasstopfen mit Kapillarbohrung verschlossen sind und bei 20 °C ein genormtes Volumen einnehmen. Zur Bestimmung der Dichte wird zunächst das Leervolumen vom gereinigten und getrockneten Pyknometer inklusive Glasstopfen gemessen. Anschließend wird das Pyknometer mit der zu vermessenen Lösung befüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich keine Blasen in der Flüssigkeit bilden und dass der Flüssigkeitsfüllstand so gewählt wird, dass beim Aufsetzen des Glasstopfens eine kleine Menge der Lösung durch die Kapillare austritt. Die überschüssige Lösung wird sorgfältig mit Papier entfernt und im Anschluss das Pyknometer mit dem Glasstopfen und der Lösung abgewogen. Die erwünschte Dichte ergibt sich aus dem Quotienten der Massendifferenz zwischen zweiter und erster Einwaage und dem Volumen des Pyknometers (hier: 25 ml). Die Analyse der temperaturabhängigen Dichte erfolgte in einer speziellen PTFE-Halterung, in welche das Pyknometer integriert wurde. Der Einsatz inklusive des Pyknometers wurde dann in einem Wasserbad auf die gewünschten Temperaturen von 25 °C, 40 °C und 60 °C erwärmt.

### 3.7 Korrosionsverhalten wässriger Alkanolaminlösungen gegenüber V4A-Stahl

Abschließend wurde eine Studie über das Korrosionspotential von einigen in dieser Arbeit vermessenen wässrigen Alkanolaminlösungen gegenüber üblicherweise im BGAA-Anlagenbau verwendetem V4A-Stahl durchgeführt. Die Abbildung 48 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsanlage zum Test des Korrosionsverhaltens.

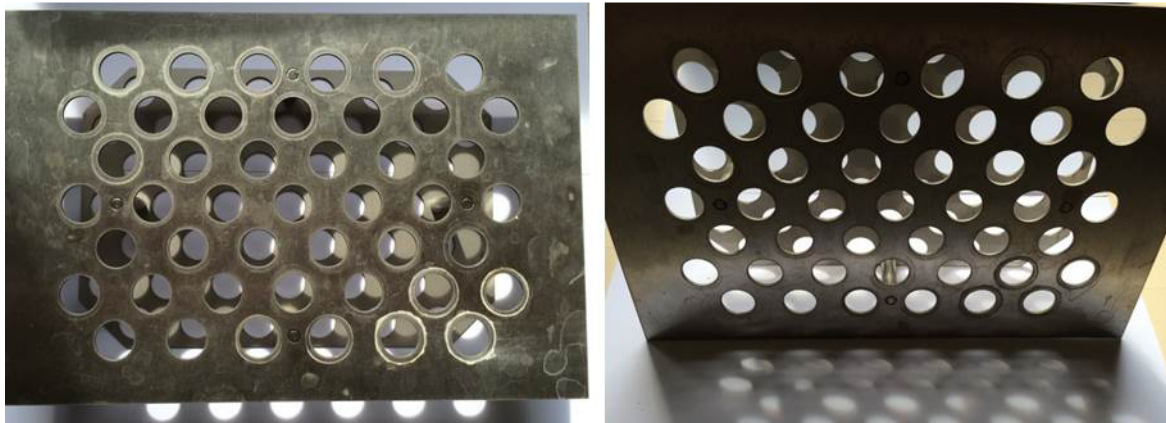


**Abb. 48:** Aufbau zur Analyse des Korrosionsverhaltens wässriger Alkanolaminlösungen gegenüber V4A-Stahl.

Zur Versuchsdurchführung wurden in ein Reagenzglas 21 ml wässrige Alkanolaminlösung vorgelegt, ein V4A-Stahlplättchen hinzugegeben und das Probengefäß mit einem Korkstopfen verschlossen. Im Anschluss wurden die Reagenzgläser in die spezielle Haltevorrichtung gehängt. Die exakt als Aufsatz für ein Thermostatisierbad konstruierte Reagenzglashalterung wurde auf den Thermostaten gesetzt und nach dem Erwärmen auf die gewünschte Temperatur der Korkstopfen kurz geöffnet, um den in den Reagenzgläsern entstandenen Überdruck zu regulieren. Um zu gewährleisten, dass ein gewisses Maß an Durchmischung in der Probe stattfindet, wurde das Wasser im Bad zirkuliert und die Reagenzgläser nicht vollkommen sta-

tisch in der Haltevorrichtung verankert. Die Stahlplättchen wurden jeweils vor dem Kontakt mit dem Amin und nach Beendigung der Messung gewogen. Um den Einfluss des destillierten Wassers auf die potentielle Veränderung der Stahlplättchen zu beobachten, wurden pro Messreihe zwei Reagenzgläser ausschließlich mit deionisiertem Wasser und jeweils einem Stahlplättchen befüllt. Die Messreihen liefen über einen Zeitraum von vier Wochen; Messreihe A bei 40 °C und Messreihe B bei 60 °C. Analysiert wurden die Oberflächen der Stahlplättchen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. energy dispersive x-ray spectroscopy). Die Ionenkonzentration in Lösung wurde über die ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) bestimmt (s. Abschn. 3.7.1 und 3.7.2).

Die speziell für diese Versuchsreihen entworfene und konstruierte Reagenzlashalterung ist nochmals separat in Abbildung 49 angeführt. Dabei war jeder Öffnungsplatz mit einem Reagenzglas belegt, um ein Verdampfen des Wassers aus dem Wasserbad und dem damit verbundenen Absinken des Flüssigfüllstandes im Thermostatisierbad entgegenzuwirken.



**Abb. 49:** Reagenzlashalterung für Korrosionstests.

Folgende Proben wurden hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens gegenüber V4A-Stahl getestet:

- frische Proben A0, B0, C0, D0, X0, Y0,
- gealterte Proben A5, B5, C5, D5, X5, Y5,
- jeweils pro Messreihe eine Referenzprobe mit destilliertem Wasser.

### 3.7.1 *Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)*

Generell ist die ICP-MS als leistungsstarke Methode zum Nachweis von Metallpartikeln akzeptiert. Darüber hinaus zeichnet die Messmethode ICP-MS eine außergewöhnliche Gesamtleistung bzgl. der Nachweisgrenze (Bereich Nanogramm pro Liter), eine große Anzahl an detektierbaren Elementen und eine hohe Sensitivität aus [85].

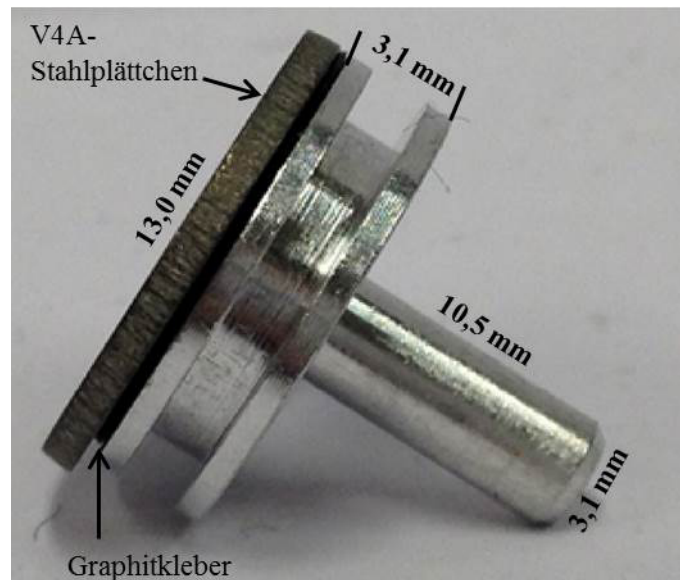
Bei Atmosphärendruck finden Atomisierung und Ionisation der zu analysierenden Probe in einem Radiofrequenz-Argonplasma statt [86]. Dabei wird die Probe dem hochfrequenten ionisierten Argonstrom ausgesetzt und dadurch zunächst auf 5.000 °C (Angabe EWE-Labor Cloppenburg) erhitzt. Durch die Ionisierung der Atome wird die Probe in den nicht klassischen Aggregatzustand des Plasmas überführt. Ein angelegtes elektrisches Feld dient als treibende Kraft beim Beschleunigen der Ionen in Richtung Analysator des Massenspektrometers. An dieser Stelle wurden dann in dieser Abhandlung die einzelnen Elemente Eisen, Chrom, Nickel und Molybdän erfasst und deren Konzentration bestimmt [87] [88].

Sämtliche ICP-MS-Messungen in dieser Arbeit wurden im EWE-Labor für Umweltanalytik in Cloppenburg durchgeführt.

### 3.7.2 *Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie*

Mittels der Rasterelektronenmikroskopie sollten potentielle Veränderungen an der Oberfläche der Stahlplättchen nach den vierwöchigen Korrosionstests beobachtet und bewertet werden. Die elektromikroskopischen Bilder wurden mit einem REM S-3200N der Firma Hitachi AG aufgenommen. Darüber hinaus sollte die Elementzusammensetzung der Anomalien an der Stahloberfläche über die Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie analysiert werden.

Zur Probenvorbereitung wurden die Stahlplättchen nach Beendigung der Testphase von vier Wochen aus der Lösung geholt und auf einem Stück Zellulose von beiden Seiten sorgfältig getrocknet. Danach wurden die Plättchen mit einem Graphitkleber auf einen Probenteller aufgebracht. Ein solcher Probenteller inklusive Kleber und Probenplättchen ist in Abb. 50 dargestellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Seite der Stahlprobe, die in der Lösung nach oben gezeigt hatte und somit stärker der Korrosion ausgesetzt war, auch auf dem Probenteller nach oben zeigte.



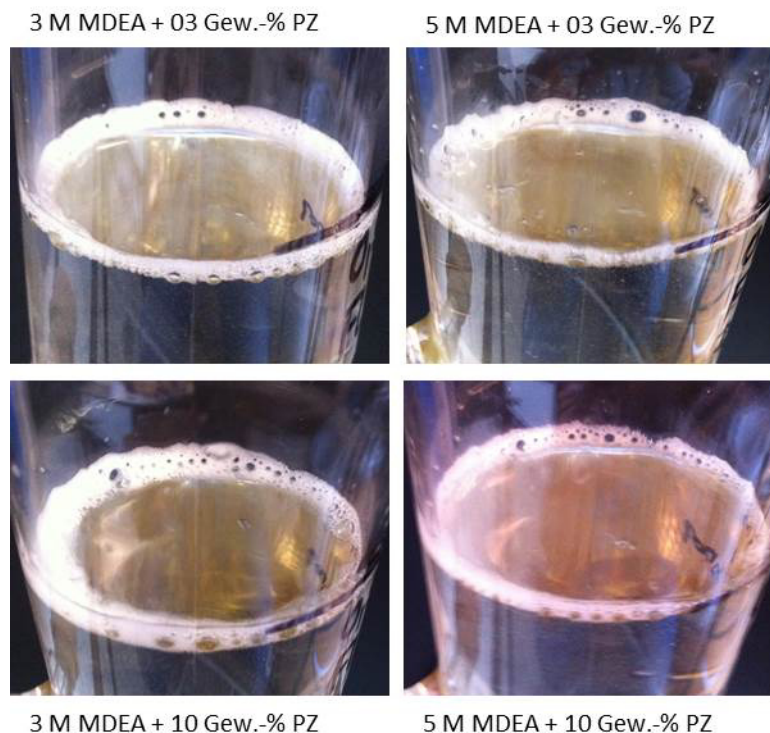
**Abb. 50:** REM-Probenteller mit graphithaltigem Kleber und V4A-Stahlplättchen.

Vor der REM-Analyse wurden die Proben erneut auf ihre Trockenheit untersucht. Dann wurden die Probenteller im Rasterelektronenmikroskop verankert und die Stahloberfläche vermessen. Die Oberflächenbilder wurden bei 250- und 500-facher Vergrößerung aufgenommen.

## 4 Messergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einzeltropfenversuche in unbeheizter Glassäule

Zu Beginn dieser Versuchsreihen sollten die frischen, nicht mit CO<sub>2</sub> beladenen, mit PZ in unterschiedlichen Konzentrationen aktivierten, wässrigen MDEA-Lösungen im Hinblick auf ihr Schäumungspotential analysiert werden. Basierend auf der Intention der praxisnahen Gestaltung dieser ersten Versuchsreihen, wurden die Aminlösungen während der Messungen in einer einwandigen Glassäule zirkuliert und aus einer Fallhöhe von 1,50 m im freien Fall in den Sumpf befördert und über einen Bypass rezirkuliert (s. Abb. 40). In diesen ersten Testreihen wurden lediglich die Konzentration des Leitamins MDEA, sowie die des Aktivators PZ und die Umlaufzeit der Waschlösung variiert. Die Abbildung 51 zeigt exemplarisch für sämtliche in dieser Apparatur vermessenen Proben die Schaumentwicklung zweier 3-molarer MDEA-Lösungen (+ 3 und + 10 Gew.-% PZ) und zweier 5-molarer MDEA-Lösungen (+ 3 und + 10 Gew.-% PZ) nach 24 Minuten Zirkulationszeit der Aminwaschlösung bei einer Berieselungsdichte von 8 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h.



**Abb. 51:** Gegenüberstellung der Einzeltropfenversuche PZ-aktivierter, unbeladener, wässriger MDEA-Lösungen nach 24 Minuten Zirkulationszeit (vgl. Abb. 40).

Es ist unverkennbar, dass das Eigenschaumpotential frischer, unbeladener, PZ-aktivierter MDEA-Lösungen bei Raumtemperatur gegen Null tendiert. Auch die Fallhöhe von 1,50 m, die den Fall der Aminwaschlösung aus der Füllkörperschüttung (Regelfall) oder der struktu-



rierten Packung (Ausnahmefall) in der Absorptionskolonne der Biogasaufbereitungstechnologie simuliert (s. Abb. 7), nimmt hinsichtlich der Ausbildung einer signifikanten Schaumschicht an dieser Stelle keinen Einfluss. Lediglich eine unbedeutende geringe wandstabilisierte „Schaumschicht“ konnte in diesen ersten Versuchsreihen beobachtet werden. Auch Variationen der Berieselungsdichte auf 5, 10 und 20 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h und der Zirkulationszeiten auf bis zu 48 Stunden resultierten nicht in einer signifikanten Schaumbildung.

Folgende wässrige Aminlösungen wurden in diesem Schritt vermessen:

- 3 M MDEA + 03 und 10 Gew.-% PZ,
- 4 M MDEA + 03, 04, 06, 08 und 10 Gew.-% PZ,
- 5 M MDEA + 03 und 10 Gew.-% PZ.

Unabhängig von PZ- und MDEA-Konzentration, von Berieselungsdichte, Fallhöhe und Zirkulationszeit der Alkanolaminlösung wurde in den untersuchten Bereichen keine charakteristische Schaumbildung verzeichnet.

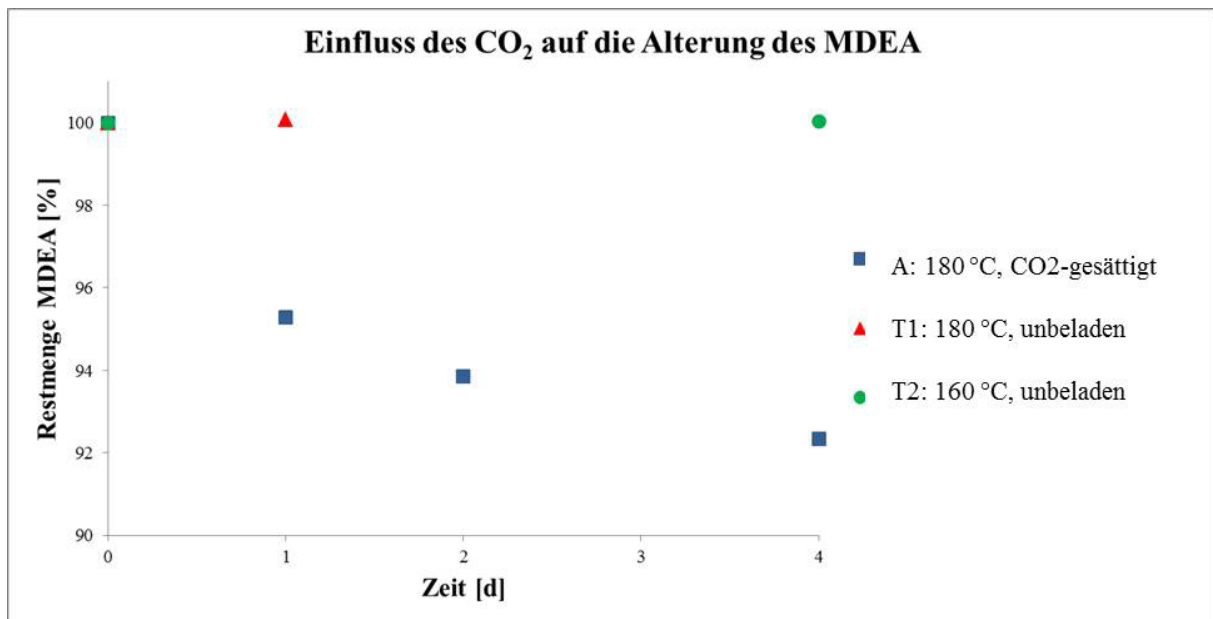
## 4.2 Alterungsstudien ausgewählter Alkanolaminlösungen

Nachdem nachgewiesen werden konnte, dass frische, unbeladene (keine CO<sub>2</sub>-Beladung), wässrige MDEA-Lösungen, sowohl unaktiviert, als auch PZ-aktiviert, nur ein vernachlässigbar geringes Schäumungspotential aufweisen, wurden im zweiten Schritt selbstgealterte Proben hergestellt und gaschromatographisch deren Degradationsprodukte bestimmt.

Die in den nachfolgenden Abbildungen angeführten Ergebnisse der MDEA- und Aktivator-Alterungen, beschreiben die Flächen der jeweiligen Peaks aus den Chromatogrammen der gealterten Lösungen vergleichend als Prozentanteile der Peakflächen in den reinen, ungealterten Referenzlösungen. Die Auftragung der zeitlichen Änderung der Peakflächenanteile der einzelnen Alterungsprodukte, bezogen auf alle relevanten Peaks in der Lösung, stellt die kinetische Zu- und Abnahme dieser entstandenen Produkte dar.

### 4.2.1 CO<sub>2</sub>- und Temperatur-Einfluss auf die Degradation der Amine

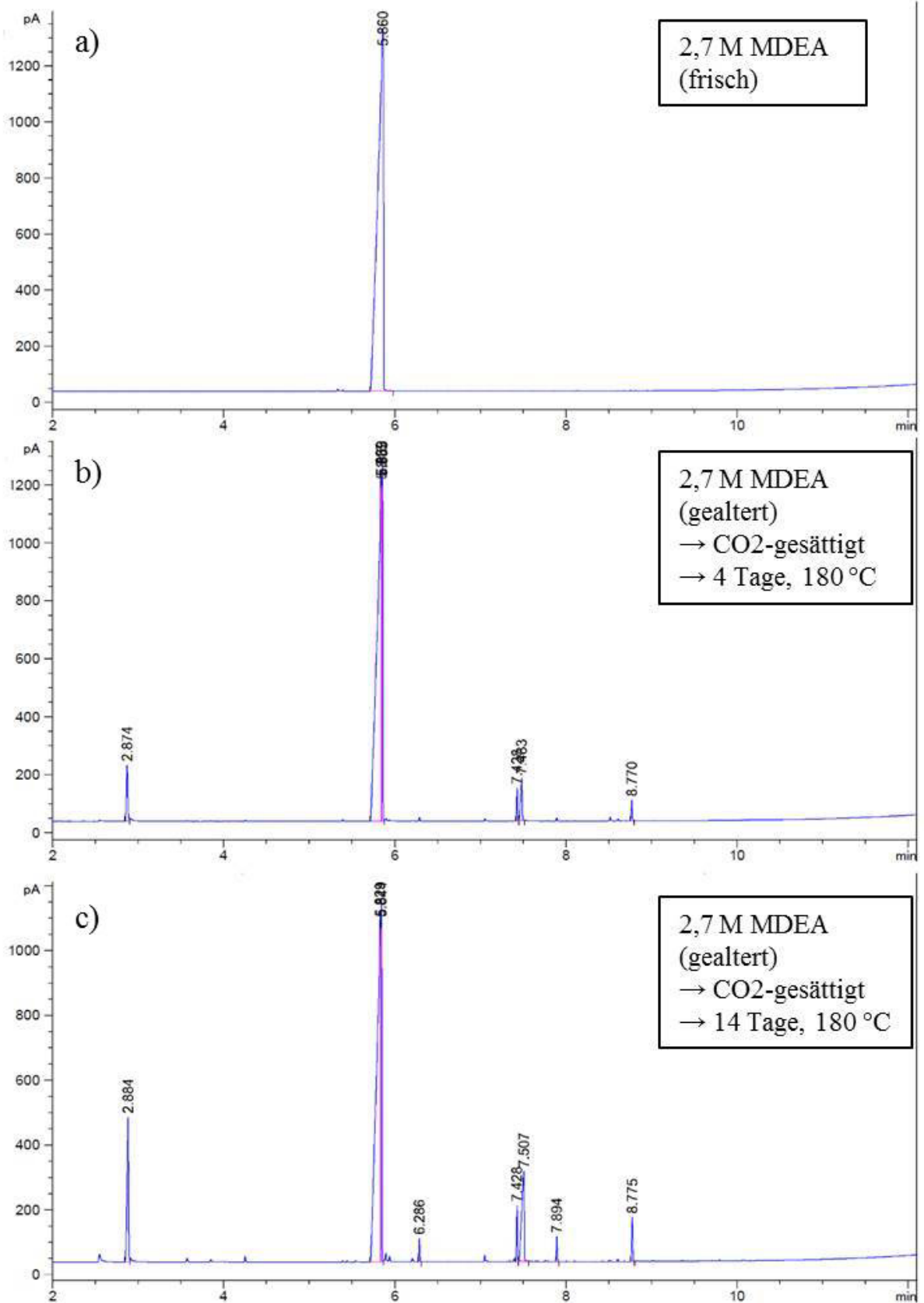
Die Abbildung 52 beschreibt die prozentualen, zeitlichen Abnahmen der MDEA-Konzentrationen gealterter Lösung A, T1 und T2.



**Abb. 52:** CO<sub>2</sub>-Einfluss auf die MDEA-Alterung: **A)** MDEA-Konzentration  $c = 2,7$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigte Lösung; **T1)** MDEA-Konzentration  $c = 3,2$  M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, unbeladen; **T2)** MDEA-Konzentration  $c = 3,2$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 160$  °C, unbeladen [1].

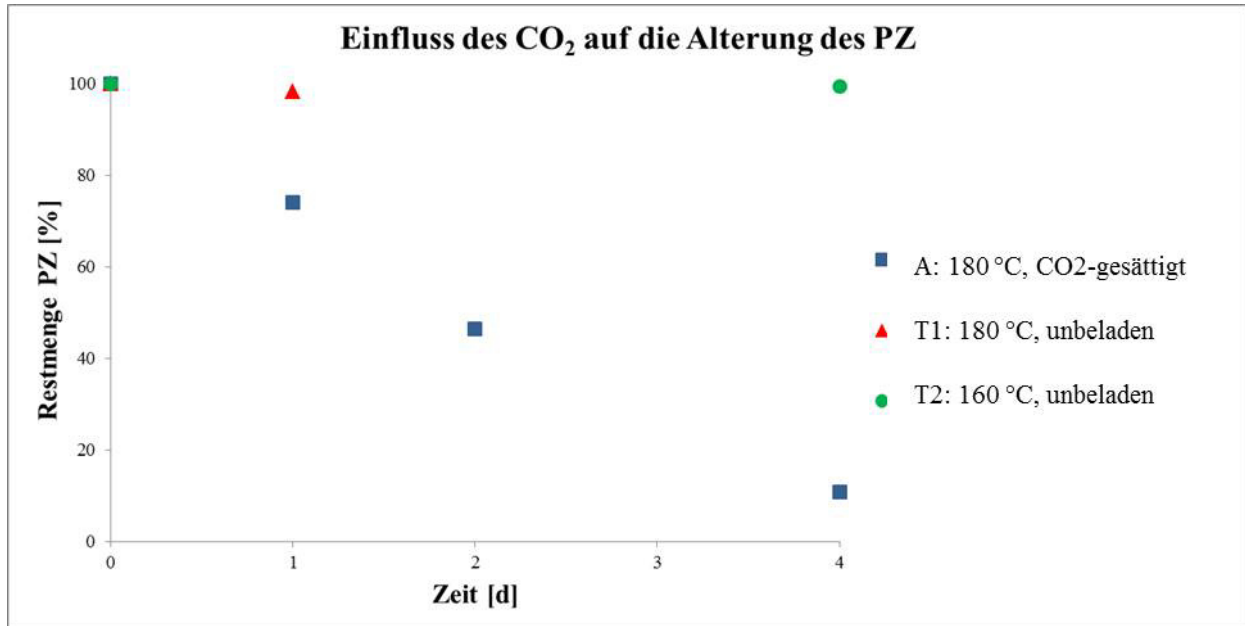
Die Ergebnisse zeigen, dass eine MDEA-Alterung ausschließlich stattfindet, wenn das Amin mit CO<sub>2</sub> beladen ist. Sowohl bei 160 °C (T1), als auch bei 180 °C (T2) findet keine Alterung der unbeladenen MDEA-Lösung statt. Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit den Experimenten von A. Chakma und A. Meisen (vgl. Abb. 15) [55]. Die MDEA-Konzentration nimmt hingegen bei der mit CO<sub>2</sub> beladenen Probe (A) auf 92 % der Ausgangskonzentration ab.

In Abbildung 53 ist anhand von GC-FID-Chromatogrammen das Fortschreiten des Degradationsprozesses dargestellt. Die Probe a) zeigt eine frische MDEA-Lösung mit dem charakteristischen MDEA-Peak, während in b) (nach viertägiger Alterung) und c) (nach 14-tägiger Alterung) die Chromatogramme zweier CO<sub>2</sub>-gesättigter, bei 180 °C gealterter MDEA-Lösungen abgebildet sind. Mit zunehmender Dauer der Alterung nehmen signifikant die MDEA-Konzentration ab und die gesamte Bandbreite der Alterungsprodukte zu. Darüber hinaus nimmt die Konzentration einzelner bereits nach viertägiger Alterung gebildeter Degradationsprodukte zu.



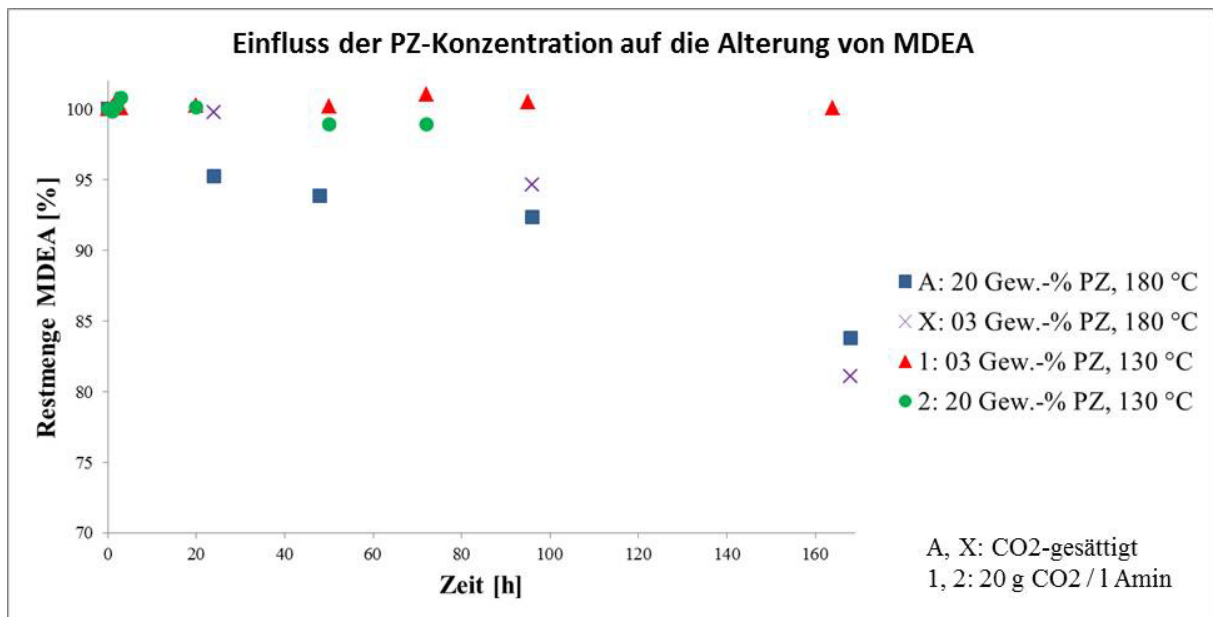
**Abb. 53:** GC-FID-Analyse: Chromatogramme einer 2,7-molaren, frischen MDEA-Lösung: **a)** sowie bei 180 °C gealterter Lösungen nach **b)** 4 und **c)** 14 Tagen (jeweils CO<sub>2</sub>-gesättigte Lösungen).

In Abbildung 54 ist der Einfluss des CO<sub>2</sub> auf die Alterung des Aktivators PZ dargestellt. Dabei wurde exakt der gleiche Trend wie zuvor beim MDEA beobachtet. Nach viertägiger Alterung weist das PZ aber lediglich 10 % Restmenge im Vergleich zur Ausgangskonzentration auf und unterliegt damit einer wesentlich stärkeren Alterung als das MDEA (92 % Restmenge nach 4 Tagen Alterung).



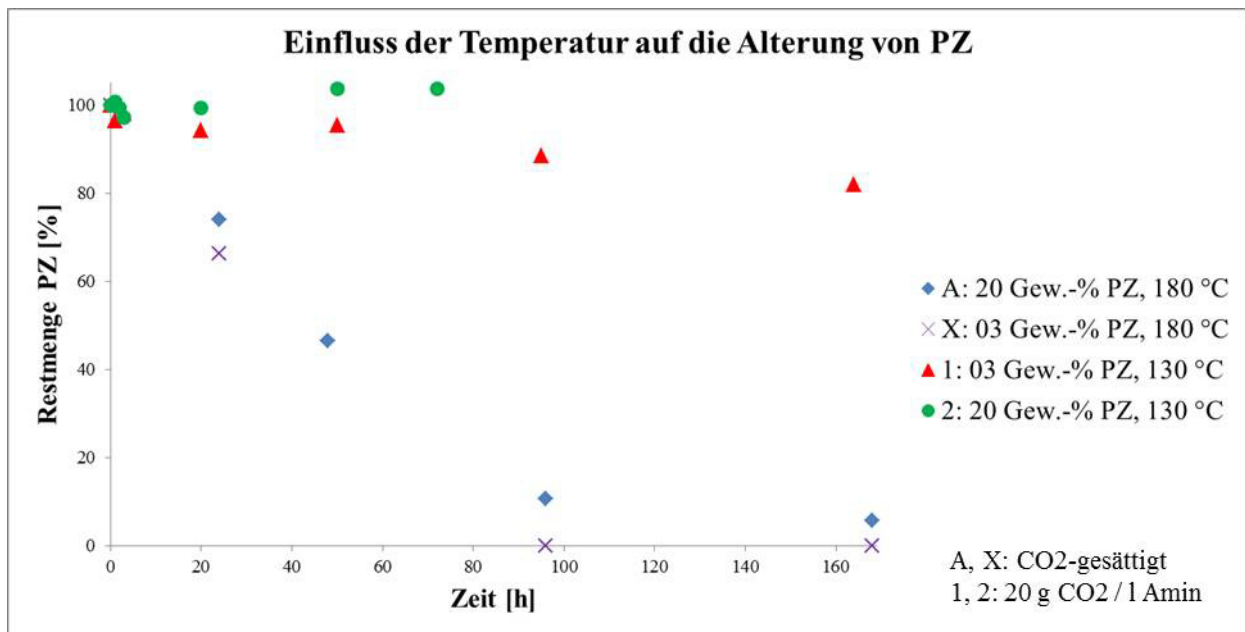
**Abb. 54:** CO<sub>2</sub>-Einfluss auf die PZ-Alterung: A) MDEA-Konzentration  $c = 2,7$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigte Lösung; T1) MDEA-Konzentration  $c = 3,2$  M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, unbeladen; T2) MDEA-Konzentration  $c = 3,2$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 160$  °C, unbeladen [1].

Unter Zuhilfenahme der Abbildungen 55 und 56 soll der Einfluss der Temperatur auf die Alterung von MDEA und PZ innerhalb PZ-aktivierter 2,7 M MDEA-Lösungen diskutiert werden. Dabei geht aus Abbildung 55 der Einfluss der Temperatur auf die MDEA-Alterung bei unterschiedlichen Aktivatorkonzentrationen hervor. Die Abbildung 56 zeigt analog zur Abbildung 55 die temperaturabhängige Alterung des PZ.



**Abb. 55:** Einfluss der PZ-Konzentration auf die MDEA-Alterung: **A)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigt; **X)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigt; **1)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 130$  °C, CO<sub>2</sub>-Beladung 20 g CO<sub>2</sub> pro Liter Aminlösung; **2)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 130$  °C, CO<sub>2</sub>-Beladung 20 g CO<sub>2</sub> pro Liter Aminlösung [1].

Das MDEA zeigt bei 130 °C, unabhängig von der PZ-Konzentration (03 und 20 Gew.-% PZ), keine Alterung innerhalb von 4 bzw. 7 Tagen Versuchsdauer. Das Piperazin unterliegt bei 130 °C innerhalb von 4 Tagen Versuchszeit ebenfalls keinerlei (20 Gew.-% grüne Punkte Abb. 56) oder nur minimalen (03 Gew.-%, rote Dreiecke) Degradationsprozessen. Dementgegen nimmt die PZ-Konzentration bei einer 03 Gew.-%-igen Ausgangskonzentration nach 7 Tagen auf ca. 80 % ab. Bei 180 °C altern hingegen sowohl MDEA, als auch PZ. Der Aktivator unterliegt erneut einem beschleunigten Alterungsprozess. Die Lösung X, mit einem Anteil von 03 Gew.-% PZ, weist bereits nach 4 Tagen eine 100 %-ige Umsetzungsrate des PZ auf. Von der Lösung 2 konnte aus apparatetechnischen Gründen (Bersten des Glasautoklaven, s. Abb. 41) keine Probennahme nach 7-tägiger Alterung stattfinden. A. Chakma und A. Meisen beobachteten 1997 ebenfalls einen erhöhten MDEA-Abbau mit steigender Temperatur (140-220 °C) [55].



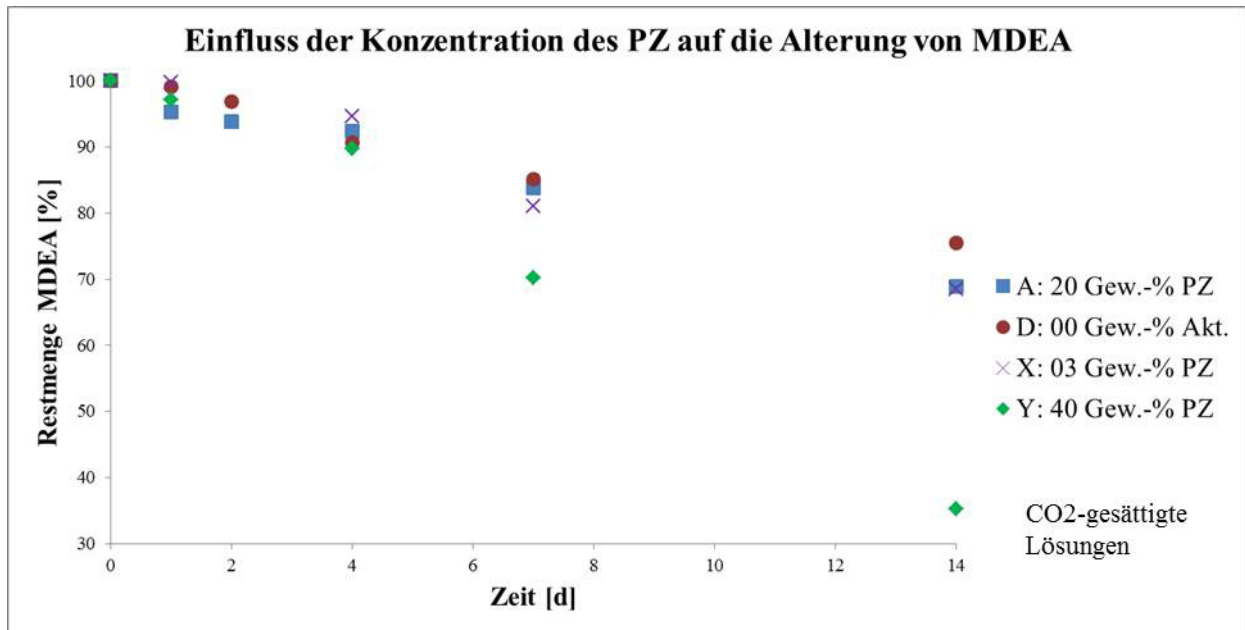
**Abb. 56:** Temperatur-Einfluss auf die PZ-Alterung: **A)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigt; **X)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigt; **1)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 130$  °C, CO<sub>2</sub>-Beladung 20 g CO<sub>2</sub> pro Liter Aminlösung; **2)** Konzentration MDEA  $c = 2,7$  M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 130$  °C, CO<sub>2</sub>-Beladung 20 g CO<sub>2</sub> pro Liter Aminlösung [1].

#### 4.2.2 Einflussnahme der Aktivatorkonzentration und -art auf die Aminalterung

Die in den Abbildungen 57 bis 59 dargestellten Messergebnisse veranschaulichen einerseits den Einfluss der Konzentration des Aktivators, sowie andererseits den Einfluss der Art des Aktivators auf die Alterung.

Aus Abbildung 57 wird ersichtlich, dass die Konzentration des Aktivators PZ einen signifikanten Einfluss auf die Alterung ausübt. Während nach 14-tägiger Alterung das Leitamin MDEA in einer nicht aktivierte Lösung (D) einem 25 %-igem Abbau unterliegt, werden bei einem 03 (X) bzw. 20 (A) Gew.-%-igem PZ-Anteil in der Lösung bereits 32 % MDEA abgebaut. Eine weitere Erhöhung der Aktivatorkonzentration auf 40 Gew.-% (Lösung Y) hat fast eine Verdopplung des Degradationseffektes zur Folge. In diesem Fall sind nach 14 Tagen Versuchszeit 65 % der Ausgangsmenge des MDEA abgebaut. Der beschleunigte Abbau des MDEA mit steigendem Anteil an Aktivator in der Lösung könnte darauf basieren, dass die dadurch ebenfalls erhöhte Menge an gebundenem CO<sub>2</sub> eine stärkere Initiierung von Abbaureaktionen bewirkt. Diese Theorie wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während S. D. Daptardar et al. [59] aus ihren Studien ähnliche Schlussfolgerungen zogen, zeigen die Expe-

perimente von F. Closmann et al. [61] eine verminderte Alterung von MDEA bei Vorliegen von PZ.



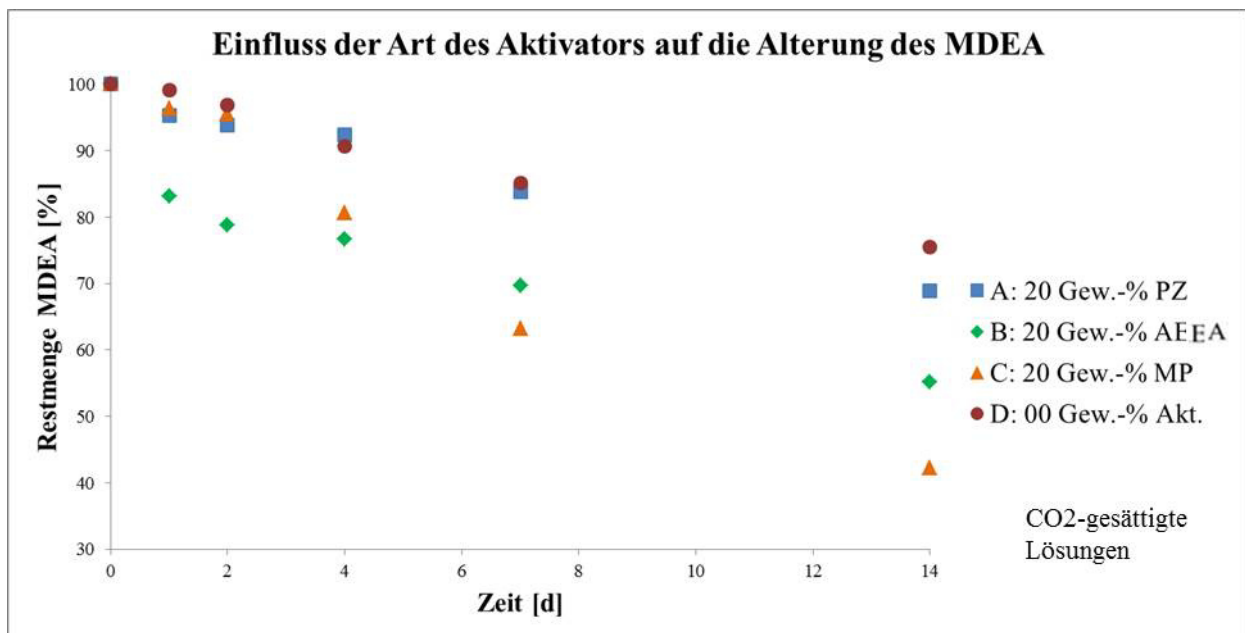
**Abb. 57:** Einfluss der Konzentration des PZ auf die MDEA-Alterung: MDEA-Konzentration  $c = 2,7$  M, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigt; A) 20 Gew.-% PZ; D) ohne Aktivator; X) 03 Gew.-% PZ; Y) 40 Gew.-% PZ [1].

Die Abbildung 58 zeigt die MDEA-Alterung in mit unterschiedlichen Aktivatoren versetzten wässrigen Lösungen. Die nicht aktivierte MDEA-Lösung ist dem thermischen Alterungseffekt am geringsten ausgesetzt (75 % MDEA vorhanden nach 14 Tagen Alterung). Damit der jeweilige Einfluss der Aktivatoren auf die Degradation des Leitamins analysiert werden konnte, wurde die Proben mit 20 Gew.-% PZ, AEEA und MP versetzt. Während zu Beginn der Versuchsreihen die Alterungsrate der Aminkombination MDEA/AEEA am höchsten war (ca. 22 % abgebauten MDEA nach 2 Tagen), hatte nach 14-tägiger Alterung MP den negativsten Einfluss auf die MDEA-Alterung (ca. 35 % Restgehalt an MDEA). Diesen Resultaten aus Abbildung 58 zufolge kann mit aufsteigendem negativem Einfluss auf die 14-tägige Alterung des MDEA nachfolgende Reihenfolge festgelegt werden:

$$\text{ohne Aktivator} < \text{PZ} < \text{AEEA} < \text{MP}.$$

Zu beachten gilt an dieser Stelle jedoch, dass der Einflussfaktor des AEEA auf die Alterung des MDEA nicht exakt ermittelt werden konnte, da diese beiden Stoffe in der ausgewählten gaschromatographischen Analytik, gleicher Siedepunkte von 243 °C geschuldet, schwer voneinander zu unterscheiden sind und deshalb die Gesamtkonzentration von MDEA und AEEA

in Abb. 58 angeführt wurde. Dies würde im Umkehrschluss bedeuten, dass der reale MDEA-Anteil, nach Subtraktion der je nach Alterungsstadium anteilig vorhandenen AEEA-Menge, einige Prozentpunkte niedriger sein müsste als angegeben. Trotz dieser Tatsache wird die oben angeführte Reihenfolge der Stärke der Einflussnahme der Aktivatoren nicht verändert. Während die angeführte Reihenfolge der Beschleunigung der MDEA-Degradation durch eine Zugabe von Aktivator mit den Resultaten von F. Closmann et al. [61] korrespondiert, widerspricht sie den Ergebnissen von S. D. Daptardar et al. [59], welche eine steigende MDEA-Abbaurrate unter Anwesenheit von PZ, aber eine nahezu gleichbleibende unter Anwesenheit von MP im Temperaturbereich von 150 bis 170 °C beobachteten. Zum AEEA waren in der Literatur keine Vergleichswerte aufzufinden. Zwar gaben A. T. Zoghi et al. [46] eine steigende CO<sub>2</sub>-Beladungskapazität der Waschlösung mit steigendem AEEA-Anteil an (vgl. Abb. 14), die Alterung des AEEA wurde jedoch nicht betrachtet.

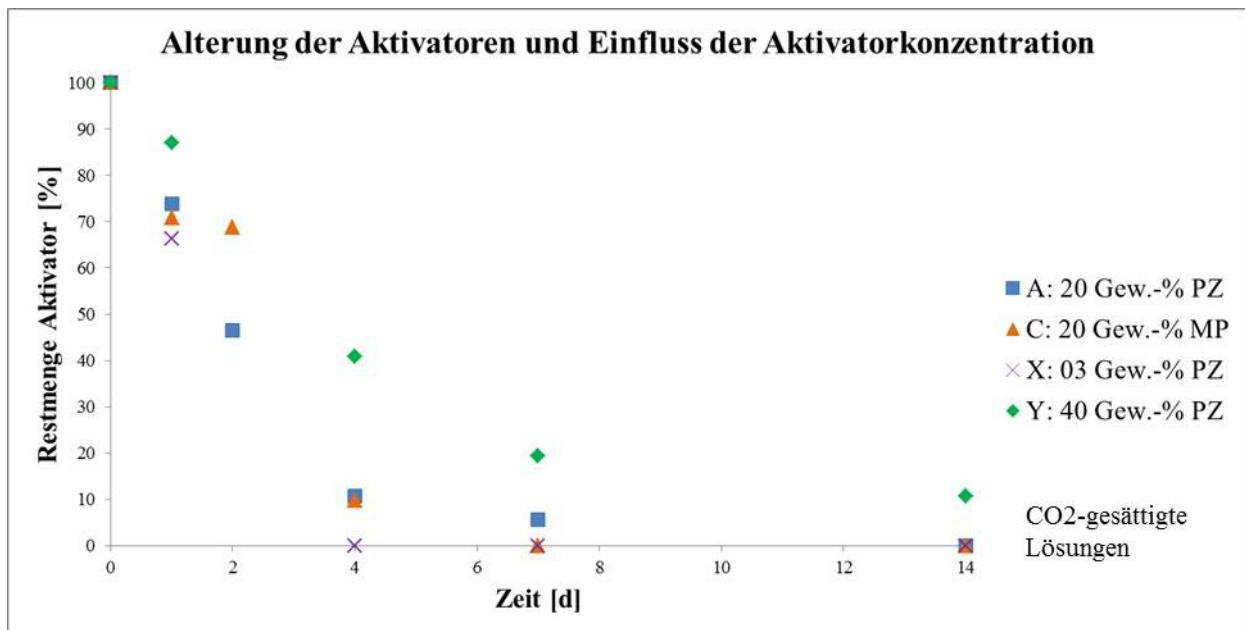


**Abb. 58:** Einfluss der Aktivatorart auf die MDEA-Alterung: MDEA-Konzentration  $c = 2,7$  M, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C, CO<sub>2</sub>-gesättigt; **A)** 20 Gew.-% PZ; **B)** 20 Gew.-% AEEA; **C)** 20 Gew.-% MP; **D)** ohne Aktivator [1].

Anschließend wurde die Eigenalterung der Aktivatoren PZ und MP in einer 2,7 M wässrigen MDEA-Lösung untersucht. Die Abbildung 59 zeigt dabei auf, dass innerhalb der PZ-Reihe (03, 20 und 40 Gew.-% Anteil) der prozentuale Abbau des PZ mit steigender PZ-Konzentration sinkt. Nach 4 Tagen Alterung im Autoklaven fand in der wässrigen Amin-



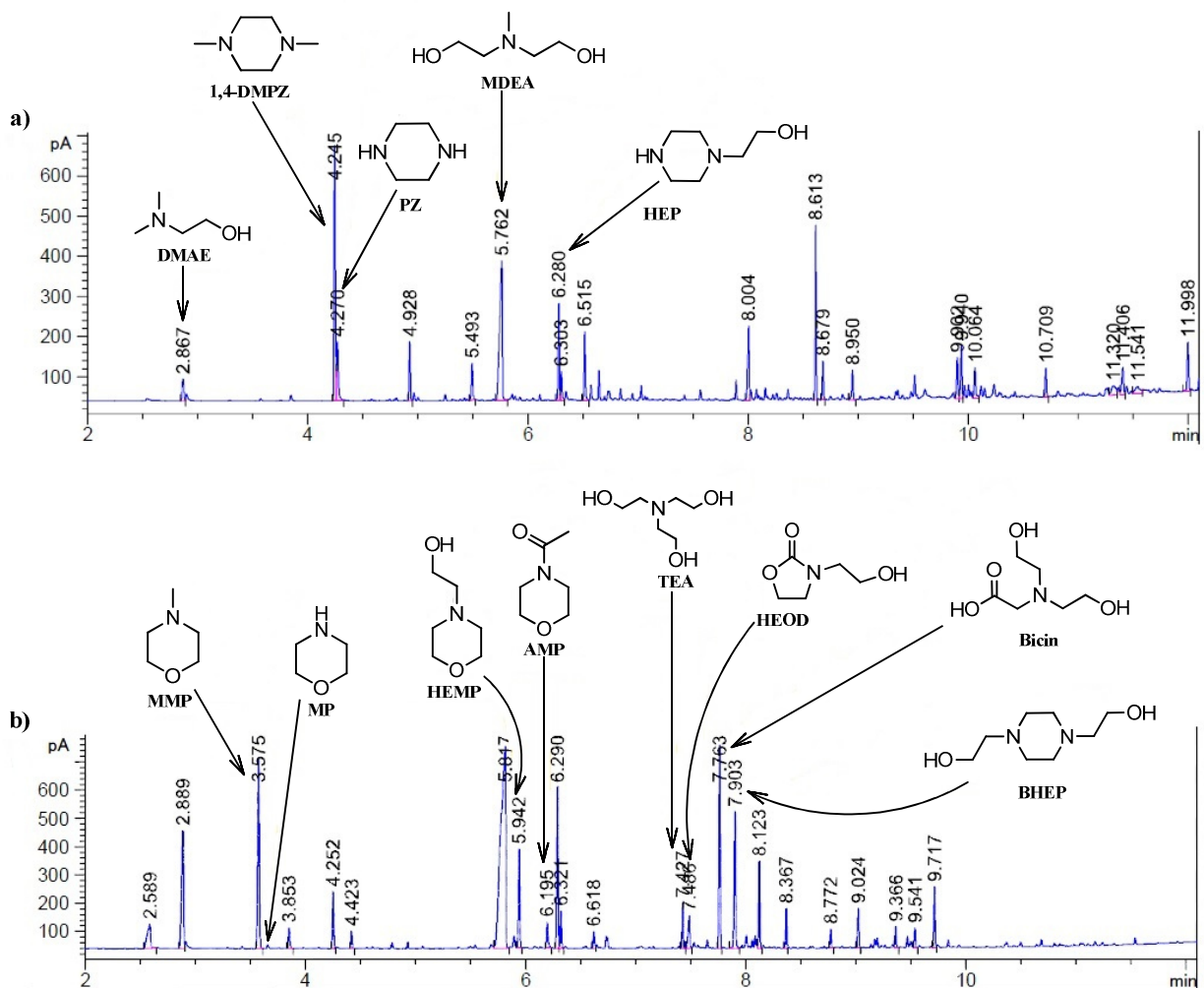
Mixtur mit 03 Gew.-% PZ (Lösung X) eine Totalumsetzung des PZ statt, während diese in der Lösung C (20 Gew.-% PZ) erst nach 7 und in der Lösung Y (40 Gew.-% PZ) nach 14 Tagen Alterung gar nicht beobachtet werden konnte. Im Vergleich zu Lösung X (20 Gew.-% PZ) altert das MP (Lösung C, 20 Gew.-% MP) anfänglich langsamer als das PZ (ersten 2 Tage). Nach 4 Tagen erreichen PZ und MP annähernd identische Degradationsraten (ca. 90 % Umsetzung beider Aktivatoren). Während mit fortschreitendem Alterungsprozess nach 7 Tagen noch 5 % der Ausgangsmenge an PZ in Lösung X vorlag, war das MP zum selbigen Zeitpunkt vollständig umgesetzt.



**Abb. 59:** Alterung der verschiedenen Aktivatoren: MDEA-Konzentration  $c = 2,7 \text{ M}$ , Temperatur  $\vartheta = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ -gesättigt; A) 20 Gew.-% PZ; C) 20 Gew.-% MP; X) 03 Gew.-% PZ; Y) 40 Gew.-% PZ) [1].

Eine mögliche Erklärung für die zu Beginn der Alterungsversuche voneinander abweichenden Geschwindigkeiten der Degradation von PZ und MP bietet die unterschiedlich starke, schnelle Bildung von Zwischenprodukten die ggfs. eine gesteigerte Reaktivität besitzen und somit den Alterungsprozess ab einem gewissen Bildungsgrad beschleunigen. Die selektive Abbaurate des AEEA konnte wie beschrieben nicht ermittelt werden und wurde daher nicht in die Betrachtungen einbezogen. Einige der mittels GC-FID und GC-MS analysierten Alterungsprodukte sind dabei in Abbildung 60 mit ihren Strukturformeln den stoffspezifischen Peaks in den Chromatogrammen zugeordnet. Exemplarisch sind hier die Lösungen Y (2,7 M

MDEA + 40 Gew.-% PZ, oberes Chromatogramm) und die Lösung C (2,7 M MDEA + 20 Gew.-% MP, unteres Chromatogramm) angeführt. Ersichtlich wird aus Abbildung 60, dass nach 14-tägiger Alterung bei 180 °C im Autoklaven eine weite Bandbreite an Alterungsprodukten entsteht, die zum Teil über Referenzlösungen (Reinsubstanzen, 6-KG), über Datenbanken, über charakteristische Retentionszeiten (Retentionszeit) oder das Zusammenführen von Fragmenten aus der Massenspektrometrie (GC-MS) zugeordnet werden konnten. Zahlreiche Peaks konnte jedoch keinem Abbauprodukt eindeutig zugeschrieben werden (detaillierte Informationen s. Tab. 7, Abschnitt 4.2.3).



**Abb. 60:** GC-FID-Analyse: Chromatogramme einer 2,7-molaren MDEA-Lösung mit **a)** 40 Gew.-% PZ und **b)** 20 Gew.-% MP als Aktivator ( $\vartheta = 180\text{ °C}$ ,  $t = 14\text{ Tage}$ ,  $\text{CO}_2$ -gesättigt).

## 4.2.3 Zuordnung ermittelter Degradationsprodukte innerhalb 14-tägiger Alterung

In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die eindeutig analysierten Degradationsprodukte, sowie die nicht identifizierten Alterungsprodukte mit ihren spezifischen Retentionszeiten aus der GC-Analytik als Übersicht den Lösungen zugeordnet, in welcher sie beobachtet werden konnten.

**Tab. 7:** Zuordnung der Retentionszeiten der Alterungsprodukte anhand von GC-Analysen.

Retentionszeit	Verbindung	Zuordnung	innerhalb 14-tägiger Alterung vorhanden in Lösung
2,56	Unbekannt	-	B, C, X
2,87	DMAE	6-KG	A, B, C, D, X, Y
3,57	Methylmorpholin	GC-MS	C
3,66	MP	Reinsubstanz	C
4,25	1,4-Dimethylpiperazin	GC-MS	A, C, X, Y
4,28	Piperazin	Reinsubstanz	A, X, Y, T
4,93	Unbekannt	-	A, Y
5,49	Unbekannt	-	A, Y
5,84	MDEA, (AEEA)	Reinsubstanz	A, B, C, D, X, Y, T, (B)
5,94	Hydroxyethylmorpholin	GC-MS	C
6,20	4-Acetylmorpholin	GC-MS	C
6,29	HEP	6-KG	A, B, C, D, X, Y
6,52	Unbekannt	-	A, Y
7,43	TEA	6-KG	A, B, C, D, X
7,49	HEOD	Retentionszeit	B, C, D, X
7,69	BICIN	6-KG	C
7,89	BHEP	6-KG	A, B, C, D, X
8,01	Unbekannt	-	A, X, Y
8,08	Unbekannt	-	A, Y
8,12	Unbekannt	-	C
8,61	Unbekannt	-	A, Y
8,78	Unbekannt	-	B, C, D, X
8,83	Unbekannt	-	B
9,36	Unbekannt	-	A, B, C, X
9,54	Unbekannt	-	C
9,72	Unbekannt	-	C
9,90	Unbekannt	-	Y
9,94	Unbekannt	-	A, Y

<b>10,01</b>	Unbekannt	-	A, Y
<b>10,11</b>	Unbekannt	-	A, Y
<b>10,71</b>	Unbekannt	-	Y
<b>10,82</b>	Unbekannt	-	A, X
<b>11,32</b>	Unbekannt	-	Y
<b>11,41</b>	Unbekannt	-	A, Y
<b>11,54</b>	Unbekannt	-	Y
<b>12,00</b>	Unbekannt	-	A, Y

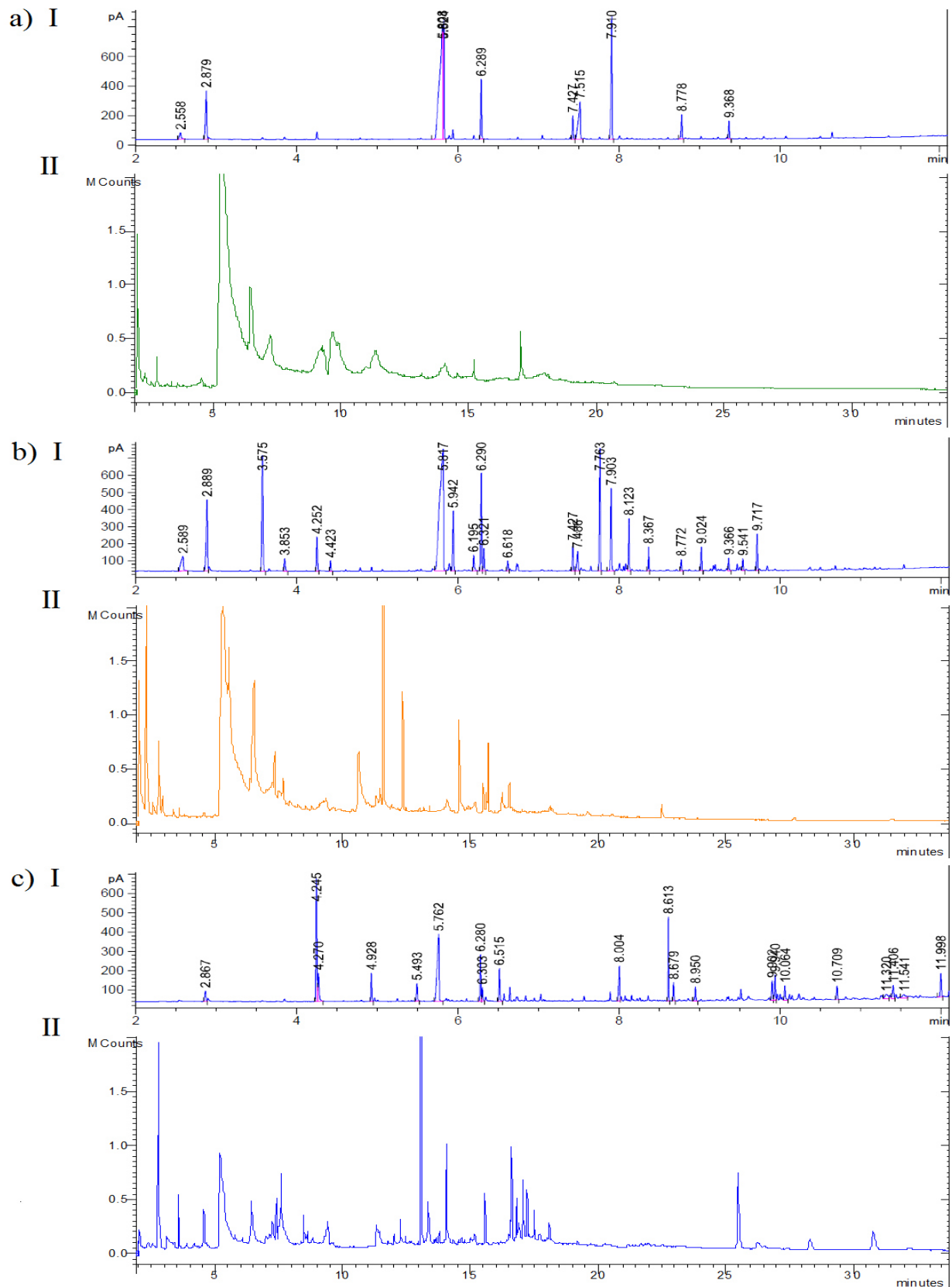
Die Tabelle 8 zeigt die Abbauprodukte, die über eine Fragmentzusammenführung ermittelt werden konnten: Methylmorpholin, 1,4-Dimethylpiperazin, Hydroxyethylmorpholin und 4-Acetylmorpholin.

**Tab. 8:** Zuordnung charakteristischer Fragmente der Massenspektren (Literaturabgleich).

Fragmente (aus GC-MS)	Alterungsprodukte	Fragmente (Literatur <sup>a</sup> )
<b>42, 56, 71, 101</b>	Methylmorpholin	15, 28, 42, 43, 44, 56, 71, 101
<b>42, 56, 71, 85, 99, 114</b>	1,4-Dimethylpiperazin	42, 56, 71, 99, 114
<b>42, 56, 70, 88, 100</b>	Hydroxyethylmorpholin	42, 56, 100
<b>42, 59, 75, 89, 113, 126</b>	4-Acetylmorpholin	43, 57, 86, 114, 129

#### 4.2.4 Chronologie des Abbaus/der Bildung von Edukten und Abbauprodukten

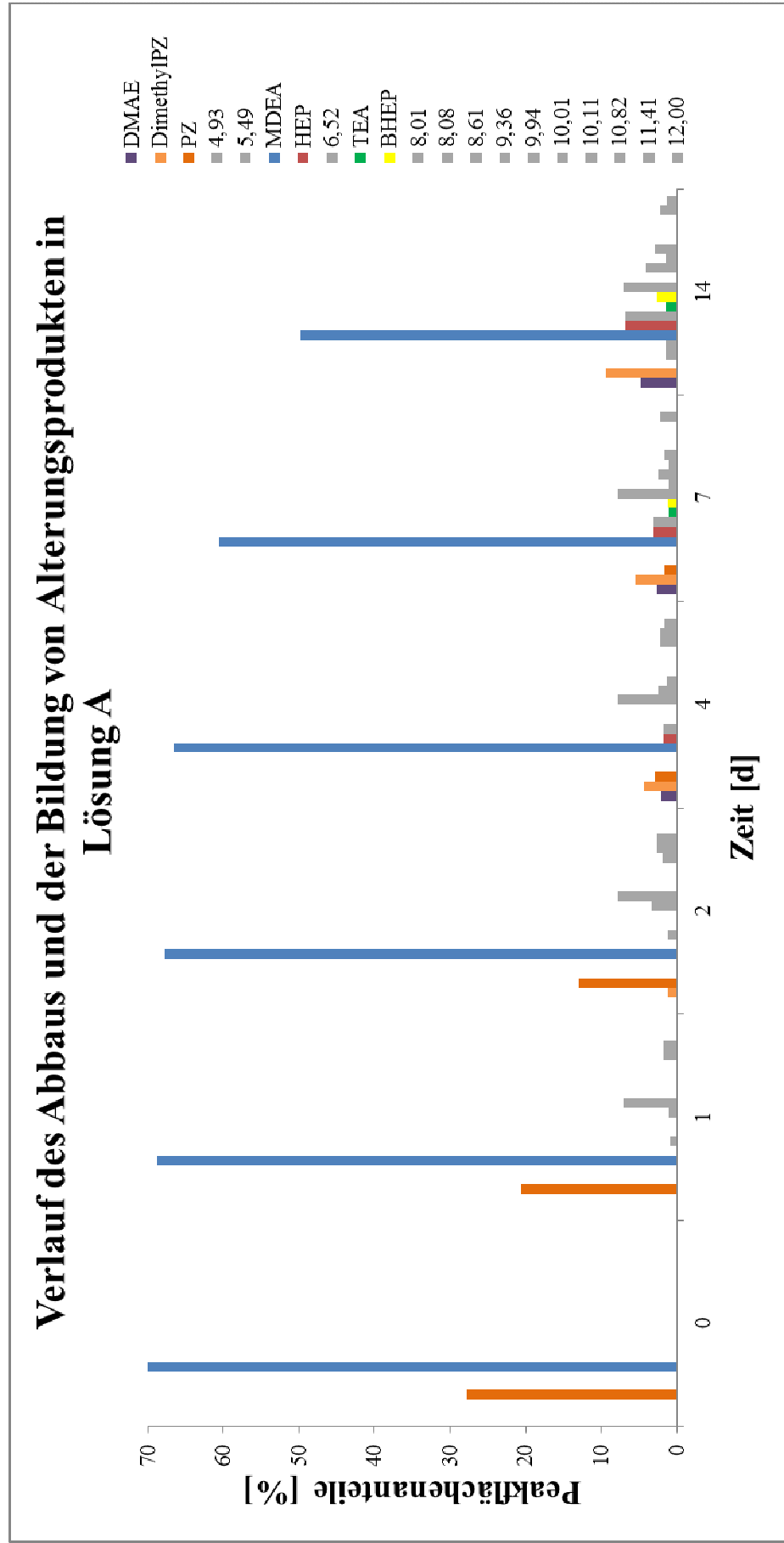
In den folgenden Abbildungen 62 bis 67 sind die zeitlichen Verläufe des Abbaus der Ausgangsamine und der Bildung der identifizierten und unbekanntenen Degradationsprodukte dargestellt. Die Ergebnisse wurden aus den aufgenommenen GC-FID- und GC-MS-Spektren generiert. Eine exemplarische Übersicht der GC-FID- und GC-MS-Spektren bietet die Abbildung 61. Diese Graphiken bieten eine zusätzliche Übersicht zu den bereits im Abschnitt 4.2 angeführten Messergebnissen.



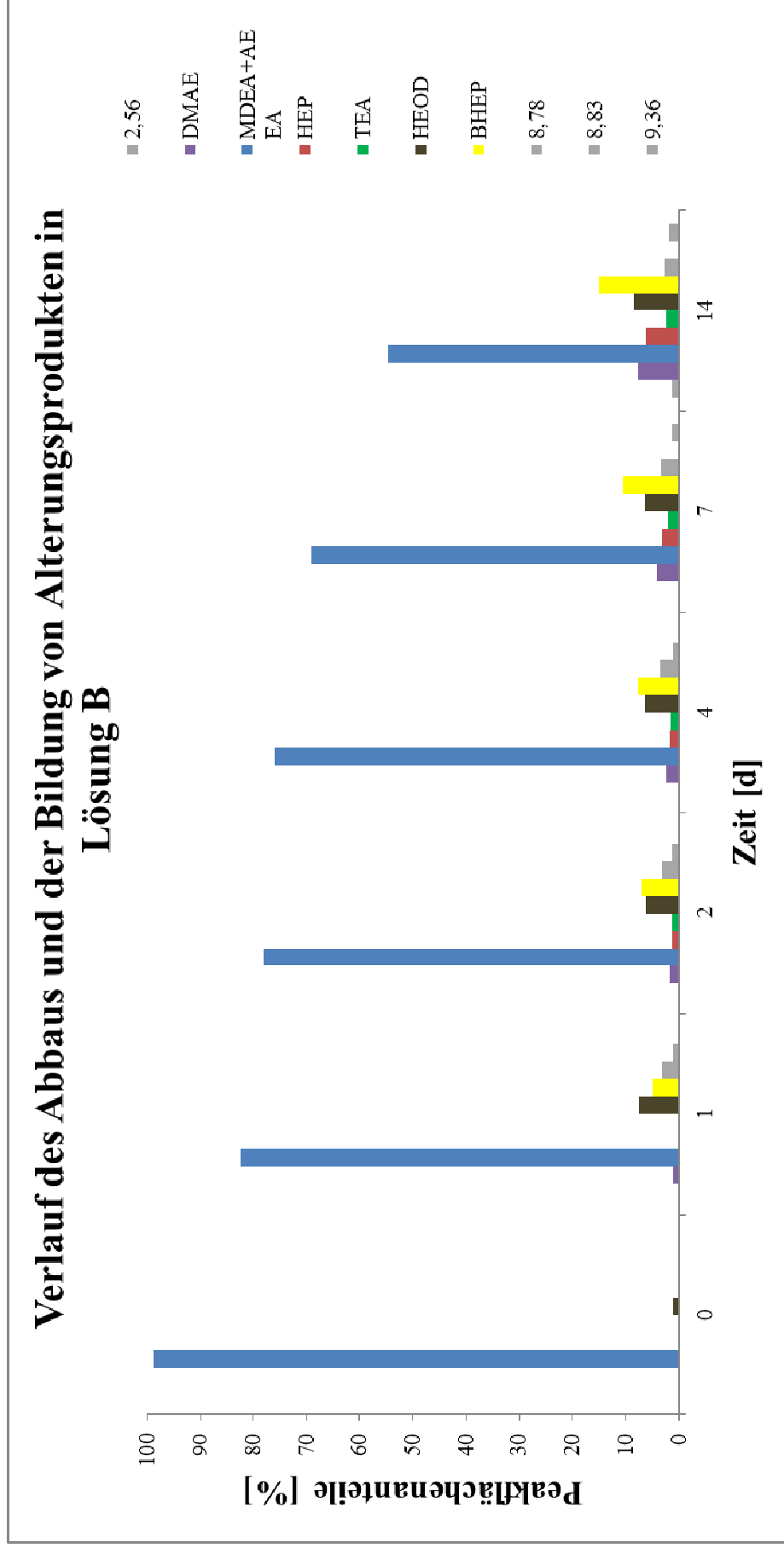
**Abb. 61:** Vergleich der Chromatogramme der GC-FID- (I) und GC-MS-Analyse (II) von 14 Tage bei 180 °C gealterten, CO<sub>2</sub>-gesättigten Aminlösungen: **a)** Lösung B → 20 Gew.-% AEEA; **b)** Lösung C → 20 Gew.-% MP; **c)** Lösung Y → 40 Gew.-% PZ.

In den Abbildungen 62 bis 67 sind die zeitlichen Verläufe des Abbaus der Edukt-Amine und der Bildung einzelner Alterungsprodukte für die Versuchsreihen *A*, *B*, *C*, *D*, *X* und *Y* zusammengefasst. Die prozentualen Anteile der einzelnen Substanzen sind als errechnete Peakflächenanteile aus der Gaschromatographie gegen den zeitlichen Alterungsverlauf dargestellt. Korrespondierend mit Tabelle 7 sind die nicht identifizierten Abbauprodukte mit ihren charakteristischen Retentionszeiten angeführt. Beim Vergleich der Abbildung wird deutlich, dass sich die Lösungen mit vorlaufender Dauer des Alterungsprozesses hinsichtlich der Breite des Produktspektrums signifikant unterscheiden. Während die Lösungen *B* (MDEA/20 Gew.-% AEEA) und *D* (MDEA/ohne Aktivator) eine geringe Vielfalt an Alterungsprodukten aufweisen, ist die Palette der Degradationsprodukte bei Lösungen *A* (MDEA/20 Gew.-% PZ), *C* (MDEA/20 Gew.-% MP), *X* (MDEA/03 Gew.-% PZ) und *Y* (MDEA/40 Gew.-% PZ) und demnach bei den Lösungen mit heterozyklischen Aktivatoren breiter gefächert. Dabei lässt sich beispielsweise der Abbau von Piperazin zu Dimethylpiperazin in *A* und *Y* bzw. Morpholin zu Methylmorpholin in *C* beobachten. Bereits nach 2 bis 4 Tagen entsteht neben den bekannten Hauptalterungsprodukten eine große Vielfalt an weiteren Degradationssubstanzen. Mit fortschreitender Zeit, bis zu 14 Tagen, nehmen einige Abbauprodukte mengenmäßig unerkennbar zu. Ebenfalls klar ersichtlich ist die Zunahme der Vielfältigkeit der Alterungsprodukte mit steigender PZ-Menge in der wässrigen Aminlösung (vgl. Lösung *X* und *Y*, Abbildungen 66 und 67).

Der Literaturvergleich zeigt, dass in dieser Arbeit nachgewiesene Degradationsprodukte, wie MMP (N-Methylmorpholin), DMAE (Dimethylaminoethanol), HEOD (3-(2-hydroxyethyl)-2-oxazolidinon), DMP (1,4-Dimethylpiperazin), oder BHEP (1,4-Bis(2-hydroxyethyl)piperazine) auch u. a. im Review von C. Gouedard et al. [37] oder bei F. Closmann et al. [61] angeführt werden. Ein derart breites Spektrum an Abbauprodukten, wie es in dieser Arbeit bei der 14-tägigen *C5* (2,7 M MDEA + 20 Gew.-% MP) oder der *Y5* (2,7 M MDEA + 40 Gew.-% PZ) beobachtet werden konnte, war in der Literatur nicht auffindbar (vgl. Abb. 64 und 67).

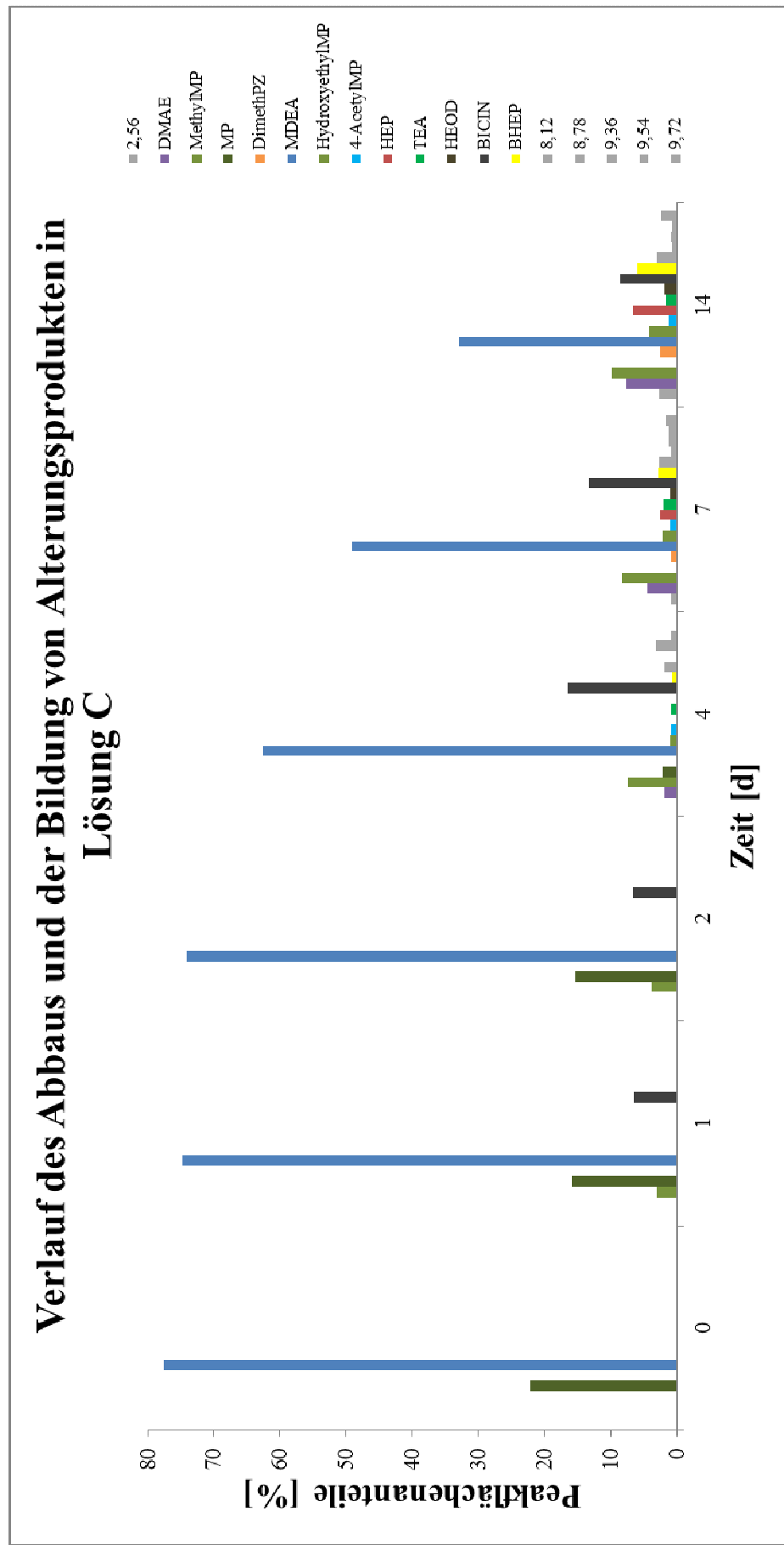


**Abb. 62:** Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung A (MDEA c = 2,7 M, 20 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben).

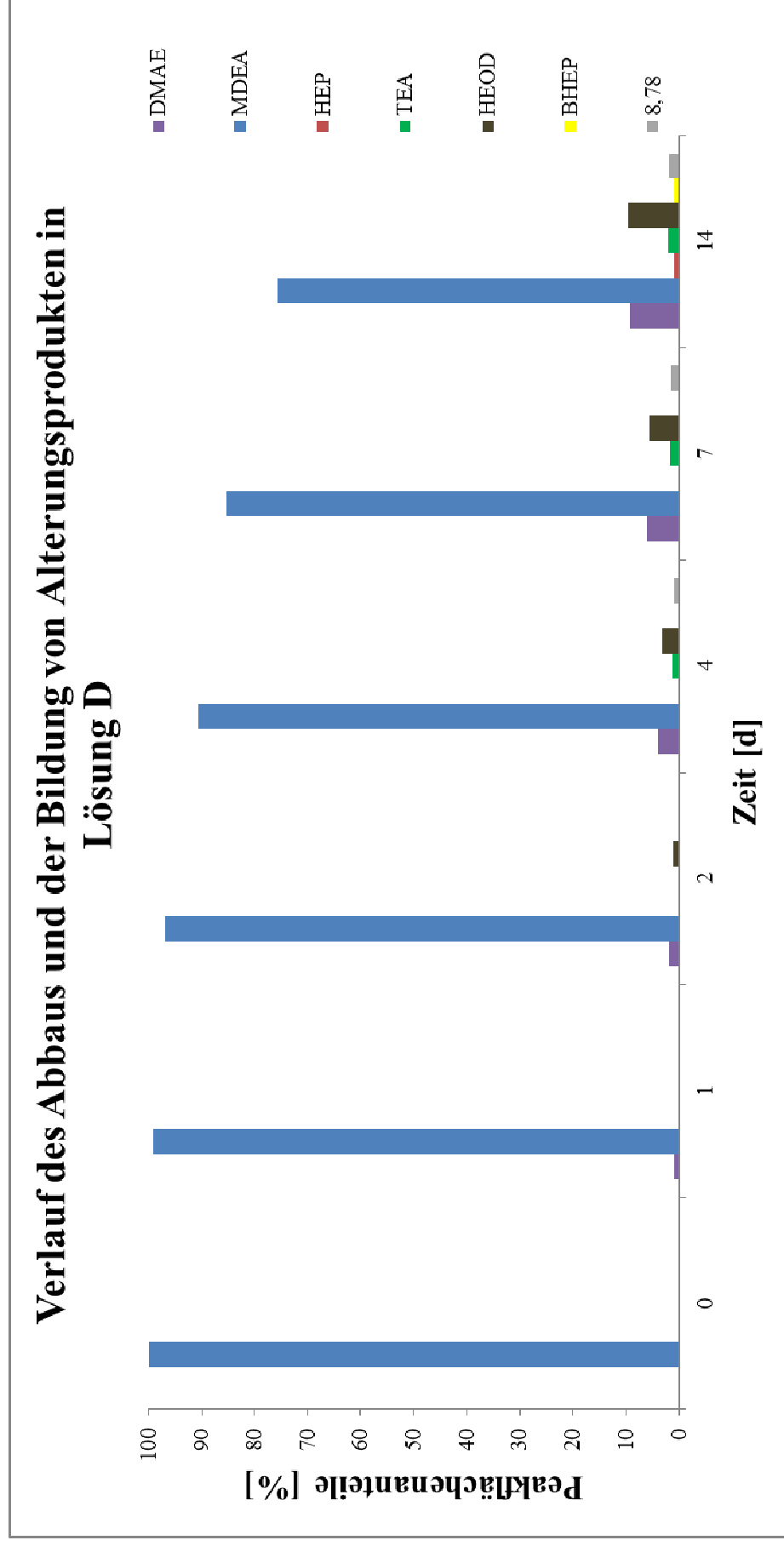


**Abb. 63:** Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung B (MDEA c = 2,7 M, 20 Gew.-% AEEA, Temperatur  $\theta = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannt Substanzen als Retentionszeiten angegeben).

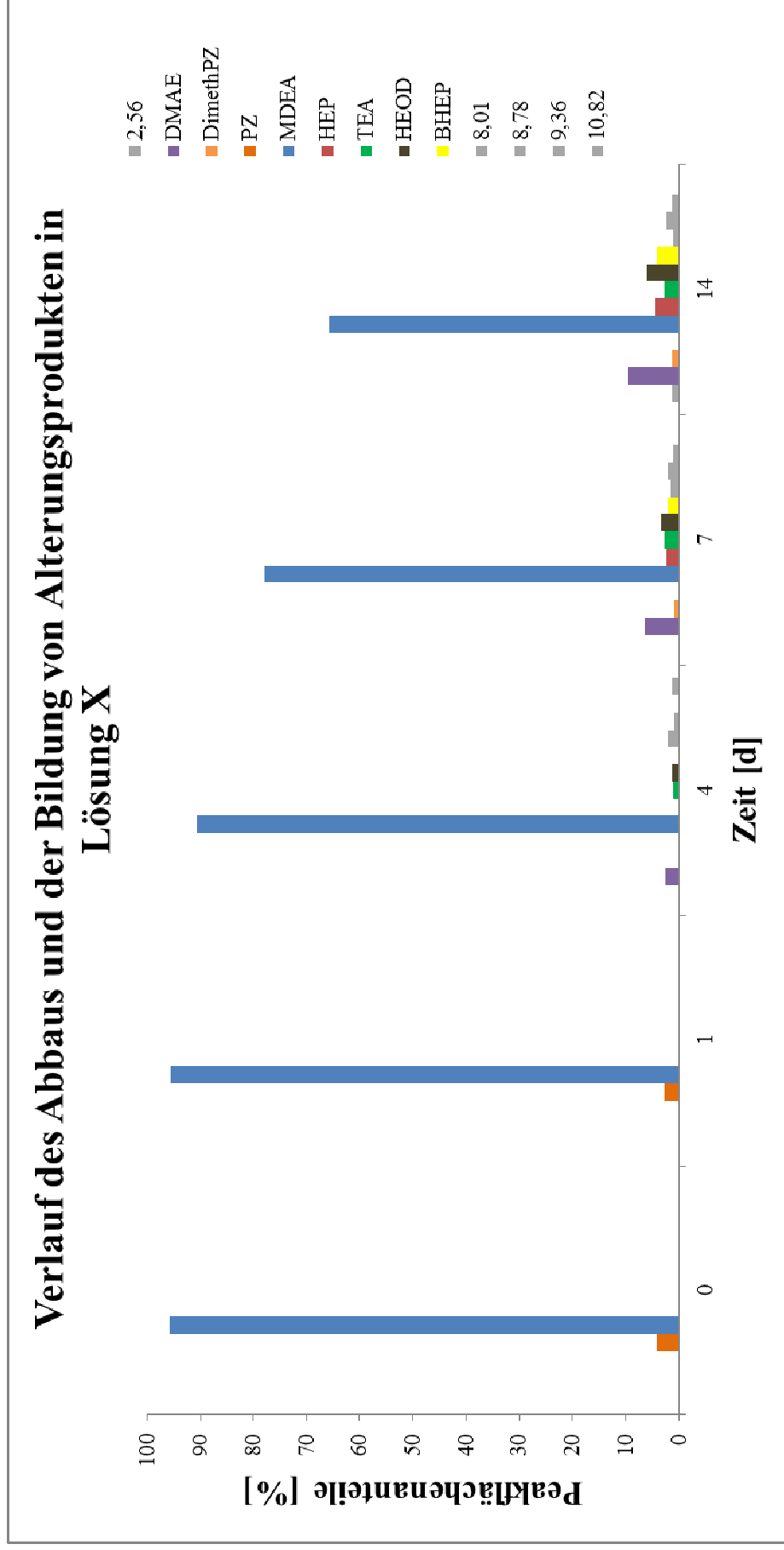




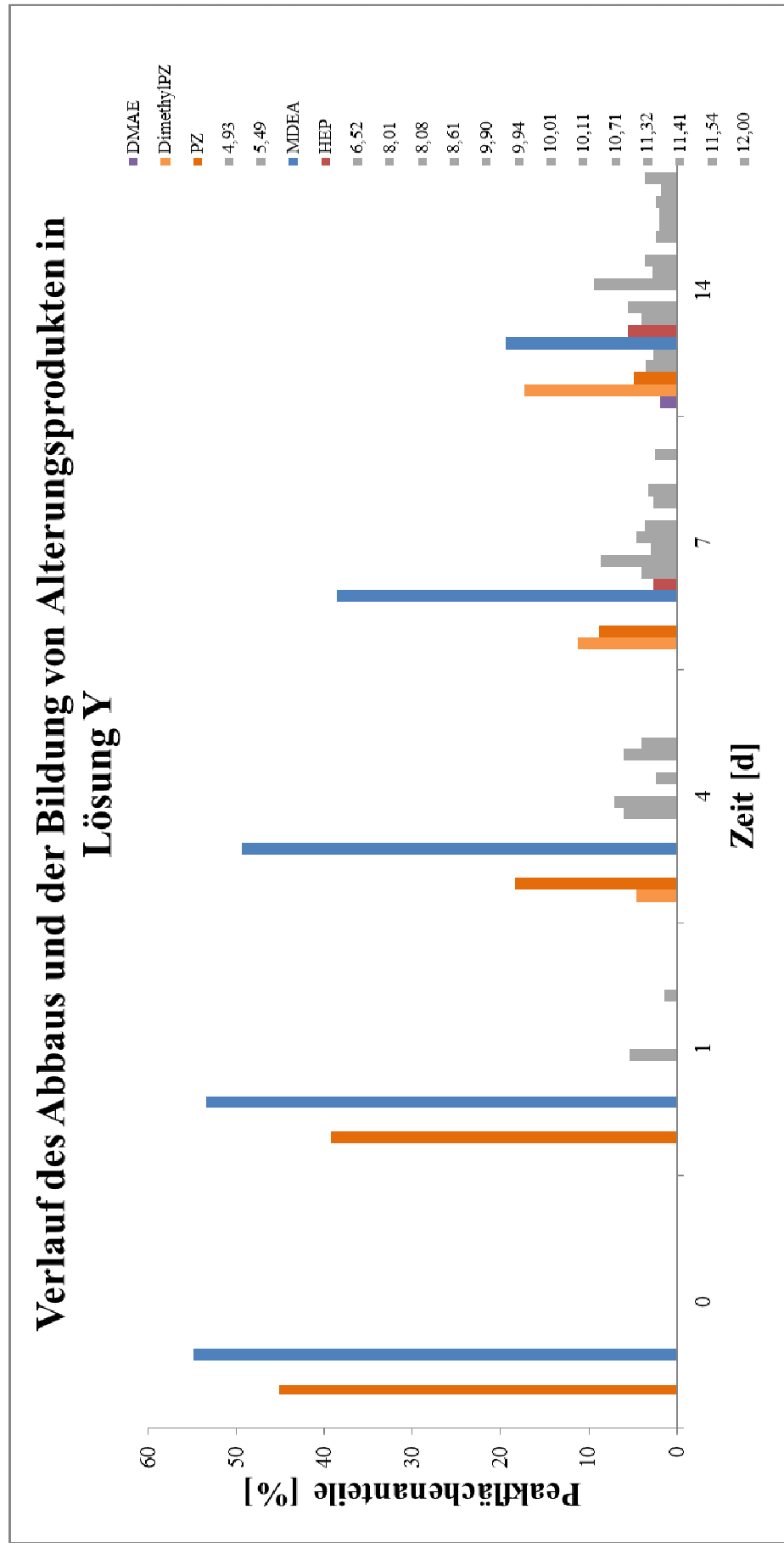
**Abb. 64:** Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung C (MDEA c = 2,7 M, 20 Gew.-% MP, Temperatur 9 = 180 °C, CO<sub>2</sub>-gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben).



**Abb. 65:** Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung D (MDEA  $c = 2,7$  M, ohne Aktivator, Temperatur  $\vartheta = 180$  °C,  $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben) [1].



**Abb. 66:** Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung X (MDEA c = 2,7 M, 03 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben).



**Abb. 67:** Verlauf des Abbaus und der Bildung von Alterungsprodukten in Lösung Y (MDEA c = 2,7 M, 40 Gew.-% PZ, Temperatur  $\vartheta = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ -gesättigt; unbekannte Substanzen als Retentionszeiten angegeben).

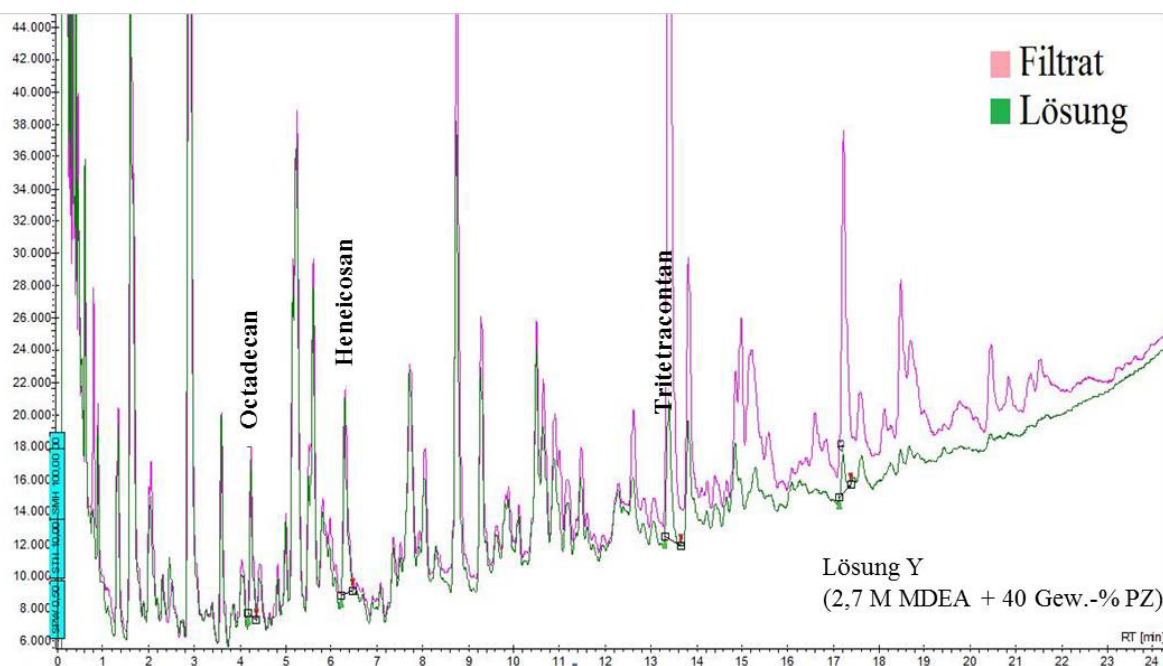
#### 4.2.5 Filtrat-Analyse der 2,7 M MDEA-Lösung mit 40 Gew.-% PZ

Nach 14-tägiger Alterung bei 180 °C im Stahlautoklaven trat bei der 2,7 M MDEA Lösung mit hoher PZ-Konzentration von 40 Gew.-% (Lösung Y) eine Besonderheit auf. Es konnte am Boden des weißen Teflon-Einsatzes für die Autoklaven-Alterung ein bräunlich-öliges Feststoff beobachtet werden. Dieser sedimentierte Feststoff wurde mit der SimDist-Methode analysiert (s. Abschnitt 3.3.3). Die Abbildung 68 zeigt die entstandene ölige Substanz am Boden eines Teflon-Einsatzes.



**Abb. 68:** Sedimentierter ölig-bräunlicher Feststoff nach 14-tägiger Alterung bei 180 °C (Lösung Y: 2,7 M MDEA + 40 Gew.-% PZ).

Die Abbildung 69 stellt das aus der SimDist erhaltene Spektrum der Lösung Y (grün) in der Zusammensetzung dem des sedimentierten Feststoffs gegenüber (violett). Die angeführten Kohlenwasserstoffe dienen der näherungsweisen Zuordnung der Siedepunkte der in Lösung und im Filtrat enthaltenen Bestandteile.



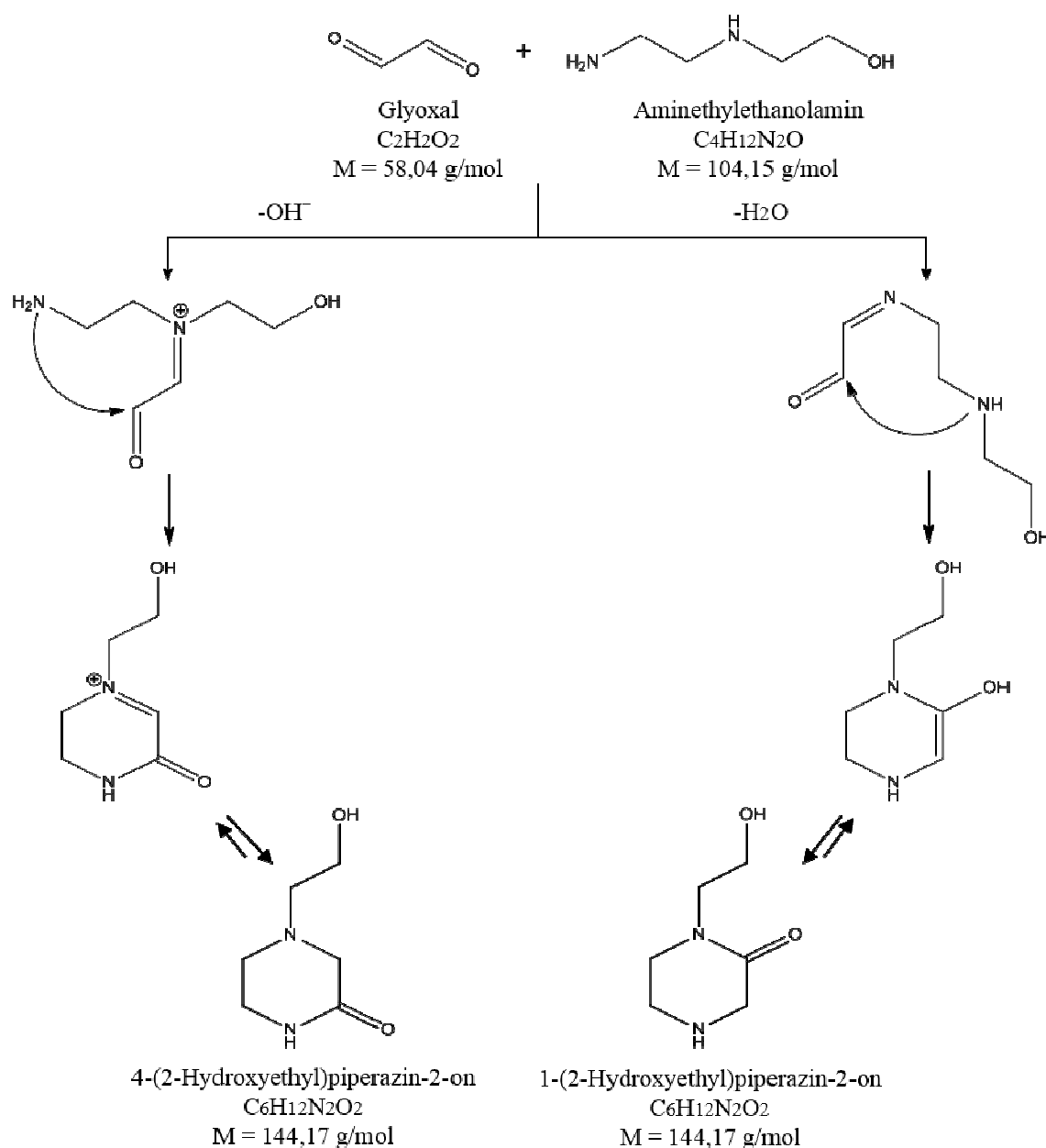
**Abb. 69:** SimDist-Spektren der Lösung Y (2,7 M MDEA + 40 Gew.-% PZ) und des gebildeten sedimentierten Feststoffes nach 14-tägiger Alterung bei 180 °C.

Im Vergleich der Lösung und des Filtrats liegen die beim Filtrat dominanten Peaks bei Retentionszeiten von 13 Minuten aufsteigend. Um die Siedepunkte der im Filtrat enthaltenen Komponenten abschätzen zu können wurde im Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig über einen Alkanstandard integriert. Darauf basierend ergeben sich für die im Vergleich zur Lösung im Filtrat angereicherten Substanzen Siedepunkte größer 500 °C. Korrelativ weist Octadecan ( $C_{18}H_{38}$ ) einen Siedepunkt von 316 °C, Heneicosan ( $C_{21}H_{44}$ ) von 357 °C und Trite tracontan ( $C_{43}H_{88}$ ) von größer 537 °C auf [91].

Mit dieser Analysemethode erfolgt lediglich ein Siedeabgleich über alle Substanzklassen. Eine darauf aufbauende Identifizierung einzelner Abbauprodukte und/oder eine charakteristische Zuordnung zu Stoffklassen sind/ist über diese Methode nicht realisierbar. Nichtsdestoweniger konnte verifiziert werden, dass höhersiedende Alterungsprodukte, die über die in der Literatur standardmäßig angewandte Analysemethode der GC-FID und GC-MS nicht detektierbar sind, im Verlauf des Alterungsprozesses gebildet werden. Ferner ist es darauf aufbauend naheliegend, dass diese höhersiedenden Komponenten einen individuellen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Abläufe in Absorptionsprozessen mit Alkanolaminwäslösungen nehmen. Insbesondere darauf basierend, dass die Höhsieder oder höhermolekularen Substanzen zwar höher konzentriert im Filtrat vorlagen, in der Alkanolaminlösung aber ebenfalls nachgewiesen werden konnten.

## 4.2.6 Synthese von 1-HEPO und 4-HEPO nach Treybig, D.S. und Motes, J.M. [89]

Nach Diskussionen mit dem Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig, einem der führenden Einrichtungen in Deutschland auf dem Gebiet der gaschromatographischen Analyse von Alterungsprodukten aus dem Biogasaufbereitungsprozess, wurden die Strukturen von 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on und 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on als mögliche Alterungsprodukte, die Schäumung begünstigen könnten, spezifiziert. Daher sollten in der Folge nach einem Patent der DOW Chemicals Company aus Glyoxal und Aminoethylethanolamin (AEEA), dem in dieser Abhandlung gewählten Alternativaktivator, 1- und 4-HEPO synthetisiert werden [89]. Der Syntheseweg ist in Abbildung 70 dargestellt.

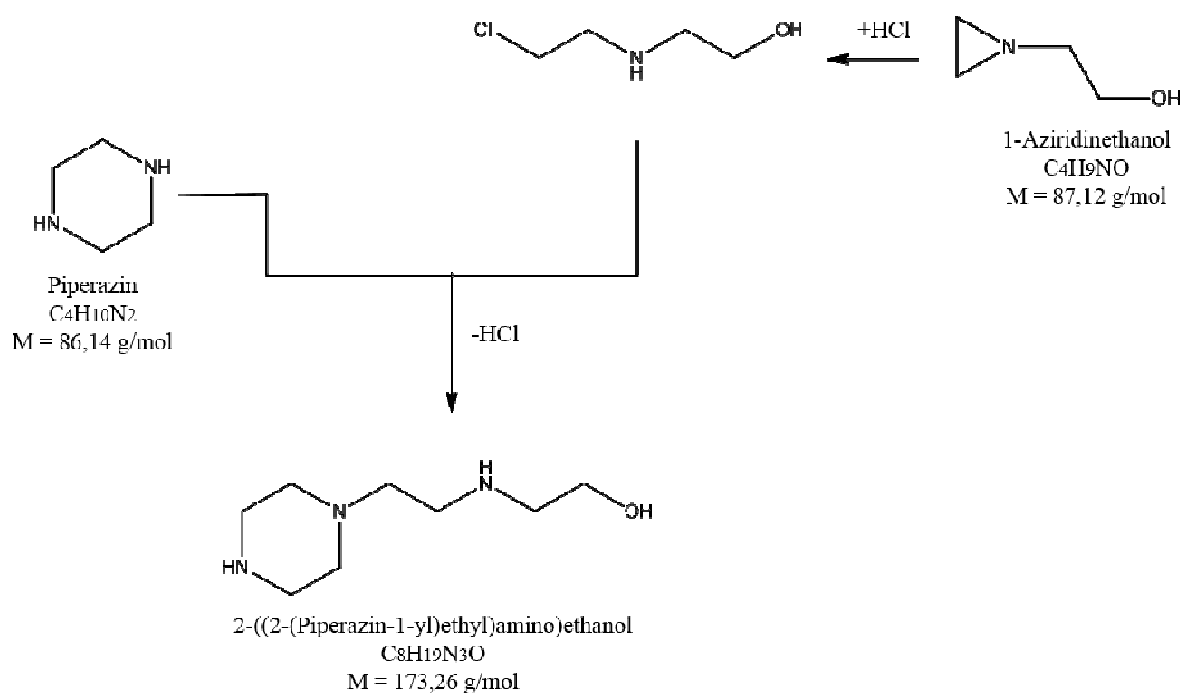


**Abb. 70:** Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on und 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-2-on i.A.a. [89].

Die Ausbeute war zu gering und die Reinheit zu niedrig, dass weder das 1-HEPO, noch das 4-HEPO in den Tests zum Schäumungsverhalten eingebunden werden konnten. Es wurde lediglich ein kleiner weißer Mikrokristall erhalten. Die synthetisierten Substanzen wurden daher in den weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt.

#### 4.2.7 Synthese von 2-((2-(Piperazin-1-yl)ethyl)amino)ethanol

Als zweite Substanz wurde aufgrund des langkettigen, polaren Ethylaminoethanol-Substituenten das 2-((2-(Piperazin-yl)ethyl)amino)ethanol als potentieller Schaumbildner angesehen. Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von V.A. Bobilev und V.O. Chechik [90]. Der Synthese-Weg ist in Abbildung 71 dargestellt.



**Abb. 71:** Synthese von 2-((2-(Piperazin-1-yl)ethyl)amino)ethanol i.A.a. [90].

Die Reaktion verlief weitestgehend problemlos. Bei der Aufreinigung wurde der starke Überschuss an Piperazin über fraktionierte und anschließende Vakuumdestillation vom Zielprodukt separiert. Die Literatursausbeute von 60 % konnte annähernd erreicht werden (58 %). Die quantitative Ausbeute an 2-((2-(Piperazin-1-yl)ethyl)amino)ethanol lag im Milligramm-



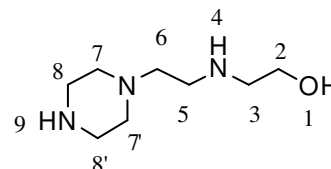
Bereich (10,05 mg) und war damit zu gering, um es einer Aminwaschlösung in für die Schäumungstests ausreichend hoher Konzentration beimengen zu können.

#### Ausbeute:

17,31 mg = 100 %

10,05 mg = 58 % (Lit. 60 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 2.45-2.48 [m, 4H, H-7, H-7'], 2.66-2.72, 2.74-2.76 [m, 10H, H-3, H-5, H-6, H-8, H-8'], 3.61-3.64 [m, 2H, H-2] ppm.



**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 44.26 [C-8,C-8'], 45.13 [C-5], 50.37 [C-2], 53.33 [C-7, C-7'], 57.51 [C-6], 60.51 [C-2] ppm.

### 4.3 Schäumungsverhalten im Labormaßstab

Im nächsten Schritt wurde in einem separaten Versuchsaufbau in 4.1 und 4.2 hergestellte frische und gealterte, aktivierte und nicht aktivierte Alkanolaminlösungen unter CO<sub>2</sub>-Begasung und Temperatureinfluss auf ihr Schaumpotential und ihre Schaumstabilität getestet. Darüber hinaus wurden einer frischen MDEA-Lösung gezielt vorherig analysierte, typische Degradationsprodukte (vgl. Abb. 62-67) zugesetzt und deren Einflussnahme auf das Potential zur Schaumneigung der untersuchten Lösungen festgehalten.

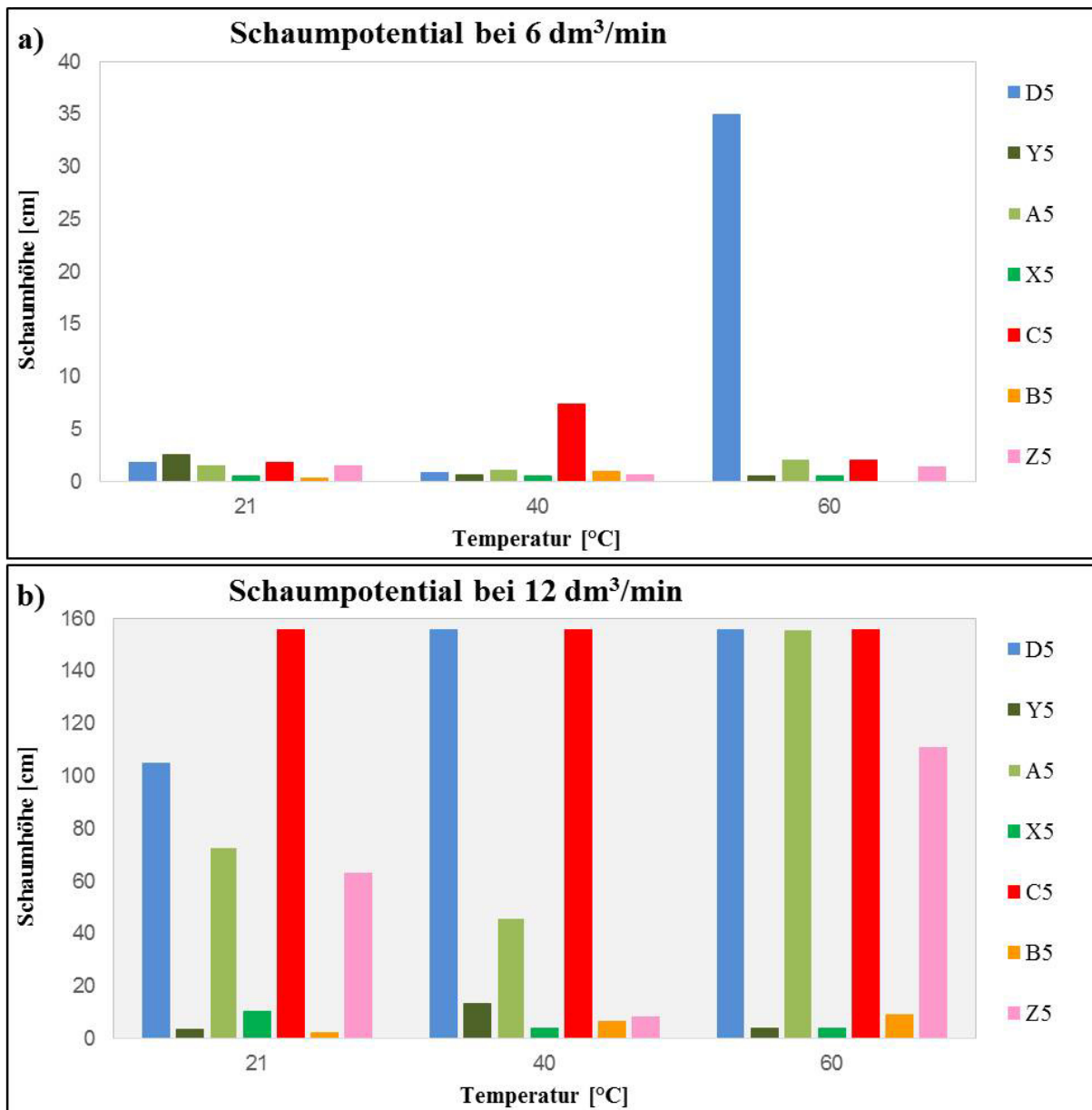
#### 4.3.1 Schäumungsverhalten frischer, wässriger Alkanolaminlösungen

Für die frischen MDEA-Lösungen (D0, Z0, X0, A0; Y0, C0, B0, W0, V0; Zusammensetzungen s. Tab. 3, Abschn. 3.1) konnte, unabhängig von der Variation der CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min und 12 dm<sup>3</sup>/min) und der Temperatur (21, 40, 60 °C), über den Messzeitraum von 300 s pro Messreihe, keinerlei Schaumbildung protokolliert werden.

#### 4.3.2 Schäumungsverhalten gealterter, wässriger Alkanolaminlösungen

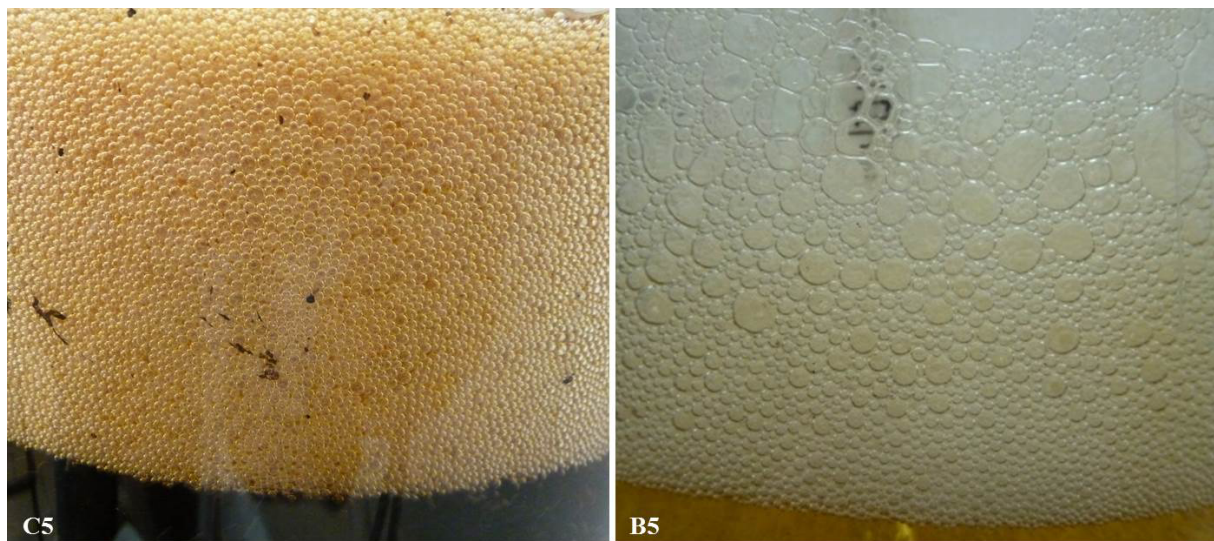
Analog zum vorherigen Abschnitt sollten die bei 180 °C (14 Tage) selbstgealterten, wässrigen MDEA-Lösungen (D5, Y5, A5, X5, C5, B5, Z5, Zusammensetzungen s. Tab. 3, Abschnitt 3.1) unter Parametervariation auf ihre Schaumneigung untersucht werden. Dabei zeigt die Abbildung 72 das Schaumpotential ausgewählter, gealterter MDEA-Lösungen bei 21, 40 und 60 °C für eine CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit von 06 dm<sup>3</sup>/min (a) und 12 dm<sup>3</sup>/min (b). Im untersuchten Temperaturbereich weisen, mit Ausnahme der gealterten 2,7 M MDEA-Lösung ohne Aktivatorzusatz (D5, blau; 35 cm) und mit 20 Gew.-% MP (C5, rot; 7,4 cm) sämtliche vermessene Proben bei niedriger CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit von 6 dm<sup>3</sup>/min niedrige Schäumungs-

potentiale zwischen 0 cm (B5, orange; 60 °C) und maximal 2,6 cm (Y5, dunkelgrün; 21 °C) auf. Bei erhöhter Gaseschwindigkeit von 12 dm<sup>3</sup>/min CO<sub>2</sub> steigt das Schaumpotential bei jeder einzelnen gealterten Alkanolaminlösung an. Dessen ungeachtet haben sich bei der Messreihe mit hoher CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit markante Varianzen herausgebildet. Die MP-aktivierte MDEA-Lösung erreicht unabhängig von der Temperatur die obere Nachweisgrenze von 155,7 cm Schaumhöhe. Die nicht aktivierte MDEA-Lösung bei 40 und 60 °C, sowie die PZ-aktivierte (A5, grün, 20 Gew.-%) bei 60 °C. Die mit lediglich 03 Gew.-% PZ versetzte MDEA-Lösung (X5, hellgrün), ebenso wie die mit 20 Gew.-% AEEA vermengte MDEA-Lösung zeigen ein drastisch verringertes Schäumungspotential.



**Abb. 72:** Schaumpotential gealterter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und 60 °C bei **a)** niedriger CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min), **b)** hoher CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (12 dm<sup>3</sup>/min).

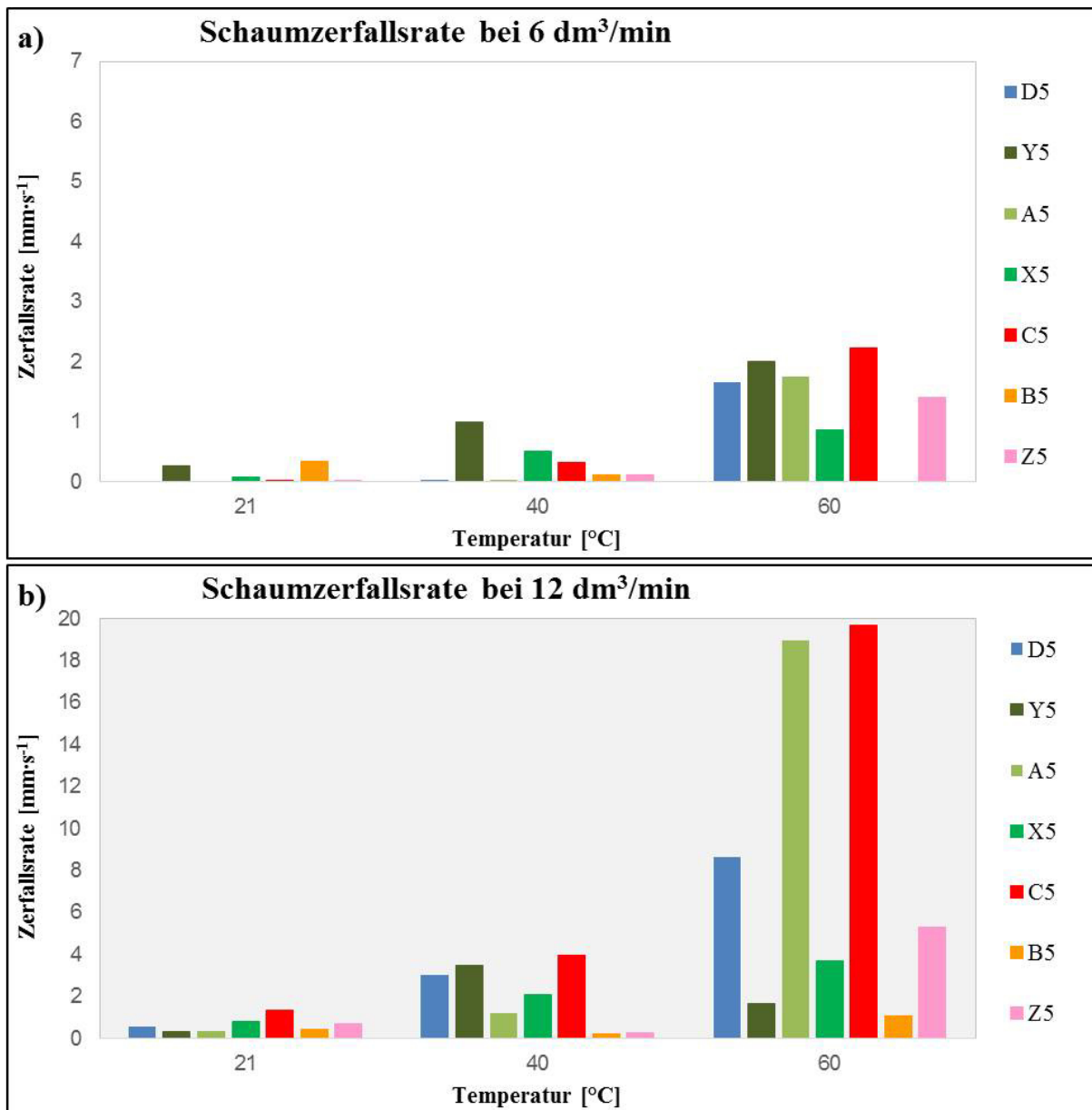
In Abbildung 73 werden exemplarisch die gebildeten Schäume der gealterten MP- (C5, links) und AEEA-aktivierten MDEA-Lösungen (B5, rechts) während der CO<sub>2</sub>-Begasung von 12 dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> bei einer Temperatur von 40 °C angeführt. Neben den Färbungen der gealterten Lösungen: bräunlich bei MP und gelblich bei AEEA, bestehen weitere optische Unterschiede in der Struktur der entstandenen Schäume. Während die mit 20 Gew.-% MP aktivierte 2,7 M MDEA-Lösung eine reine, feinstrukturierte Kugelschaumschicht ausbildet, entsteht bei der mit 20 Gew.-% AEEA aktivierten MDEA-Lösung eine sehr dünne Kugelschaumschicht nahe der Oberfläche der Lösung, mit einer darauffolgenden breiten inhomogenen Polyederschaumschicht. Die Schaumstruktur der wässrigen MDEA/AEEA-Lösung (B5) gleicht dem von B. Thitakamol und A. Veawab [26] in der Literatur vorgeschlagenen Aufbau einer Schaumschicht (vgl. Abb. 32). Für MDEA/MP (C5) wurden die Blasen mit zunehmender Höhe in der Glasapparatur größer, ein Übergang in eine Polyederschaumschicht konnte jedoch nicht beobachtet werden. In einigen Publikationen aus der jüngeren Vergangenheit (2015, E. Alhseinat et al. [64]) erhält dieses Thema der Korrelation zwischen Blasengröße und bspw. Schaumstabilität Einzug.



**Abb. 73:** Schaumbildung im Labormaßstab bei 40 °C und einer CO<sub>2</sub>-Begasung von 12 dm<sup>3</sup>/min in C5 (2,7 M MDEA + 20 Gew.-% MP) und B5 (2,7 M MDEA + 20 Gew.-% AEEA).

Damit eine präzise und eine untereinander vergleichende Aussage über die Schaumstabilität der gebildeten Schäume getroffen werden konnte, wurde der Schaumzerfall in Abhängigkeit von der Zeit bei 21, 40 und 60 °C für die vorherig ausgewählten, gealterten MDEA-Lösungen in Abbildung 74 angeführt. Je höher der Balken in dieser Abbildung, desto mehr Schaum zer-

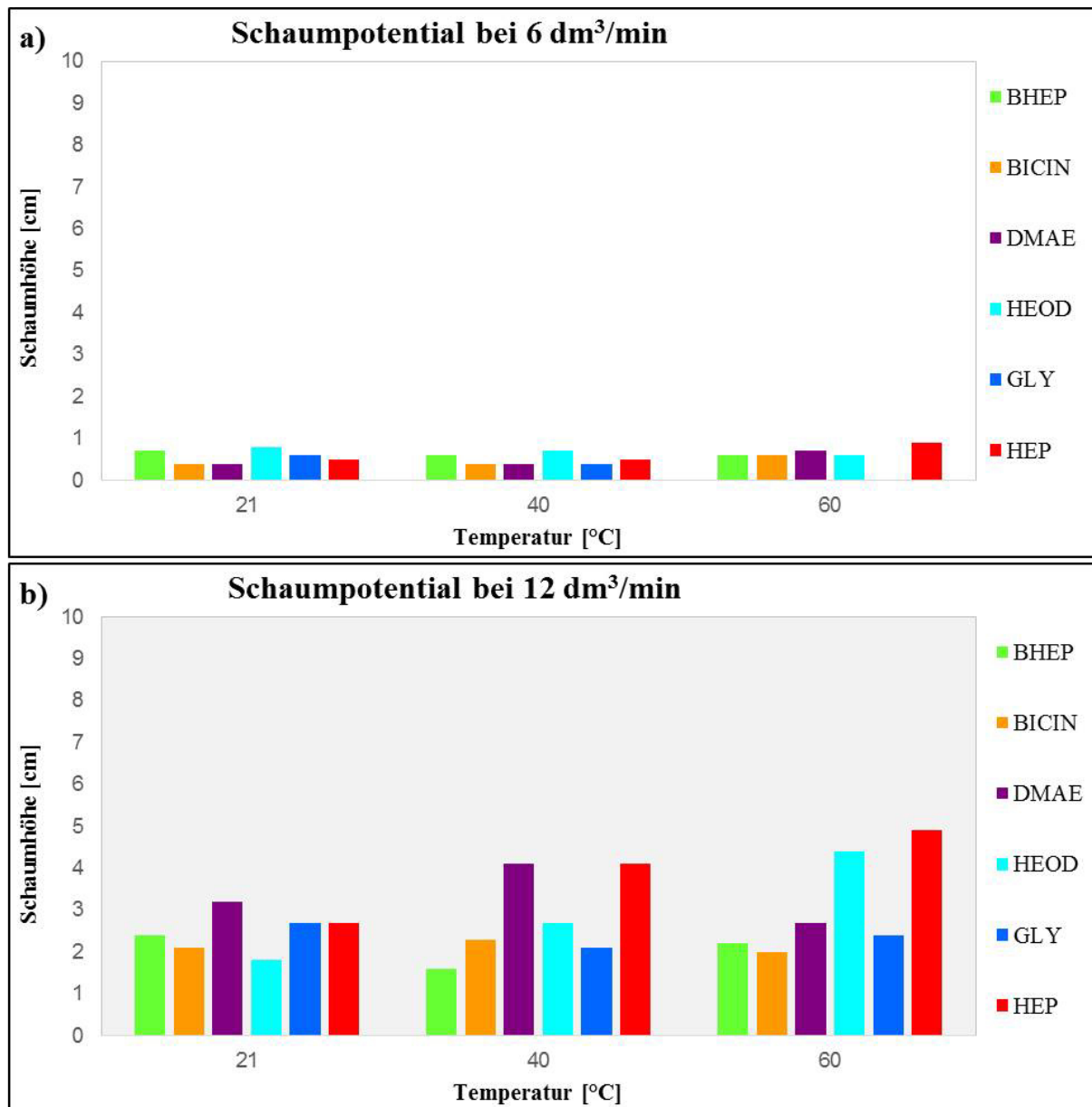
fällt pro Zeiteinheit, was per Definition gleichbedeutend mit einer niedrigeren Schaumstabilität ist. Die Gesamtheit der studierten gealterten Aminlösungen betrachtet, sinkt die Schaumstabilität mit steigender Temperatur. Einzig B5 (20 Gew.-% AEEA) und die 4-molare, unaktivierte MDEA-Lösung (Z5, rosa) weisen die höchste Schaumstabilität bei 40 °C auf. Die Lösungen A5 (03 Gew.-% PZ) und C5 (20 Gew.-% MP) verzeichnen zwar bei 60 °C ein hohes Schäumungspotential (vgl. Abb. 72), die Schaumstabilitäten sind jedoch mit 19,0 mm (A5) und 19,7 mm (C5) Schaumzerfall pro Sekunde gering. Trotz identischem Schaumpotentials bildet die unaktivierte MDEA-Lösung (D5) bei 60 °C eine signifikant erhöhte Schaumstabilität von 8,6 mm/s aus.



**Abb. 74:** Schaumzerfallsrate gealterter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und 60 °C bei **a)** niedriger CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min), **b)** hoher CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (12 dm<sup>3</sup>/min).

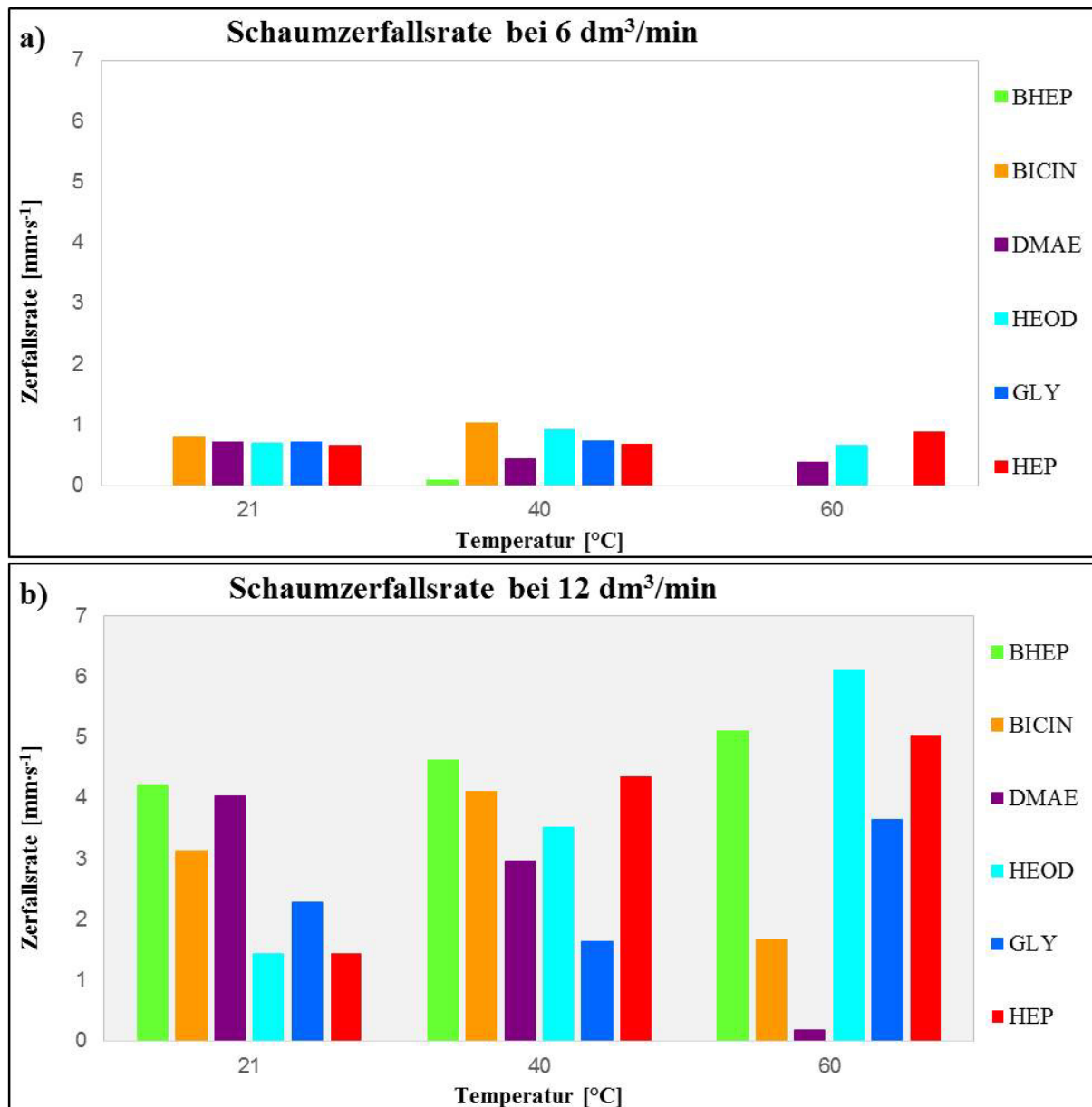
### 4.3.3 Störstoffeinfluss auf das Schaumverhalten frischer, wässriger Alkanolaminlösungen

Analog zum vorangegangenen Abschnitt sollten die frischen, mit Störstoffen (jeweils 5.000 ppm in Bezug auf MDEA-Menge) versehenen, 2,7 M MDEA-Lösungen auf ihr Schaumpotential und ihre Schaumstabilität untersucht werden. Die Abbildung 75 zeigt, vergleichend zu den Abbildungen 72 und 74, das Schaumpotential der Störstoff-Proben. Bei niedriger CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit konnte beobachtet werden, dass sämtliche Proben ein niedriges Schaumpotential aufweisen (0,40 bis 0,90 cm). Einzig der Zusatz von Glycin senkte das Schaumpotential bei 60 °C auf 0 cm. In Einklang mit den Messungen der gealterten Versuchsproben steigt das Schaumpotential bei erhöhter CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit an. Insgesamt sind die absoluten Schaumhöhen mit im Maximum bis zu 4,9 cm (HEP) wesentlich geringer, als die der gealterten Aminproben. E. Alhseinat et al. [63] beschrieben in ihrer Publikation von 2015 ebenfalls ein Eigenschaftspotential ausgewählter Degradationsprodukte (hier: THEED, N,N,N-tris-(Hydroxyethyl)ethylendiamin und HEED, Hydroxyethylethylendiamin). Eine Zunahme der Störstoffkonzentration (1-5 ppm) resultierte in einer erhöhten Schaumneigung der Aminlösung (vgl. 35). Beim BHEP beobachteten E. Alhseinat et al. [64] entgegen dieser Arbeit keinen Effekt auf die Schäumung.



**Abb. 75:** Schaumpotential Störstoff versetzter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und 60 °C bei **a)** niedriger CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min), **b)** hoher CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (12 dm<sup>3</sup>/min).

Die Schaumzerfallszeiten, dargestellt in Abbildung 76, stimmen größtenteils mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.3.2 überein. Die Schaumstabilität sinkt bei erhöhter CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit und damit einhergehendem höheren Schaumpotential. Mit zunehmender Temperatur wird bei den Störstoffen BHEP, HEOD und HEP die Schaumstabilität verringert. BICIN weist die niedrigste, GLY die höchste Schaumstabilität bei 40 °C auf. Komplette gegenläufig scheint der Trend bei DMAE zu sein. Hier steigt die Schaumstabilität mit steigender Temperatur (niedrigstes Schäumungspotential bei höchster Temperatur, vgl. Abb. 75).



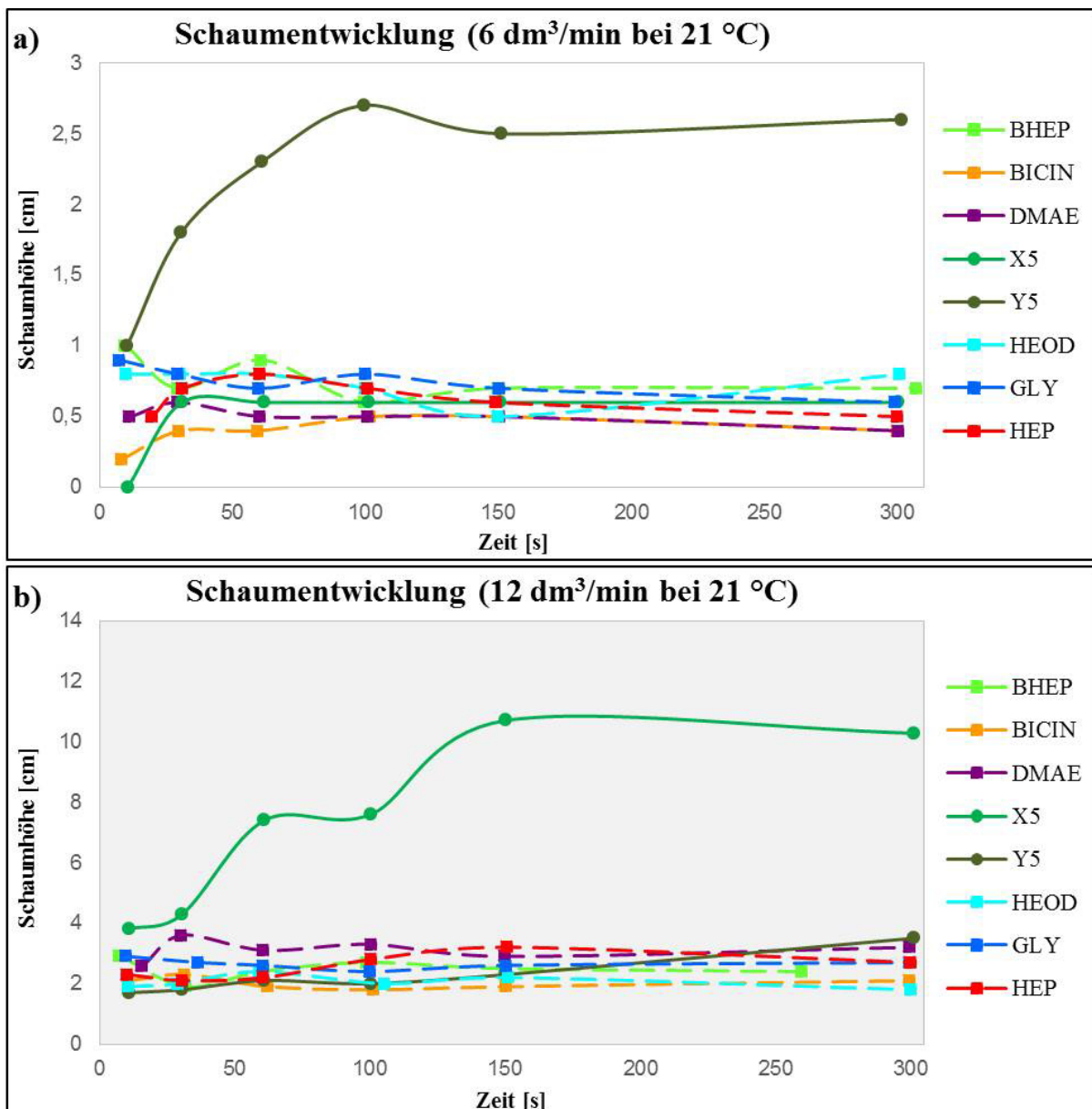
**Abb. 76:** Schaumzerfallsrate Störstoff versetzter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21, 40 und 60 °C bei **a)** niedriger CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min), **b)** hoher CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (12 dm<sup>3</sup>/min).

#### 4.3.4 Schaumentwicklung ausgewählter Alkanolaminlösungen

Anhand zweier gealterter Proben X5 (2,7 M MDEA + 03 Gew.-% PZ), Y5 (2,7 M MDEA + 40 Gew.-% PZ), sowie der mit Störstoffen versetzten frischen 2,7-molaren MDEA-Lösungen, wird nachfolgend die Schaumentwicklung über die Versuchszeit von 300 s bei zu vorigen Abschnitten analogen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten ergründet werden.

Die Abbildung 77 zeigt die Schaumentwicklung o. g. Komponentenmischungen bei 21 °C über einen Messzeitraum von 5 Minuten. Bei niedriger CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit von 06 dm<sup>3</sup>/min (a) verhalten sich die Lösungen annähernd identisch. Der Schaum entsteht sehr zeitnah nach

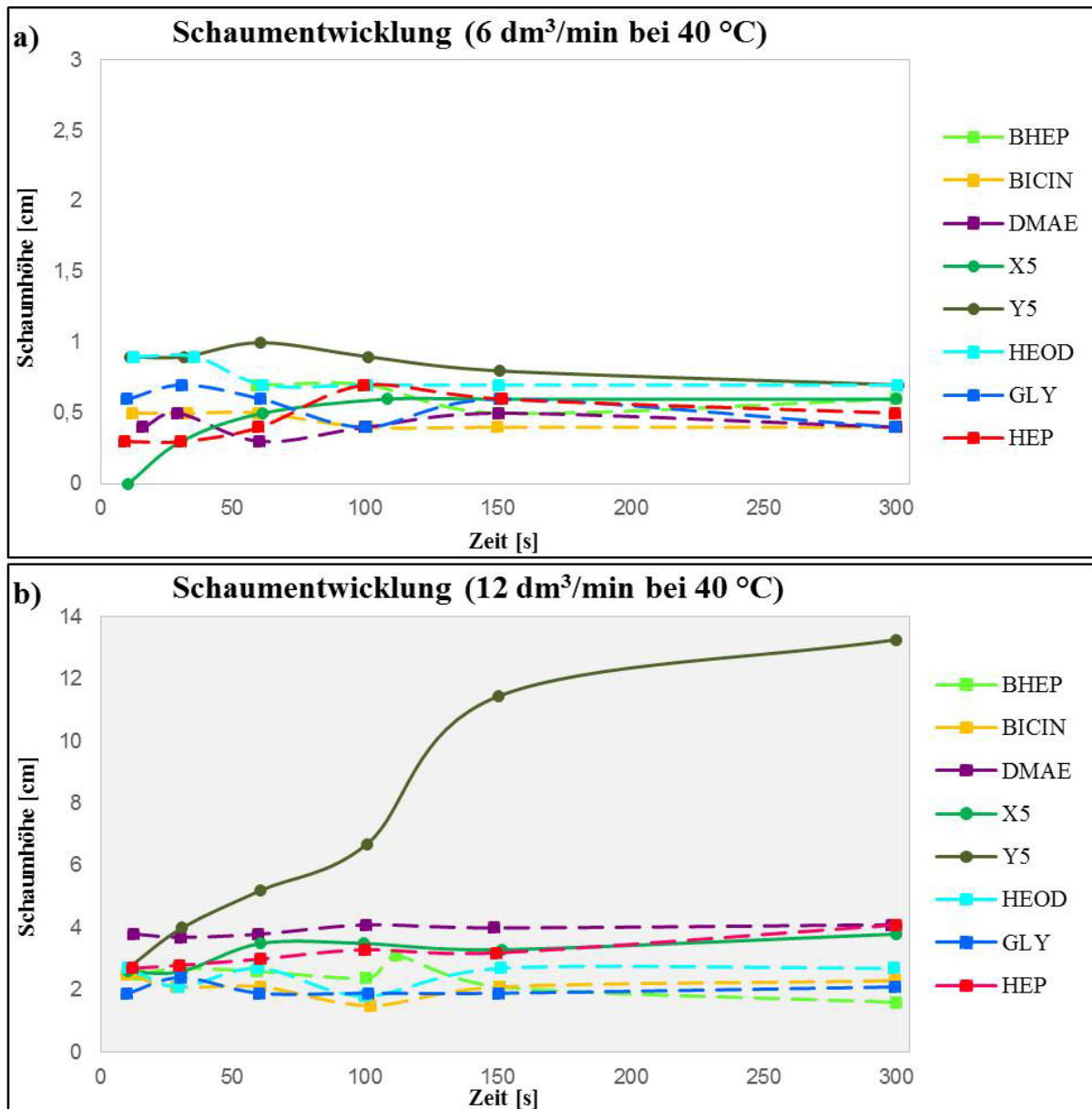
dem Beginn der CO<sub>2</sub>-Begasung und bildet dann über den Messzeitraum ein konstantes Niveau aus. Die Lösung Y5 verhält sich, obgleich sie ein intensiveres Schäumungspotential aufweist, ähnlich. Der Schaum steigt im ersten Drittel des Versuchs auf ein Maximum an, um dann auf einem etwas niedrigeren gleichbleibenden Pegel zu verharren. Bei höherer Gasgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> (b) ist das Schaumentwicklungsverhalten der Lösungen ebenfalls nahezu unterschiedslos. Die Lösung X5 (2,7 M MDEA + 03 Gew.-% PZ) bildet demgegenüber zwei Stufen an Schaumniveaus aus. Zunächst steigt das Schaumlevel bis 50 s Versuchszeit, bleibt konstant und steigt ab 100 s erneut an.



**Abb. 77:** Schaumentwicklung ausgewählter 2,7 M MDEA-Lösungen für 21 °C bei **a)** niedriger CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min) und **b)** hoher CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (12 dm<sup>3</sup>/min).



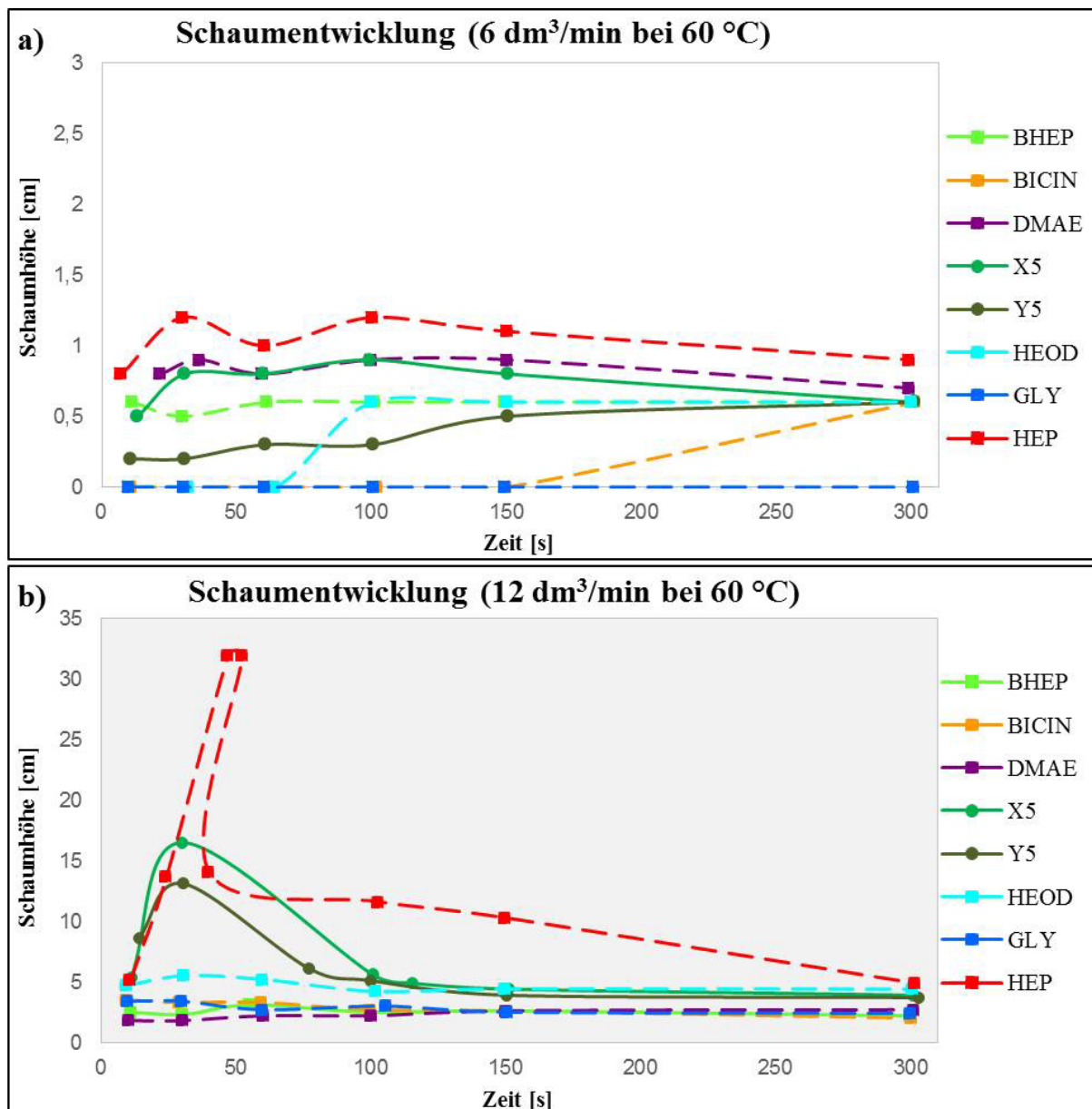
Die Abbildung 78 stellt das Pendant zur vorherigen Abbildung 77 für eine Temperatur von 40 °C dar. Bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten zeigen sich für sämtliche Lösungen die gleichen Entwicklungsphasen wie bei 21 °C. Bei hoher Gasgeschwindigkeit ist die Lösung Y5 in ihrer Entwicklung des Schaumes vergleichbar mit der X5-Lösung der niedrigen CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit. Ab 100 s Messzeit wird die Schaumhöhe erneut signifikant erhöht.



**Abb. 78:** Schaumentwicklung ausgewählter 2,7 M MDEA-Lösungen für 40 °C bei **a)** niedriger CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min) und **b)** hoher CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (12 dm<sup>3</sup>/min).

Bei 60 °C sind deutlichere Unterschiede erkennbar (Abbildung 79). Unter Einflussnahme langsamer CO<sub>2</sub>-Begasung bilden HEOD (ersten 60 s) und BICIN (ersten 150 s) zwar Schäume aus, jedoch nicht unmittelbar einhergehend mit dem Start der CO<sub>2</sub>-Zufuhr. HEP durchläuft

hingegen, wie BHEP, DMAE und X5 Maximum und Minimum. Die Lösung Y5 steigt stetig an. Nach 300 s sind die Schaumniveaus allesamt ähnlich. GLY ist bei diesen Bedingungen nicht als schaum erhöhender Störstoff anzusehen. Bezugnehmend auf die höhere Begasungsgeschwindigkeit (b) ist das Verhalten der Schaumentwicklung der Lösungen BHEP, BICIN, DMAE, HEOD und GLY identisch zu dem bei 21 und 40 °C. Die Lösungen X5, Y5 (jeweils bei 30 s) und HEP (nach 50 s) durchlaufen im Gegensatz dazu ein stoffcharakteristisches Maximum, welches stark von dem Schaumniveau abweicht, welches die Lösungen nach 300 s Messzeit generieren.



**Abb. 79:** Schaumentwicklung ausgewählter 2,7 M MDEA-Lösungen für 60 °C bei **a)** niedriger CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (06 dm<sup>3</sup>/min) und **b)** hoher CO<sub>2</sub>-Einströmgeschwindigkeit (12 dm<sup>3</sup>/min).

#### 4.4 Schäumungsverhalten im Technikumsmaßstab

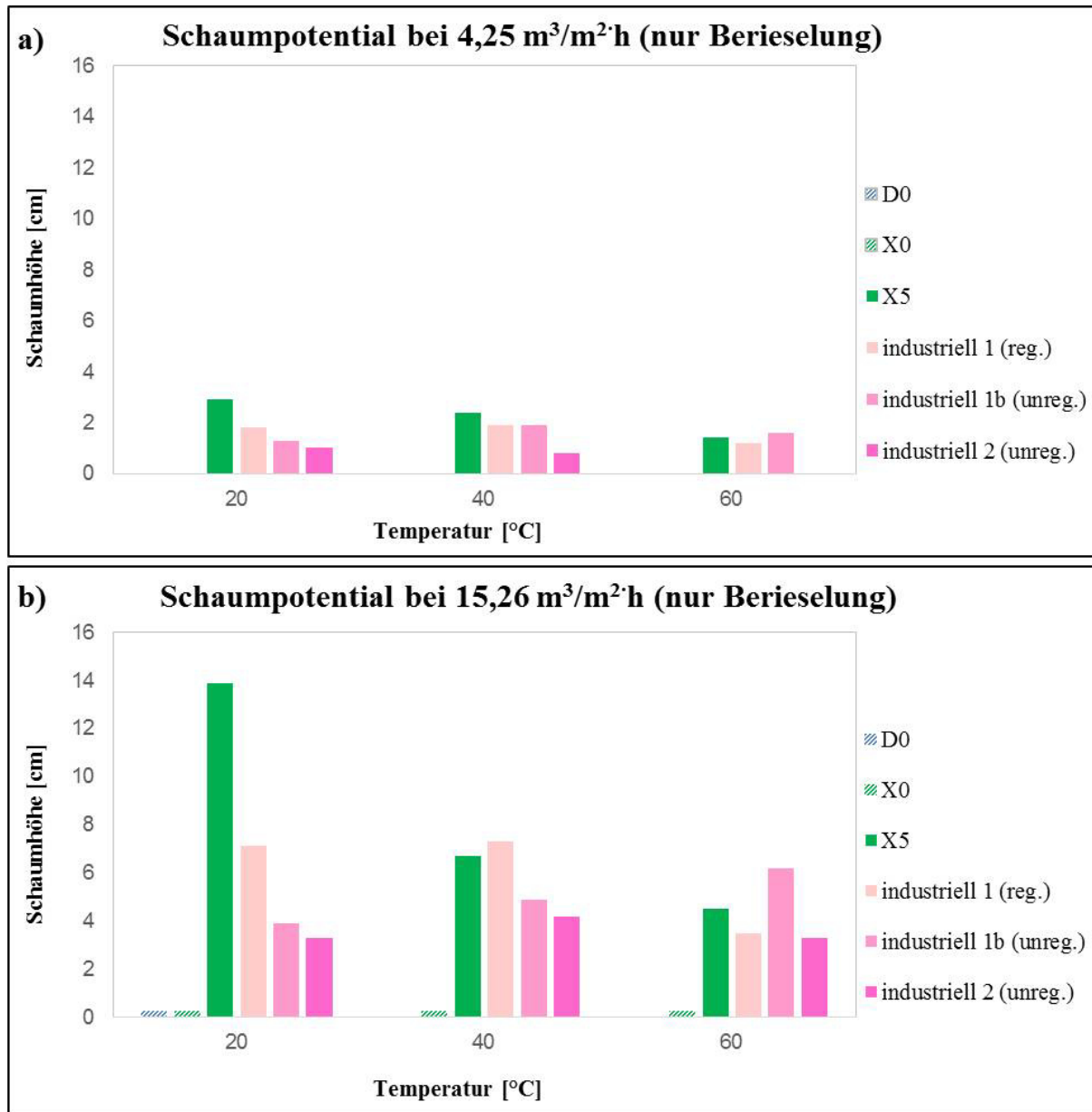
Zum Abschluss der Versuchsreihen zum Schaumpotential und -stabilität von wässrigen Alkanolaminlösungen, wurde in einer Technikumsapparatur (s. Abb. 44) erneut das Schäumungsverhalten frischer, wässriger Aminlösungen bestimmt. Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands bei der Herstellung selbstgealterter Proben in Edelstahllautoklaven und des großen benötigten Volumens für den Betrieb der Technikumsapparatur, wurde zum Vergleich mit zwei frischen Proben D0 (2,7 M MDEA ohne Aktivator) und X0 (2,7 M MDEA + 03 Gew.-% PZ), eine selbstgealterte Lösung X5 und weitere ausgewählte Industrieproben, stellvertretend für gealterte Proben, vermessen.

##### 4.4.1 Einfluss der Berieselung auf Schäumungspotential und Schaumstabilität

Die Abbildung 80 zeigt den Einfluss der Berieselung auf das Schaumpotential zweier frischer und einer selbstgealterter MDEA-Lösung, sowie dreier Proben aus der industriellen Biogasaufbereitung in Abhängigkeit von der Temperatur. Korrespondierend mit den Ergebnissen aus den Einzeltropfversuchen (Abschnitt 4.1) und den Schäumungsversuchen im Labormaßstab (Abschnitt 4.3.1), wurde auch beim Scale-up auf Technikumsgröße keinerlei signifikante Schaumbildung bei frischen Lösungen beobachtet. Lediglich Oberflächenschäume bis einige Millimeter Schaumhöhe waren bei erhöhter Berieselungsdichte von  $15,26 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$  protokollierbar. Daher werden nachfolgend ausschließlich die gealterten Lösungen diskutiert.

Um zunächst ausschließlich den Effekt der Berieselungsdichte auf die Schaumentstehung beurteilen zu können, wurde die Testlösung in der Anlage, ohne  $\text{CO}_2$ -Begasung zirkuliert. Die selbstgealterte Probe (X5, grün) weist unabhängig von der Berieselungsdichte ein mit steigender Temperatur sinkendes Schaumpotential auf. Das maximale Schaumpotential liegt bei ca. 14 cm Schaumhöhe (hohe Berieselungsdichte,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Diese Regel kann nicht generell auf die industriellen Versuchslösungen übertragen werden. Während sich die Waschlösungen „industriell 1 (reg.)“ und „industriell 1b (unreg.)“, welche beide selbiger BGAA entstammen, bei niedriger Berieselungsdichte annähernd identisch verhalten, übersteigt bei höherer Berieselungsdichte das Schaumpotential der regenerierten Waschlösung das der mit  $\text{CO}_2$  beladenen, nicht regenerierten. Bei höherer Berieselungsdichte steigt das Schaumpotential der nicht regenerierten Probe „industriell 1b“ mit zunehmender Temperatur an. Dieser Effekt könnte auf ein vermehrtes Desorbieren des  $\text{CO}_2$  aus der Waschlösung zurückzuführen sein. Im Vergleich der industriellen Produkte zeigt die zweite nicht regenerierte Aminwaschlösung aus einer separaten BGAA bei sämtlichen Messungen das niedrigste Schaumpotential. Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit haben die Abweichungen im Schaumpotential die-

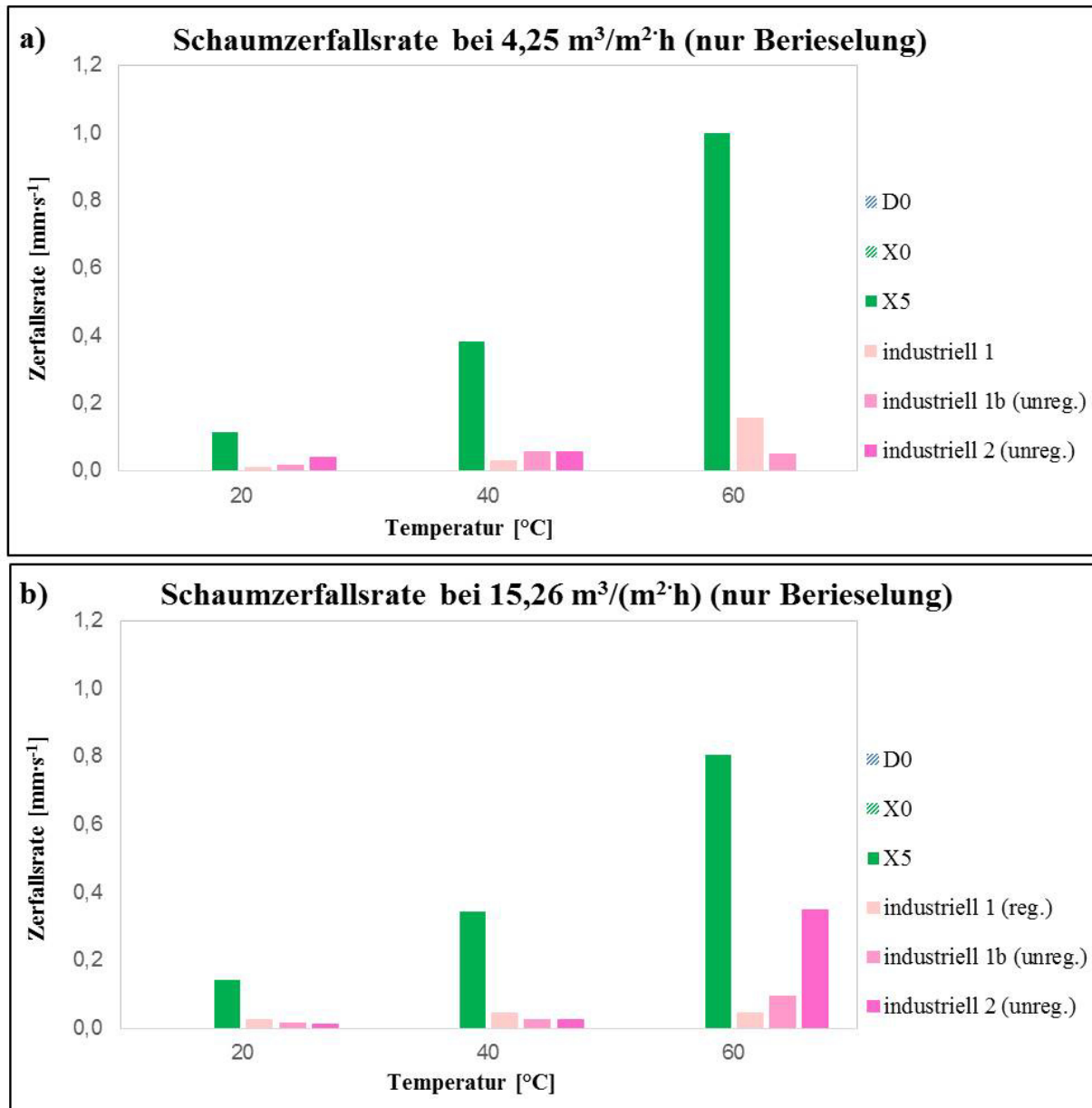
ser zwei nicht regenerierten Lösungen ihren Ursprung in den nicht einheitlich fortgeschrittenen Alterungsstadien.



**Abb. 80:** Einfluss der Berieselungsdichte auf das Schaumpotential ausgewählter Lösungen bei 20, 40 und 60 °C; **a)**  $B = 4,25 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , **b)**  $B = 15,26 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ .

Die in Abbildung 81 angeführte Schaumstabilität der generierten und in Abbildung 80 dargestellten Schaumpotentiale, zeigt eine mit zunehmender Temperatur abnehmende Schaumstabilität für die im Labor der Degradation unterzogenen Lösung X5. Diese Lösung weist bei höherer Berieselungsdichte und 20 °C das Schaumpotential auf und eine sehr niedrige Schaumzerfallsrate bzw. eine hohe Schaumstabilität. Die Muster aus dem industriellen Anla-

genbetrieb besitzen ohne Ausnahme ein niedrigeres Schaumpotential, einhergehend mit einer erhöhten Schaumstabilität.



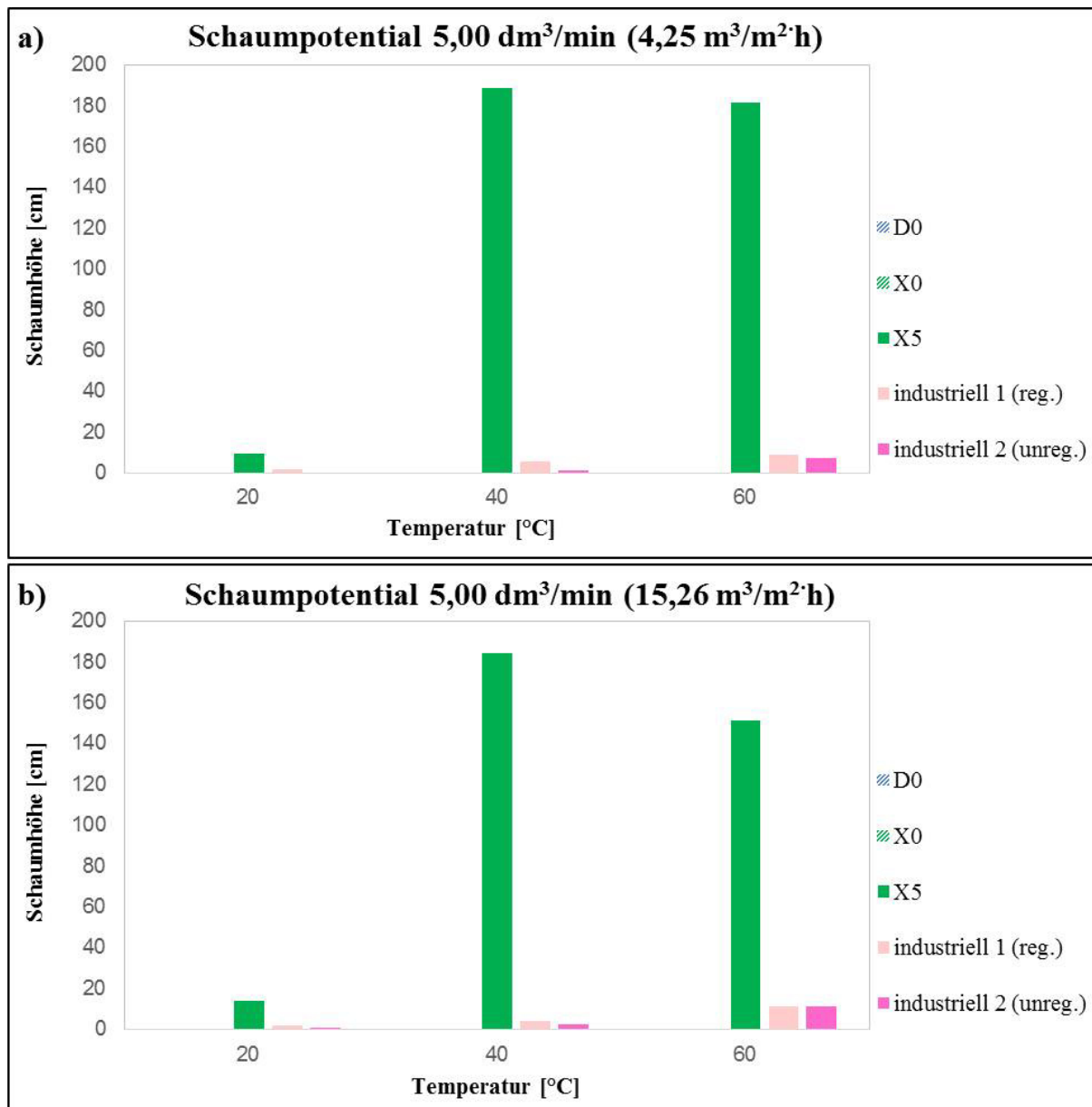
**Abb. 81:** Einfluss der Berieselungsdichte auf die Schaumstabilität ausgewählter Lösungen bei 20, 40 und 60 °C; **a)**  $B = 4,25 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , **b)**  $B = 15,26 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ .

#### 4.4.2 Einfluss der CO<sub>2</sub>-Begasung auf Schäumungspotential und Schaumstabilität

In Abbildung 82 ist das temperaturabhängige Schaumpotential verschiedener wässriger Alkanolaminlösungen unter dem Einfluss von Berieselungsdichte (vgl. Abb. 80) und CO<sub>2</sub>-Begasung von 5 dm<sup>3</sup>/min dargestellt. Die Probe „industriell 1b“ war für weitere Messungen, der geringen erhaltenen Menge geschuldet, nicht verfügbar. Dennoch konnte im weiteren Ver-

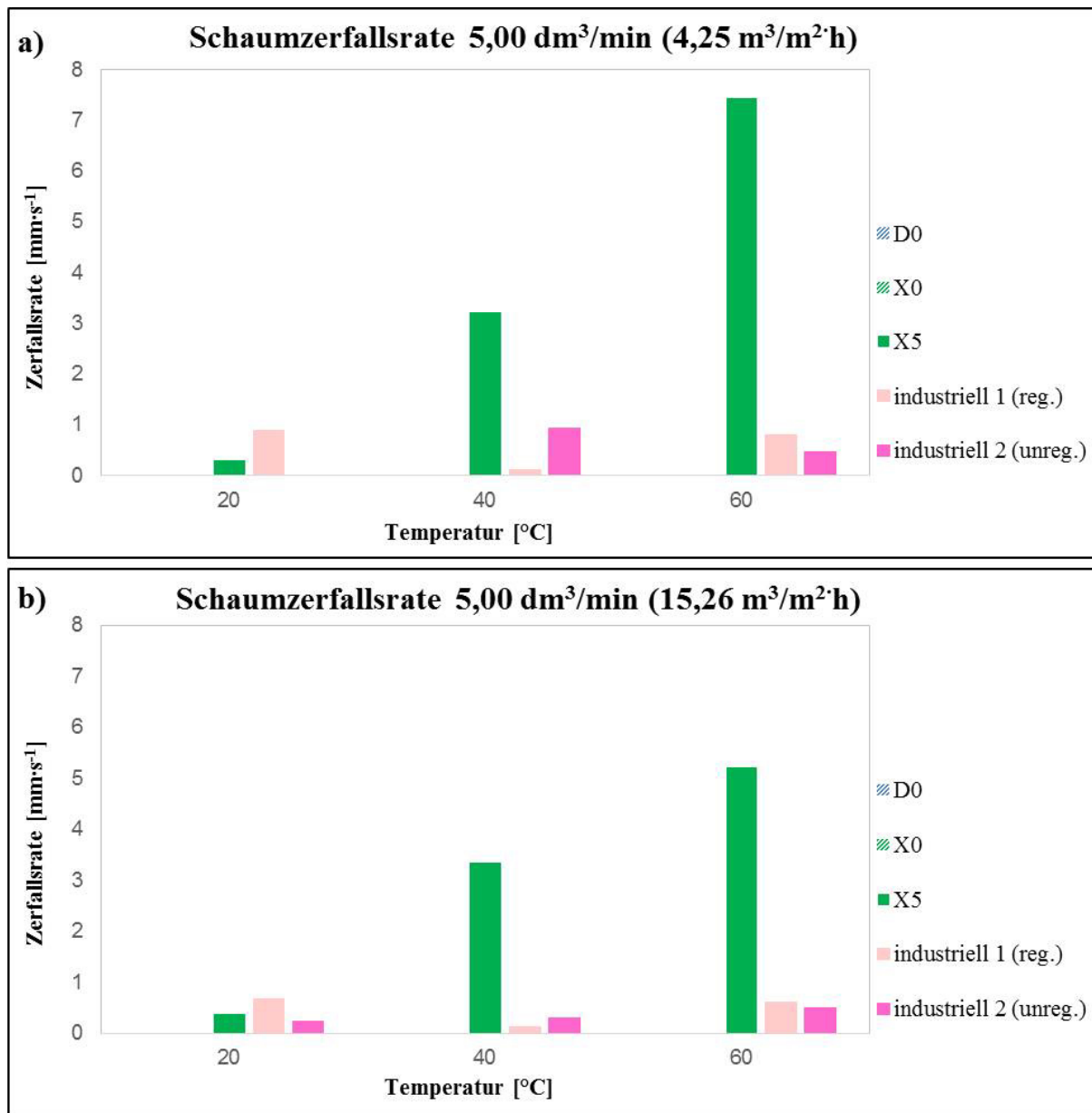
lauf eine Gegenüberstellung zwischen un- und regeneriertem Exemplar vorgenommen werden.

Die selbstgealterte Probe X5 weist unter dem parallelen Einfluss der CO<sub>2</sub>-Begasung ein signifikant erhöhtes Schaumpotential im Vergleich mit dem isolierten Einfluss der Berieselungsdichte auf. Exemplarisch sei bei einer Berieselungsdichte von 15,26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h und einer Temperatur von 40 °C die Schaumhöhe von 6,7 cm (ausschließlich Berieselung) und 184,0 cm (Berieselung, inkl. 5 dm<sup>3</sup>/min CO<sub>2</sub>-Begasung) angeführt. Das Schaumpotential der selbstgealterten Lösung bildet bei 40 °C sein Maximum aus (vgl. Abb. 80, bei 60 °C). Obwohl ebenfalls gealtert, lagen die protokollierten Schaumhöhen der industriellen Versuchsproben (T = 40 °C, B = 15,26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h: industriell 1 bei 4,2 cm / industriell 2 bei 2,1 cm) weit unterhalb derer der selbstgealterten Probe. Da die Autoklavenalterung im Labor bei 180 °C als Schnellalterungstest durchgeführt wurde, können Diskrepanzen zur zwar längeren, aber bei niedrigeren Temperaturen von typischerweise 140 bis 150 °C stattfindenden industriellen Alterung, sowohl in der Breite der Alterungsproduktpalette, als auch in den erhaltenen Alterungsprodukten an sich auftreten. Auch ein oder mehrere potentielle Zudosierungen von Entschäumer im industriellen Anlagenbetrieb mögen an dieser Stelle eine Erklärung für die drastischen Unterschiede bzgl. des Schaumbildungsvermögens bieten. Für die industriellen Proben gilt hier die Regel, dass mit zunehmender Temperatur das Schaumpotential steigt. Die absoluten Schaumhöhen sind aber gering.



**Abb. 82:** Einfluss einer CO<sub>2</sub>-Begasung von 5 dm<sup>3</sup>/min auf das Schaumpotential in Technikumsapparatur zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; **a)** B = 4,25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, **b)** B = 15,26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h.

Die Schaumzerfallsraten für die in Abbildung 82 angeführten Schaumhöhen, sind in Abbildung 83 dargestellt. Die Beobachtungen korrespondieren weitestgehend mit denen mit ausschließlicher Berieselung der Testlösungen (vgl. Abb. 81). Mit zunehmender Temperatur nimmt bei X5 die Stabilität des Schaumes ab. Unter dem Einfluss der CO<sub>2</sub>-Begasung steigt die Schaumzerfallsrate auffallend an, was gleichbedeutend mit einer niedrigeren Schaumstabilität ist. Dies dürfte ursächlich auf die insgesamt höhere Schaumbildung unter CO<sub>2</sub>-Begasung zurückzuführen sein. Die regenerierte Industrieprobe, „industriell 1“, bildet die stabilsten Schäume bei 40 °C, besitzt jedoch dabei generell ein niedriges Schäumungspotential.



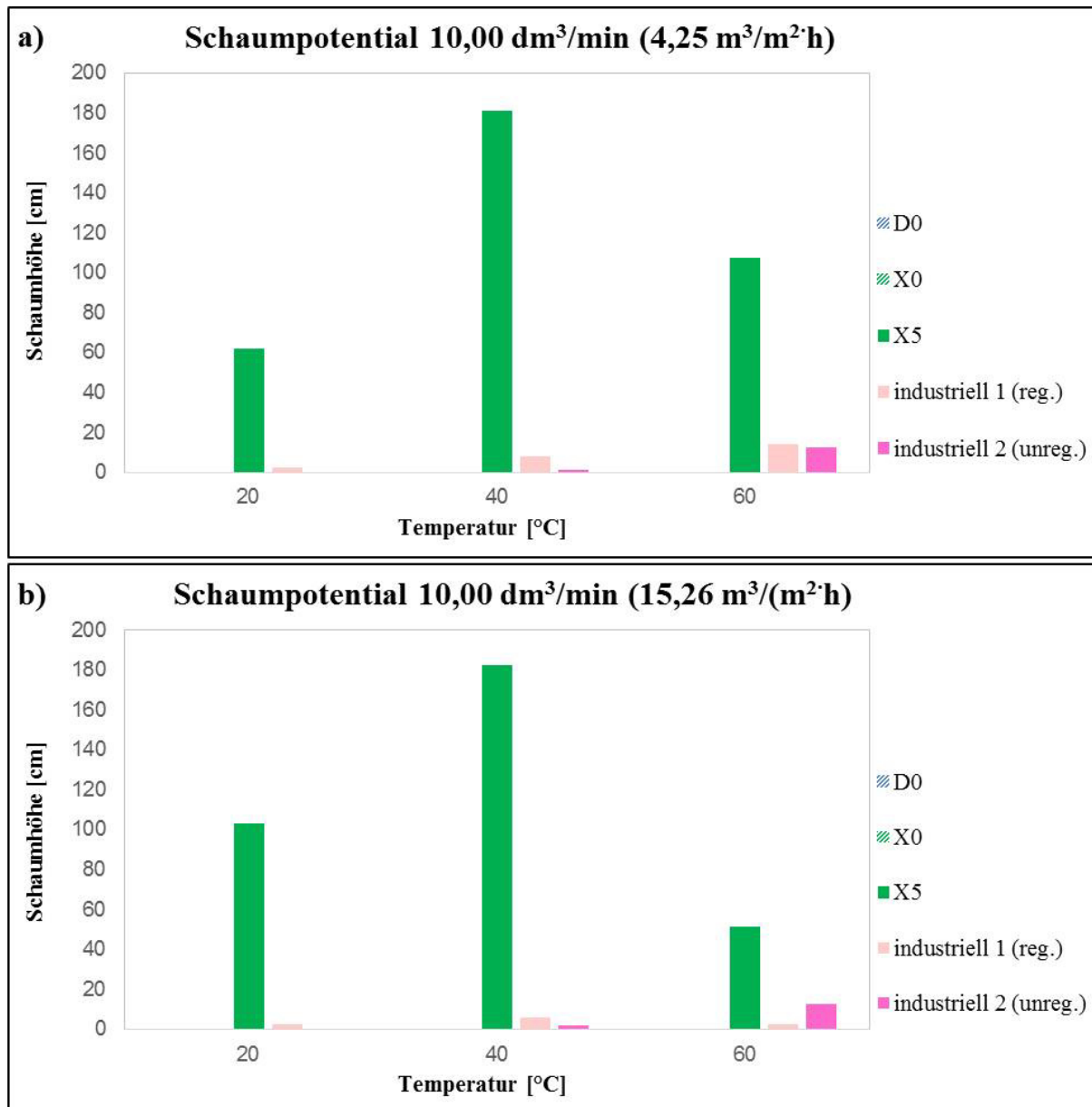
**Abb. 83:** Einfluss einer CO<sub>2</sub>-Begasung von 5 dm<sup>3</sup>/min auf die Schaumstabilität in Technikumsapparatur zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; a) B = 4,25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, b) B = 15,26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h.

In einer weiteren Messreihe sollte der Einfluss höherer CO<sub>2</sub>-Begasung von 10 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h auf das Schaumpotential bei zeitgleicher Zirkulation der Aminwaschlösung analysiert werden (Abbildung 84). Wie bei vorangegangener Messreihe (vgl. Abb. 82) bildet die selbstgealterte Waschlösung ihr maximales Schaumpotential bei 40 °C aus. Darüber hinaus, ebenfalls analog zu vorherigen Untersuchungen, zeigt diese Lösung X5 ein signifikant erhöhtes Schaumpotential im Verhältnis zu den zur Verfügung stehenden industriellen Proben. Die Erklärungsansätze decken sich mit den bereits angeführten. Trotz der Ähnlichkeit im Verhalten der Waschlösungen bei niedriger (5 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h) und hoher (10 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h) CO<sub>2</sub>-Begasung, gibt es charakteristische Unterschiede. Mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Begasungsrate nimmt das Schaumpotential,



unabhängig von der Berieselungsdichte, bei 20 °C merklich zu, während es bei 60 °C stark reduziert wird. Nachfolgend die Schaumhöhen der Waschlösung X5 bei niedriger und hoher CO<sub>2</sub>-Begasung, exemplarisch bei  $B = 15,26 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$  und  $T = 20, 40$  und  $60 \text{ °C}$ :

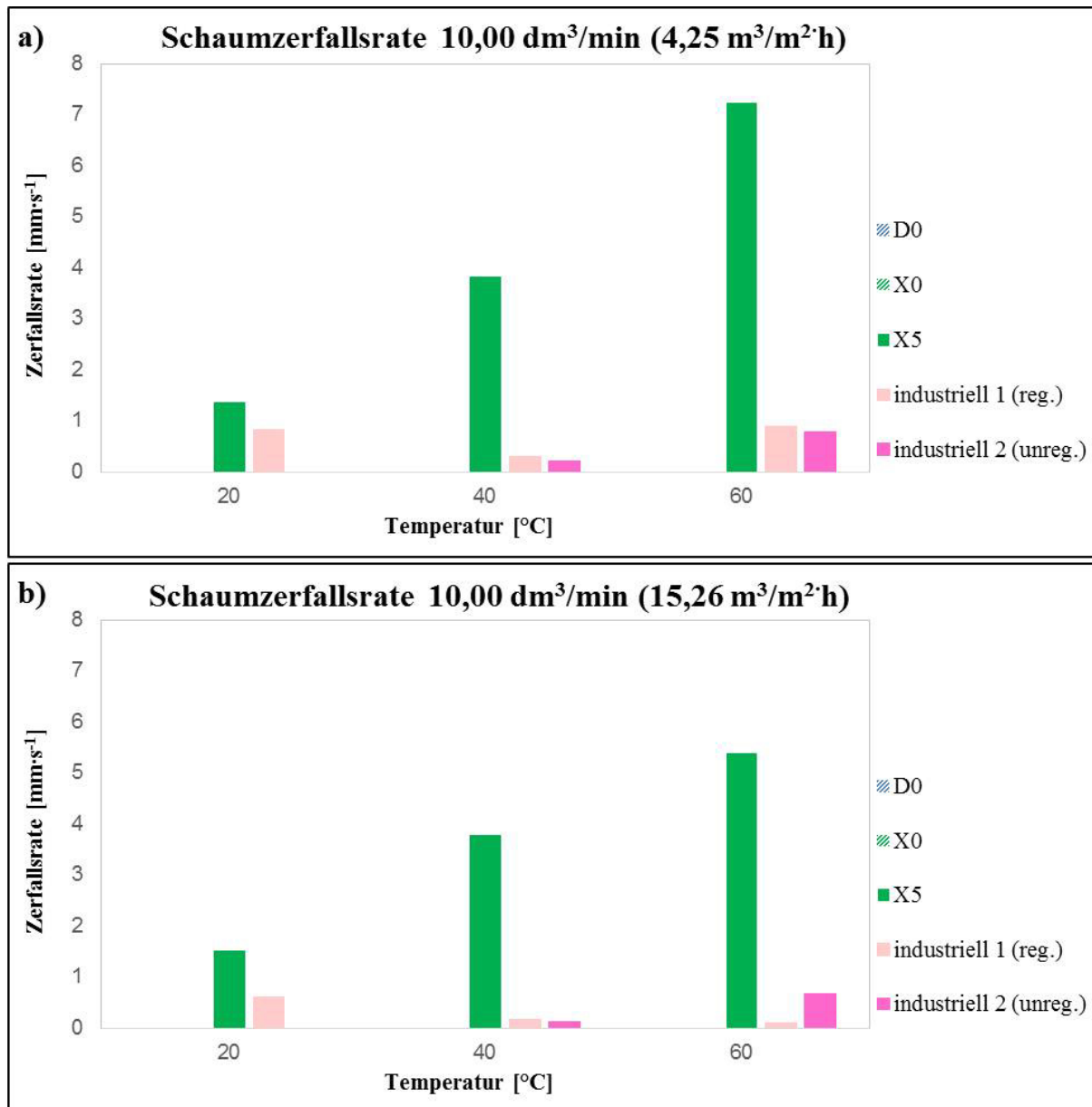
- CO<sub>2</sub> = 5,00 dm<sup>3</sup>/min: 13,6 cm / 184,0 cm / 151,2 cm,
- CO<sub>2</sub> = 10,00 dm<sup>3</sup>/min: 102,9 cm / 182,1 cm / 51,1 cm.



**Abb. 84:** Einfluss einer CO<sub>2</sub>-Begasung von 10 dm<sup>3</sup>/min auf das Schaumpotential in Technikumsapparat zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; a)  $B = 4,25 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , b)  $B = 15,26 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ .

Die Abbildung 85 beschreibt den zeitlichen Schaumzerfall bei, bezogen auf die Versuche im Technikumsmaßstab, maximalen äußeren Einflüssen. Im Einklang mit den näherungsweise identischen Ergebnissen der Schaumpotential-Messungen der Abbildung 82 und 84 (Unter-

schied: niedrige und hohe CO<sub>2</sub>-Begasungsrate), korrelieren die Beobachtungen der Schaumzerfallsraten bei hoher CO<sub>2</sub>-Begasungsrate, ebenfalls mit denen der niedrigen Gasrate (vgl. Abb. 83). Die generierten Schäume der Lösung X5 bei 20 °C sind instabiler bei erhöhter CO<sub>2</sub>-Begasung, was die Konsequenz aus dem bereits beschriebenen erhöhten Schaumpotential bei gleichen Bedingungen ist.



**Abb. 85:** Einfluss einer CO<sub>2</sub>-Begasung von 10 dm<sup>3</sup>/min auf die Schaumstabilität in Technikumsapparatur zirkulierter MDEA-Lösungen bei 20, 40 und 60 °C ; **a)** B = 4,25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, **b)** B = 15,26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h.

#### 4.5 Weitere Eigenschaften der Aminlösungen

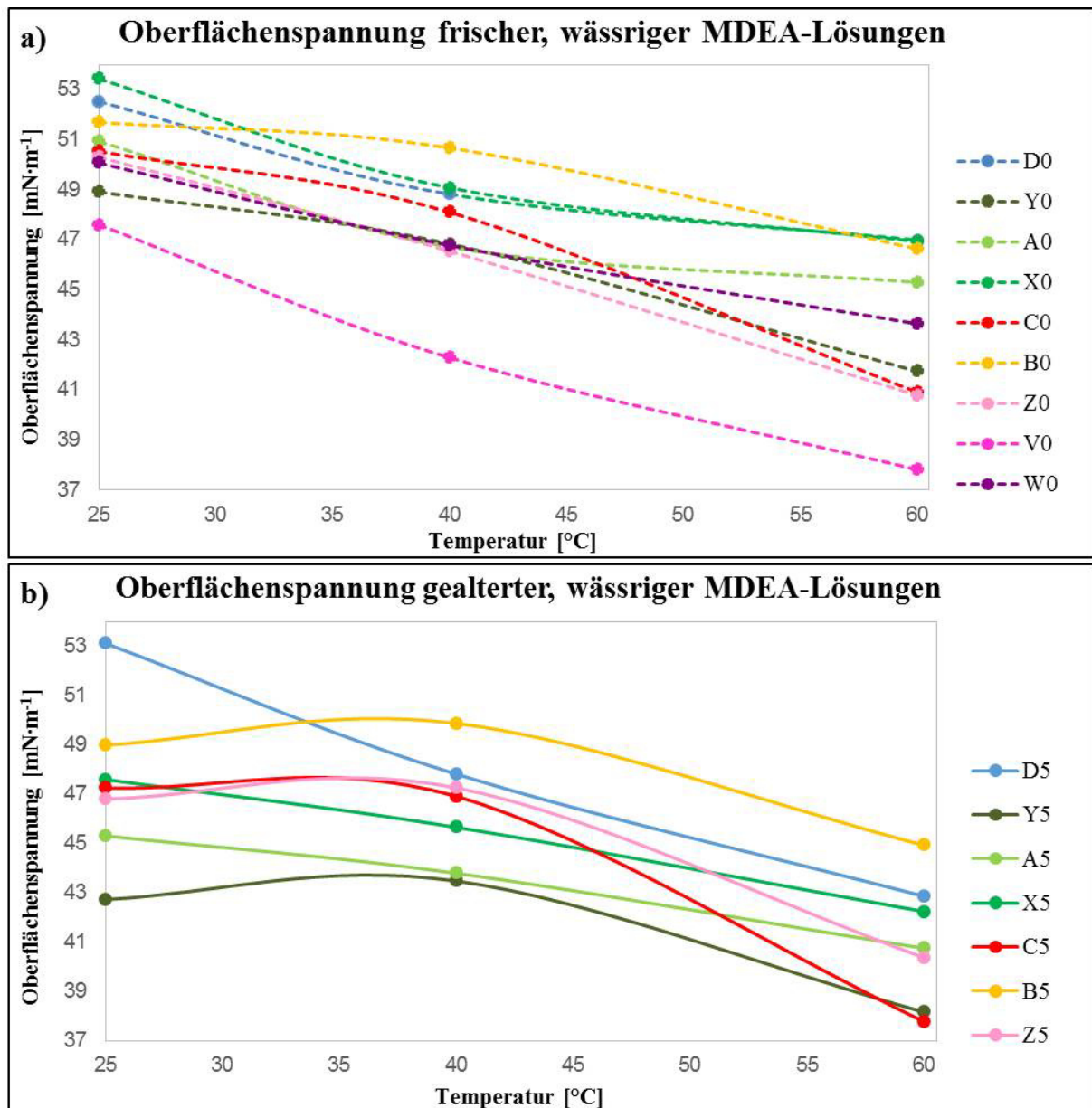
Damit ein umfassender Blick auf die Zusammenhänge zwischen physikalischer und chemischer Prozesse innerhalb der frischen und gealterten Amingemische gewährleistet werden

konnte, wurden in separaten Versuchsaufbauten die Oberflächenspannung, die dynamische Viskosität experimentell bestimmt.

#### 4.5.1 Oberflächenspannung frischer und gealterter Alkanolaminlösungen

Im Rahmen der Bestimmung physikalischer Eigenschaften der Aminlösungen, sollten in dieser Arbeit zunächst die Oberflächenspannungen frischer (Abb. 86 a, gestrichelte Linien) und gealterter (Abb. 86 b, durchgezogene Linien) wässriger Alkanolaminlösungen als Funktion der Temperatur bestimmt werden.

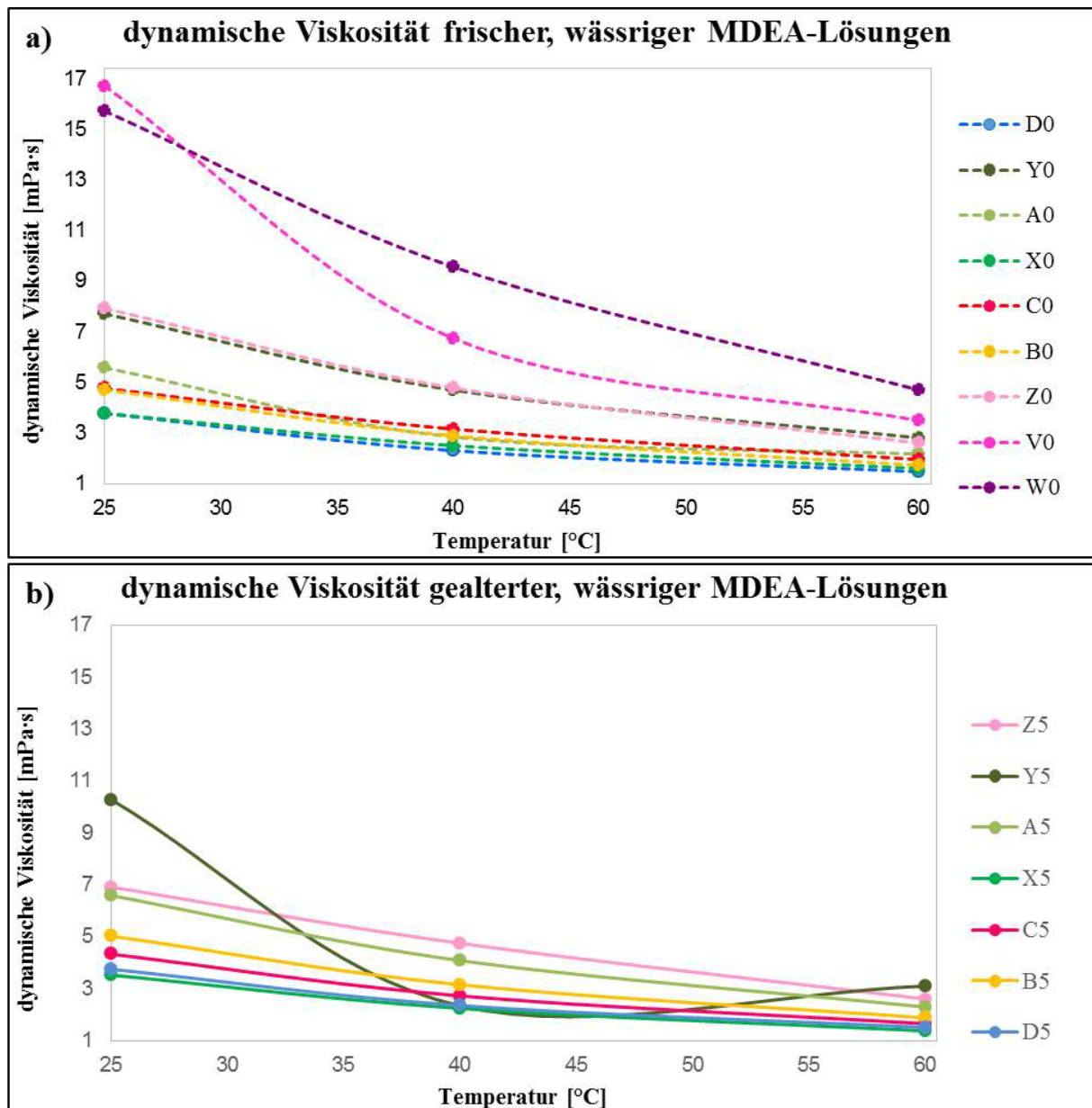
Aus Abbildung 86 geht hervor, dass die Oberflächenspannung ausnahmslos jeder vermessener Probe mit steigender Temperatur sinkt. Eine steigende MDEA-Konzentration von 2,7 M MDEA (Probe D0) auf 4,0 M MDEA (Probe Z0) senkt die Oberflächenspannung frischer Lösungen um 4,2 % (25 °C), 4,7 % (40 °C) und 13,2 % (60 °C). Für die korrespondierenden gealterten Lösungen (D5/Z5) ist für 25 °C (11,9 %) und 60 °C (5,6 %) der gleiche Trend erkennbar. Bei 40 °C werden annähernd identische Oberflächenspannungen von  $47,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (D5) und  $47,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Z5) gemessen. Des Weiteren bilden die Lösungen Y5, B5 und Z5 bei 40 °C ein Maximum in der Oberflächenspannung aus. Im Vergleich der drei PZ-aktivierten 2,7-molaren, wässrigen MDEA-Lösungen, steigt die Oberflächenspannung bei frischen und gealterten Proben in folgender Reihenfolge: X0/X5 (03 Gew.-% PZ) → A0/A5 (20 Gew.-% PZ) → Y0/Y5 (40 Gew.-% PZ). Aus einem quantitativen Anstieg der PZ-Gesamtmenge resultiert demnach im untersuchten Temperaturbereich eine reduzierte Oberflächenspannung. Die Aktivatoren in 20 Gew.-% Konzentration (A0/A5 // B0/B5 // C0/C5) vergleichend, kann für die den realen Anlagenbetrieb am nächsten kommende Temperatur von 40 °C nachfolgende Reihenfolge mit fallender Oberflächenspannung festgelegt werden: B0/B5 → C0/C5 → A0/A5. Während die Testlösung mit beigemengtem Alternativaktivator AEEA die höchste Oberflächenspannung aufweist, generiert der derzeitige industrielle Benchmark-Aktivator PZ die niedrigste. Der heterozyklische Aktivator MP durchläuft mit steigender Temperatur den höchsten Abfall in der Oberflächenspannung, auf  $40,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (C0) bzw.  $37,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (C5). Die Gesamtheit analysierter Absorptionslösungen betreffend, bilden, mit Ausnahme von Z0/Z5 bei 40 °C, sämtliche gealterte Testmischungen im Vergleich mit ihren frischen Lösungen niedrigere Oberflächenspannungsniveaus bei 25, 40 und 60 °C aus.



**Abb. 86:** Oberflächenspannung frischer und gealterter MDEA-Lösungen als Funktion der Temperatur; **a)** frische MDEA-Lösungen, **b)** gealterte MDEA-Lösungen.

#### 4.5.2 Dynamische Viskosität frischer und gealterter Alkanolaminlösungen

Anschließend an die detaillierte Analyse der Oberflächenspannung, stand die Ermittlung der dynamischen Viskosität im Fokus dieser Abhandlung. Die Abbildung 87 zeigt, in Anlehnung an die Abbildung 86, die dynamische Viskosität als Funktion der Temperatur, wässriger, alkanolaminhaltiger, frischer und gealterter Lösungen.



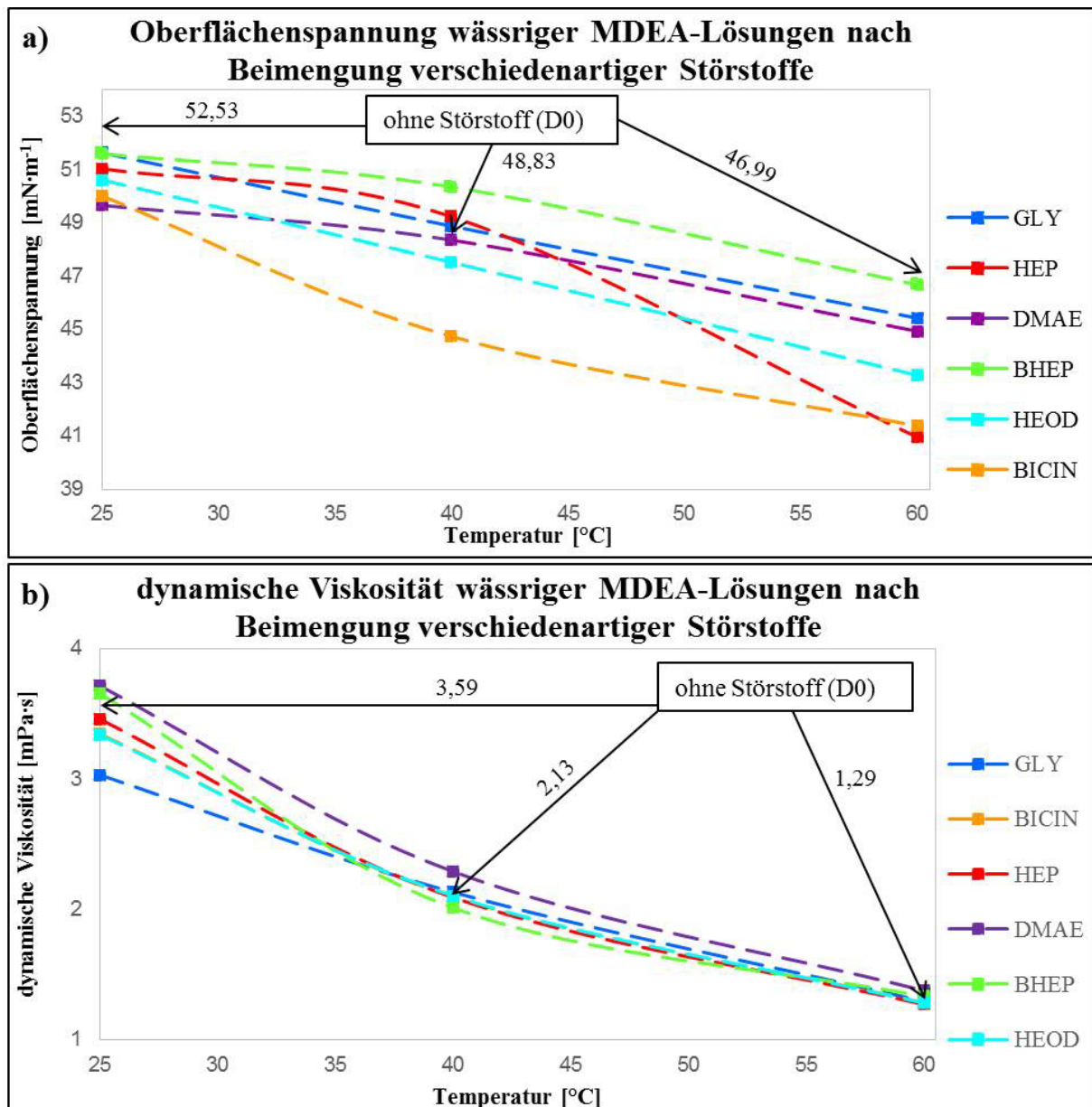
**Abb. 87:** Dynamische Viskosität frischer und gealterter MDEA-Lösungen als Funktion der Temperatur; **a)** frische MDEA-Lösungen, **b)** gealterte MDEA-Lösungen.

Unter Ausschluss der gealterten Probe Y5 mit hohem PZ-Anteil, nimmt die dynamische Viskosität der weiteren analysierten Proben, analog zur Oberflächenspannung, mit steigender Temperatur ab. Als Konsequenz aus der höheren Molarität und des Aktivatorzusatzes, sind die bestimmten dynamischen Viskositäten der Lösungen W0 (4 M MDEA + 40 Gew.-% PZ) und V0 (4 M MDEA + 20 Gew.-% PZ) charakteristisch erhöht. Die Abweichungsdifferenz von sonstigen Messproben wird mit steigender Temperatur verringert. Wie erwartet nimmt die dynamische Viskosität im Vergleich der unterschiedlichen PZ-Mengen mit steigendem prozentualen Anteil an PZ zu: X0/X5  $\rightarrow$  A0/A5  $\rightarrow$  Y0. Die Lösung Y5 verhält sich wider

Erwarten, generiert bei 40 °C ein Minimum der dynamischen Viskosität von 2,35 mPa·s und steigt dann bei einer Versuchstemperatur von 60 °C auf 3,11 mPa·s an. Darüber hinaus ist Y5 die einzige gealterte Lösung die keine lineare Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Temperatur aufweist und mit 10,29 mPa·s bei 25 °C die mit Abstand höchste dynamische Viskosität sämtlicher gealterter Messlösungen verzeichnet. Die signifikant erhöhte PZ-Menge scheint hierbei die Gleichgewichte in der Lösung stärker zu beeinflussen als eine erhöhte MDEA-Konzentration. Der Vergleich der beiden unkonventionellen Aktivatoren AEEA (B0/B5) und MP (C0/C5) zeigt, dass die frischen MP-aktivierten MDEA-Lösungen bei 25, 40 und 60 °C eine höhere dynamische Viskosität aufweisen, einhergehend mit einer niedrigeren Oberflächenspannung (vgl. Abb. 86). Ein exakt entgegengesetzter Effekt ist bei den ergänzenden Degradationsproben zu beobachten. Obwohl die Oberflächenspannung der MP-aktivierten Testlösungen, ebenso wie bei den frischen Proben, unterhalb derer AEEA-aktivierter Lösungen liegt, weisen die MP-Proben eine im Vergleich zu AEEA niedrigere dynamische Viskosität auf. Dies könnte auf unterschiedliche Alterungsprozesse und demzufolge andersartige Alterungsprodukte zurückzuführen sein. Die gealterten PZ-Proben A5, mit identischer Aktivatorkonzentration, zeigen die höchsten Viskositäten verglichen mit B5 und C5.

#### 4.5.3 Einflussnahme ausgewählter Störstoffe auf physikalisches Verhalten der Lösung

Zur optimaleren Beurteilung der Einflussnahme ausgewählter, bei der Autoklavenalterung erhaltener Degradationsprodukte (vgl. Abb. 62-67, Abschn. 4.2.4), auf die Oberflächenspannung und die dynamische Viskosität, wurden einzelnen frischen MDEA-Lösungen (D0) gezielt je eines der sechs Alterungsprodukte in einer Konzentration von 0,50 Gew.-% (5.000 ppm) bezogen auf den MDEA-Anteil zugesetzt. Die Abbildung 88, stellt die temperaturabhängigen Entwicklungen dieser beiden physikalischen Parameter dar. Zur Vereinfachung der Einordnung der Einflussnahme der Alterungsprodukte sind die Daten für die frische 2,7-molare MDEA-Lösung D0 ohne Störstoffzugabe als Zahlenwerte anhand von Pfeilen in die Abbildung 88 integriert worden.



**Abb. 88:** Einfluss der Beimengung verschiedenartiger Störstoffe auf die Oberflächenspannung **a)** und dynamische Viskosität **b)** frischer und gealterter MDEA-Lösungen als Funktion der Temperatur.

Aus Abbildung 88 geht hervor, dass aus einem Anstieg der Temperatur eine Minderung der Oberflächenspannung (a) und der dynamischen Viskosität (b) resultiert. Von 25 bis 60 °C wird die Oberflächenspannung um 9,5 % (BHEP) bis maximal 19,8 % (HEP) verringert. Im gleichen Temperaturbereich nimmt die dynamische Viskosität um 57,4 % (GLY) bis 63,6 % (BHEP) ab. Die unterschiedlichen Beeinflussungen der Oberflächenspannung dürfte aus den voneinander abweichenden Polaritäten der Störstoffe hergeleitet werden. Während die divergenten Dichten der zugesetzten Degradationsprodukte die dynamische Viskosität beeinflussen. Im Vergleich mit der frischen 2,7 M MDEA-Lösung ohne Zusatz, senkt jeder Störstoff bei 25 und 60 °C die Oberflächenspannung ab (max. 4,2 % bei BICIN bei 25 °C und 13,0 %

bei HEP bei 60 °C im vgl. zu D0). Bei 40 °C zeigt GLY keine Abweichungen zur Lösung D0. HEP, DMEA und BHEP erhöhen die Oberflächenspannung (max. 2,9 % bei BHEP). Unter Einfluss von BICIN (8,5 %) und HEOD (2,7 %) nimmt die Oberflächenspannung ab. Die Oberflächenspannung wird von den Zusätzen im Größenbereich von 0 bis 13,0 % beeinflusst.

Im Vergleich mit der frischen 2,7 M MDEA-Lösung ohne Zusatz, erhöhen DMAE (3,2 %) und BHEP (1,6 %) die dynamische Viskosität minimal. Alle weiteren Zusatzstoffe haben eine Abnahme der Viskosität von maximal 15,6 % (GLY) zur Folge. Bei 40 °C erhöht einzig DMAE die Viskosität um 7 %, während der Zusatz von GLY wie bei der Oberflächenspannung keine Veränderungen zeigt im Vergleich zur MDEA-Lösung ohne Störstoffzugabe. HEOD, BICIN, HEP und BHEP senken die Viskosität im Maximum um 5,6 %. Die Beeinflussung der dynamischen Viskosität einer frischen nicht aktivierten 2,7 M MDEA-Lösung schwankt durch die Zugabe der hier ausgewählten Alterungsprodukte im Bereich von 0 bis 15,6 %.

E. Alhseinat et al. [63] [64] beobachteten in ihren Untersuchungen eine generelle Zunahme von Oberflächenspannung und Viskosität nach Zugabe von unterschiedlichen Alterungsprodukten, was als grundsätzliche Annahme im Widerspruch zu den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen steht.

#### 4.5.4 Oberflächenspannung und dynamische Viskosität industriell, gealterter Lösungen

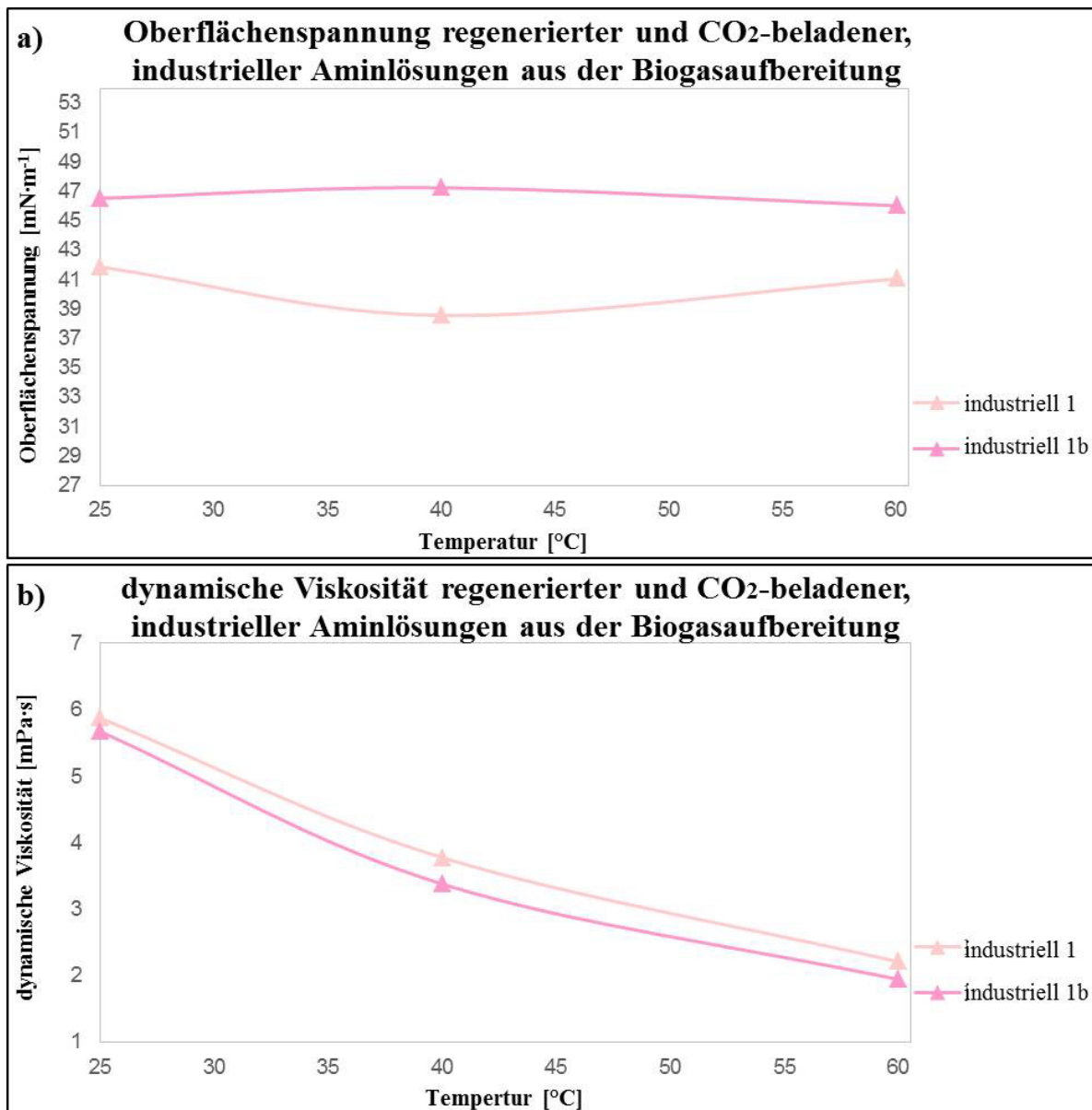
Abschließend wurden in Messreihen zur Bestimmung von physikalischen Parametern, Vergleichsmessungen zwischen regenerierter (industriell 1) und nicht regenerierter (industriell 1b) Biogasaufbereitungsprobe vorgenommen. Die Ergebnisse sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 89 angeführt.

Die Oberflächenspannung der regenerierten industriellen Absorptionslösung liegt mit  $41,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei 25 °C (9,9 %),  $38,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei 40 °C (18,2 %) und  $41,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei 60 °C (10,9 %) signifikant unterhalb derer der beladenen Waschlösung. Da beide Testlösungen gleicher Anlage simultan entnommen wurden, darf geschlussfolgert werden, dass die Erhöhung der Oberflächenspannung der nicht regenerierten Lösung aus dem absorbierten  $\text{CO}_2$  resultiert. Beide Kurven zeigen gegenläufige Trends. Während die regenerierte Probe ihr Oberflächenspannungsminimum bei 40 °C ausbildet, weist die beladene Lösung hier ein Maximum auf. Eine Erklärung für die darauffolgende Annäherung der Oberflächenspannungen der Waschlö-



sungen bei 60 °C stellt die bereits einsetzende Desorption des CO<sub>2</sub> und die damit einhergehende geringere Menge an in der Alkanolaminlösung gebundenem CO<sub>2</sub> dar.

Die dynamischen Viskosität der Industrieproben nehmen mit steigender Temperatur annähernd linear ab. Die regenerierte Lösung von 25 auf 60 °C um 62,1 %, die beladene um 65,8 %. Die dynamische Viskosität der nicht regenerierten Industrielösung liegt signifikant oberhalb derer von D5 (gealtert, 2,7 M MDEA + 03 Gew.-% PZ), im Bereich der Lösungen A5 (gealtert, 2,7 M MDEA + 20 Gew.-% PZ) und Z5 (gealtert, 4,0 M MDEA ohne Aktivator) (vgl. Abb. 85 b). Die Industrieprobe dürfte aus diesen Ergebnissen basierend bei einer Molalität von knapp 4,0 M MDEA und einem geringen Anteil von PZ liegen, da in der industriellen Praxis prozentuale Anteile von 20 Gew.-% PZ nicht vorkommen.



**Abb. 89:** Oberflächenspannung **a)** und dynamische Viskosität **b)** einer regenerierten (industriell 1) und einer CO<sub>2</sub>-beladenen (industriell 1b) Probe aus einer BGAA als Funktion der Temperatur.

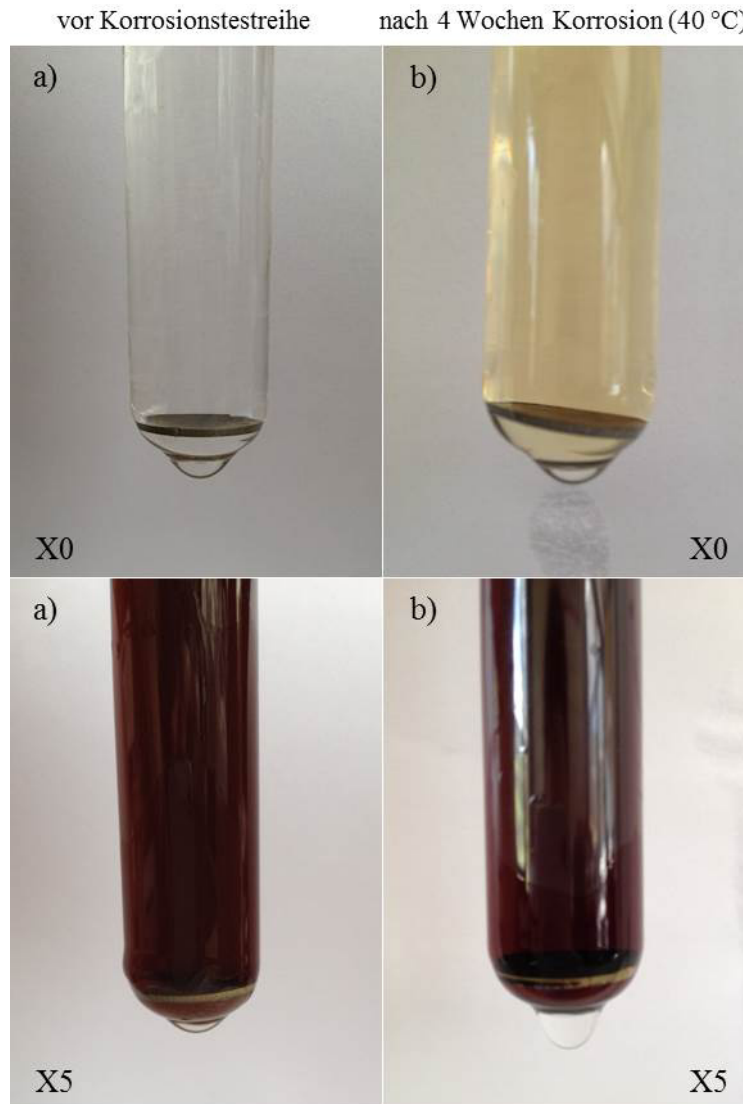
#### 4.6 Korrosion alkanolaminhaltiger, wässriger Lösungen

Abgerundet im Hinblick auf die vergangenen und aktuellen Problematiken auf dem Sektor der Gasaufbereitung standen Korrosionsmessungen von wässrigen, frischen und gealterten Alkanolaminlösungen im Fokus dieser Arbeit. Im Vordergrund stand hierbei die Fragestellung, ob mit der Methode ICP-MS eine präventive Aussage über das Korrosionsverhalten von alkanolaminhaltigen Absorptionslösungen getroffen werden kann. Dabei sollten sowohl die der Korrosion ausgesetzten Edelstahlplättchen auf Veränderungen an ihrer Oberfläche, als auch die korrespondierenden Lösungen nach DIN EN ISO 17294-2 E29 im Labor für Umweltanalytik der EWE AG auf gelöste Metallpartikel untersucht werden.

#### 4.6.1 Visualisierung der vierwöchigen Korrosionsstudie

Die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen zum Thema der Korrosivität frischer und gealterter wässriger Alkanolaminlösungen, sollen nachfolgend exemplarisch anhand der mit 03 Gew.-% PZ aktivierten, 2,7-molaren MDEA-Lösungen (X0/X5) bei 40 °C vorgestellt werden. In diesem Zusammenhang zeigt die Abbildung 90 V4A-Edelstahlplättchen (rostfreier Stahl) in einer frischen 2,7 M MDEA-Lösung mit 03 Gew.-% PZ und in einer gealterten jeweils vor dem Beginn der Korrosionsstudie (a) und nach Ablauf von vier Wochen (b).

Optisch kann waschlösungsspezifisch beobachtet werden, dass die zu Beginn transparente frische MDEA-Lösung eine hellgelbe Färbung erfährt. Auf dem Edelstahlplättchen ist eine schwache bräunliche Schicht nach vierwöchiger Temperatureinwirkung erkennbar. Die gealterte dunkelbraune MDEA-Lösung behält ihre Farbe bei. Am Rand des Edelstahlplättchens ist in der Lösung nach Beendigung des Korrosionstests eine bräunlich-schwarze Einfärbung zu beobachten. Rein optisch betrachtet scheint die gealterte Absorptionslösung aggressiver bzw. mit höherer Korrosivität auf das Edelstahlplättchen einzuwirken. Diese Erkenntnis kann übergreifend auf jede einzelne untersuchte Probe (D0/D5, A0/A5, B0/B5, C0/C5) übertragen werden.

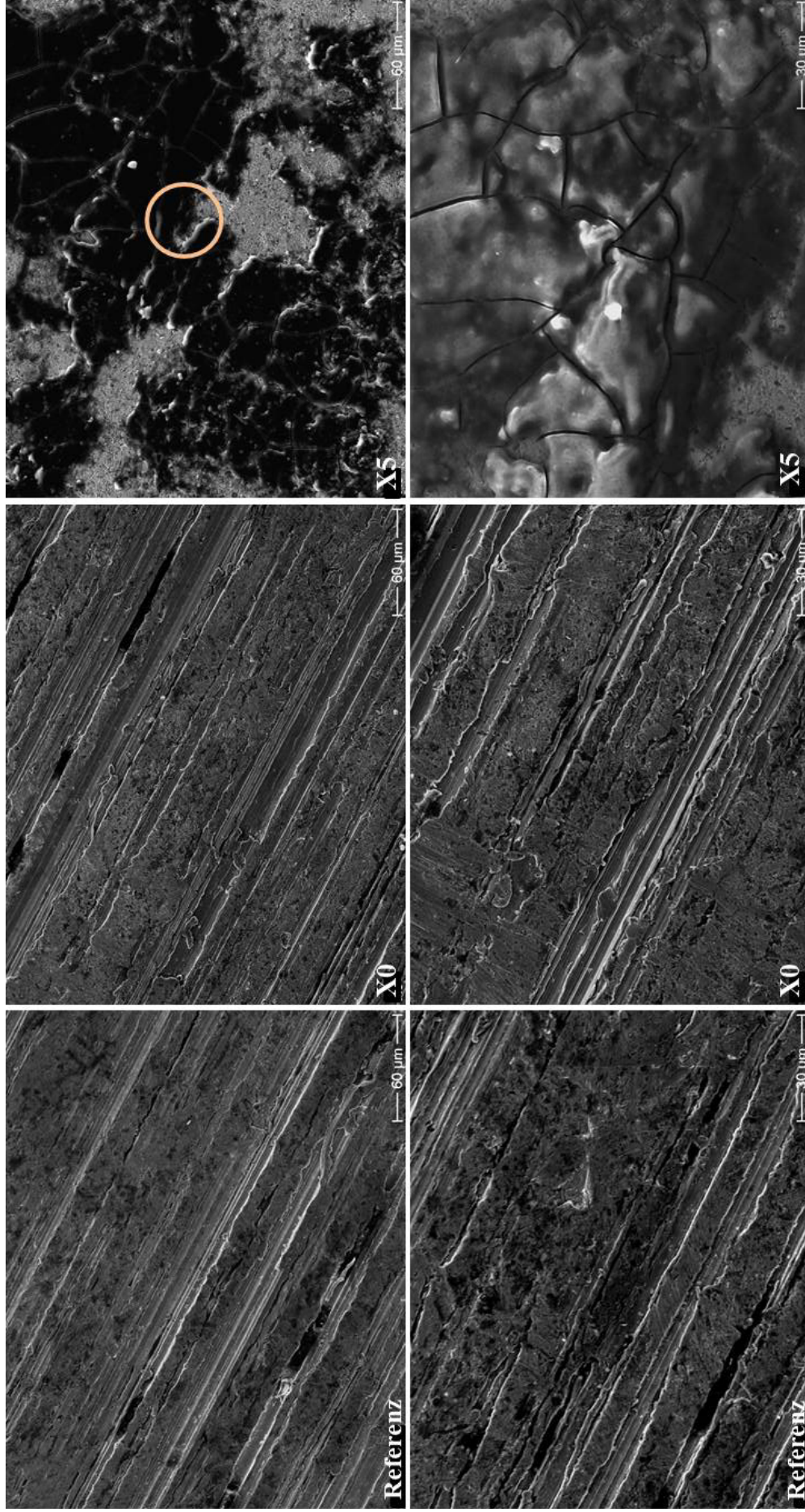


**Abb. 90:** Korrosionstests bei Start **a)** und nach vierwöchiger Temperatureinwirkung von 40 °C **b)** einer frischen 2,7 M MDEA-Lösung + 03 Gew.-% PZ (**X0**) und einer gealterten (**X5**).

#### 4.6.2 Strukturaufklärung der Edelstahlplättchen unter Verwendung von REM und EDX

Nach Beendigung der vierwöchigen Korrosionstests, wurden die Lösungen aus den Reagenzgläsern abfiltriert und die Edelstahlplättchen umgehend in einem Glasgefäß fest verschlossen, um Reaktionen bspw. mit Luftsauerstoff zu vermeiden.

Die nachfolgende Abbildung 91 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der in Abbildung 90 visualisierten Edelstahlplättchen, im Vergleich zu einer Referenz, in welcher das Plättchen in demineralisiertem Wasser bei identischen Bedingungen vier Wochen der Korrosion ausgesetzt wurde. Die obere Bildreihe ist bei 250-facher Vergrößerung, die untere bei 500-facher Vergrößerung aufgenommen worden.

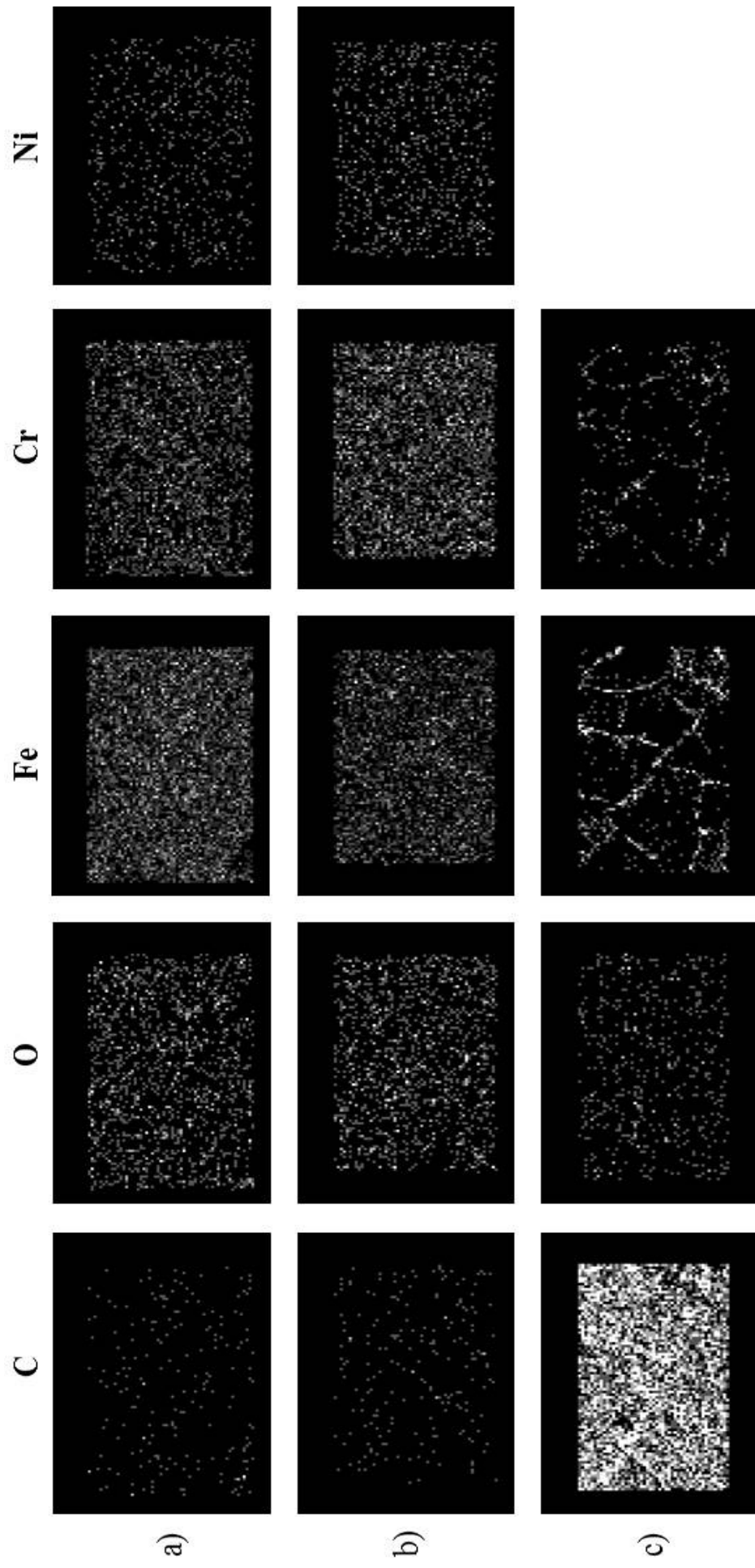


**Abb. 91:** Übersicht REM-Aufnahmen Edelstahlplättchen nach Korrosion in: Referenz-Lösung, 2,7 M frischer, PZ-aktivierter (03 Gew.-%) MDEA-Lösung (X0) und gealterter 2,7 M frischer, PZ-aktivierter (03 Gew.-%) MDEA-Lösung (X5) nach 4 Wochen bei 40 °C in 250-facher (obere Reihe) und 500-facher (untere Reihe) Vergrößerung.

Der mikroskopische Unterschied bei 250- und 500-facher Vergrößerung ist zwischen dem der Referenz-Lösung ausgesetzten Edelstahlplättchen und dem der frischen, PZ-aktivierten MDEA-Lösung ausgesetzten minimal. Einen signifikanten Kontrast dazu bildet die Oberfläche des Edelstahlplättchens, welches vier Wochen in einer gealterten, PZ-aktivierten MDEA-Lösung korrodierte. Bereits bei 250-facher Vergrößerung unverkennbar, ist die Oberfläche des Testobjektes von starken Feststoffablagerungen überwuchert. Der Kreis in der oberen X5-Aufnahme kennzeichnet in etwa den Ort der 500-fachen Vergrößerung. Aus dieser wird ersichtlich, dass der Feststoff von Rillen oder Furchen durchzogen ist und einzelne andersartige Agglomerate als helle Gebilde erkennbar sind.

Um eine detailliertere Strukturaufklärung der Feststoffgebilde an der Oberfläche der X5-Edelstahlplättchen vornehmen zu können, wurden zusätzliche EDX-Bilder aufgenommen. In Abbildung 92 sind die elementaren Zusammensetzungen der Oberflächen, bezogen auf Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Eisen (Fe), Chrom (Cr) und Nickel (Ni), der in Abbildung 91 angeführten Edelstahlplättchen dargestellt. Neben den hier angeführten Elementen wurden weitere Spuren von Molybdän (Mo), Aluminium (Al), Silizium (Si) und Mangan (Mn) in einigen Proben beobachtet (angeführt in Tab. 9), die im weiteren Verlauf jedoch, der Bandbreite geschuldet, keine weitere Berücksichtigung in Betrachtung und Diskussion finden.

Die energiedispersive Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Vermutungen aus den raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen, dass die Oberflächenbeschaffenheit des X0-Edelstahlplättchens annähernd identisch derer des Referenz-Plättchens ist. Das Edelstahlplättchen, welches vier Wochen in der gealterten MDEA-Lösung bei 40 °C verweilte, bildet sowohl ein bezüglich der topologischen Oberflächenbeschaffenheit, als auch die elementare Zusammensetzung der Oberfläche betreffend, andersartiges Konstrukt aus. Aus der Abbildung 92 geht hervor, dass die Kohlenstoff-Konzentration an der Oberfläche des X5-Stahlplättchens signifikant erhöht ist (vgl. auch Tab. 9). Darüber hinaus wird ersichtlich, dass in den Vertiefungen der Kohlenstoffablagerungen (vgl. Abb. 91) die Konzentration an Eisen und Chrom erhöht ist. Im Gegensatz zu dem Referenz- und dem X0-Plättchen konnte bei der X5-Stahlprobe kein Nickel an der Oberfläche detektiert werden.



**Abb. 92:** Übersicht EDX-Aufnahmen von Edelstahlplättchen spezifisch auf C, O, Fe, Cr, Ni nach Korrosion in **a)** Referenz-Lösung, **b)** frischer 2,7 M MDEA-Lösung + 03 Gew.-% PZ (X0), **c)** gealterter, 2,7 M MDEA-Lösung + 03 Gew.-% PZ (X5), bei 500-facher Vergrößerung nach 4 Wochen Versuchsdauer bei 40 °C.

Die Tabelle 9 zeigt die Massenverteilungen an der Oberfläche der in Abbildung 91 und 92 dargestellten Edelstahlplättchen.

**Tab. 9:** Elementspezifische Oberflächenzusammensetzung ausgewählter, vierwöchiger Korrosion unterzogener Edelstahlplättchen nach EDX-Analyse.

Element	Referenz [Gew.-%]	X0 (frisch) [Gew.-%]	X5 (gealtert) [Gew.-%]
C	11,66	9,60	78,29
O	13,85	7,91	13,54
Fe	47,15	55,14	5,95
Cr	12,86	13,86	1,68
Ni	6,66	7,85	-
Al	4,55	3,12	0,54
Si	2,18	1,55	-
Mn	1,09	0,98	-
Mo	-	-	-
<b>Summe</b>	100,0	100,0	100,0

Die Messergebnisse zeigen, dass zumindest an der Oberfläche des Referenzplättchens kein für einen rostfreien Stahl typischer Anteil an Molybdän (ca. 2 %) detektiert werden konnte. Die frische X0-Probe weist auch hier keine markanten Abweichungen von der Referenz auf. Die C- und O-Gehalte sind erniedrigt, während Fe, Cr und Ni in einer geringfügig höheren Konzentration nachgewiesen wurden. Die gealterte X5-Stahlprobe zeigt im Vergleich mit den anderen Proben eine signifikante Divergenz der Messwerte. Hier steigt der Kohlenstoffgehalt von 11,66 % auf 78,29 %, während die Eisen- (47,15 % auf 5,95 %) und Chrom-Gehalte (12,86 % auf 1,68 %) drastisch sinken. Nickel konnte an dem Teil der analysierten Oberfläche nicht nachgewiesen werden. Dieses interessante Ergebnis, welches gleichermaßen bei weiteren gealterten Proben beobachtet werden konnte, zeigt die Wichtigkeit der Verständniserweiterung auf dem Gebiet der Korrosion für die Gasaufbereitung mittels alkalischer Aminwaschlösungen.

#### 4.6.3 Metallpartikelanalyse in der flüssigen Phase

In Tabelle 10 sind die Konzentrationen der ausgewählten Metallpartikel in frischen Proben bei 40 und 60 °C dargestellt. Die Metallpartikel-Gehalte wurden mit der Methode ICP-MS nach DIN EN ISO 17294-2 EN29 bestimmt.



**Tab. 10:** Metallionenkonzentration gemäß DIN EN ISO 17294-2 EN29 in ausgewählten frischen Alkanolaminlösung nach vierwöchigem Korrosionstest bei 40 und 60 °C.

Metall [mg·l <sup>-1</sup> ]	Ref.0	D0	X0	A0	B0	C0	Y0
Eisen	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Chrom	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Nickel	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Molybdän	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mangan	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cobalt	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Die in Tabelle 10 angeführten Messergebnisse verdeutlichen, dass innerhalb der Korrosionszeit von vier Wochen in frischen, wässrigen Alkanolaminlösungen keine Konzentrationen von Metallionen oberhalb der Bestimmungsgrenze der industrierelevanten DIN EN ISO 17294-2 EN29 nachgewiesen werden konnten.

In Tabelle 11 sind analog zu Tabelle 10 vergleichend die Messergebnisse für die gealterten Proben dargestellt.

**Tab. 11:** Metallionenkonzentration gemäß DIN EN ISO 17294-2 EN29 in ausgewählten gealterten Alkanolaminlösung nach vierwöchigem Korrosionstest bei 40 und 60 °C.

Metall [mg·l <sup>-1</sup> ]	Ref.5	D5	X5	A5	B5	C5	Y5
Eisen	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Chrom	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Nickel	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Molybdän	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mangan	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cobalt	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Bezüglich der Messungen nach deutscher Industrienorm gibt es keinerlei Unterschiede zwischen den Metallpartikelkonzentrationen in frischen und gealterten Aminlösungen. Bei einem maßstabsveränderten Blick in den  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  Bereich kann beispielsweise in der unaktivierten 2,7 M MDEA-Lösung bei 40 °C ein Fe-Gehalt von  $2,431 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  und bei 60 °C von  $2,567 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  nachgewiesen werden. Da ein gewisses Grundrauschen bei der gewählten Messmethode unvermeidbar war, ist in diesem Bereich die Aussagekraft bezüglich der Messunterschiede von schwacher Ausprägung. Dennoch zeigt die gesamte Korrosionsstudie, dass bereits nach für Industrieverhältnisse sehr geringer Zeit von vier Wochen signifikante Veränderungen an der

Oberfläche des Stahls vorliegen und auch ein gewisser Anteil an gelösten Metallionen in den Testlösungen nachweisbar war.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es signifikante Unterschiede im Schaumpotential, der Stabilität der gebildeten Schäume, in der Oberflächenspannung, der dynamischen Viskosität und im Degradationsprozess verschiedenartig aktivierter MDEA-Lösungen gibt. Des Weiteren zeigen die Untersuchungen, dass die Parametervielfalt in der absorptiven chemischen Gasaufbereitung, die Dynamik des Prozesses und das Miteinander- und Gegeneinanderwirken einzelner Parameter wenige Kernaussagen zulassen.

Bei nicht aktivierten und mit Piperazin aktivierten N-Methyldiethanolaminlösungen (MDEA) wurde bei MDEA-Konzentrationen von 3, 4 und 5 mol·l<sup>-1</sup> und einer Aktivierung mit bis zu 10 Gew.-% Piperazin ohne CO<sub>2</sub>-Begasung keinerlei Schaumbildung beobachtet. Die schrittweise Erhöhung der Berieselungsdichte auf im Maximum 20 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, sowie die an den industriellen Absorptionsprozess angepasste Fallhöhe der Aminwaschlösung in den Kolonnensumpf von 1,50 m steigerten das Schaumpotential nicht.

Durch die Untersuchungen zum Alterungsprozess der Waschlösungen wurde aufgezeigt, dass ausschließlich in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> eine signifikante Degradation der Lösung erfolgt (vgl. Abb. 54). Weiterführend wurde gezeigt, dass die CO<sub>2</sub>-initiierte Alterung maßgeblich vom Einfluss der Temperatur abhängt. Unter einem Temperatureinfluss von 180 °C wiesen alle in dieser Abhandlung untersuchten Lösungen stark fortgeschrittene Alterungsstadien auf. Bei 130 °C und 5 bar über Atmosphärendruck waren die Alterungseffekte vernachlässigbar klein.

Die Zugabe eines Aktivators beeinflusst den Prozess der MDEA-Alterung in einer wässrigen Lösung erheblich. Es wurde nachgewiesen, dass die Aktivierung mit Piperazin die Abbaurate von MDEA erhöht (vgl. Abb. 57), und dass die Alternativaktivatoren Morpholin und Aminoethylethanolamin die MDEA-Alterung im Vergleich zu Piperazin beschleunigen (vgl. Abb.58).

Die Kinetik der Alterung veranschaulicht, dass die verschiedenartig aktivierten MDEA-Lösungen unterschiedlichen Alterungsprozessen und -effekten ausgesetzt waren. Die Bandbreite des Produktspektrums weicht dabei zwischen den einzelnen Testlösungen teilweise erheblich voneinander ab (vgl. Abb. 62-67). Mit der SimDist-Methode (Simulated Distillation Analysis) konnten höhersiedende (> 500 °C) Alterungsprodukte nachgewiesen, jedoch in ihrer Zusammensetzung nicht genauer spezifiziert werden. Der aliphatische Aktivator Aminoethylethanolamin weist die geringste Vielfalt der gebildeten Alterungsprodukte auf.

Bei den Studien zum Schäumungsverhalten wässriger Alkanolaminlösungen konnte weder im Labor- noch im Technikumsmaßstab bei frischen nicht aktivierten und aktivierten MDEA-Lösungen Schaumbildung beobachtet werden. Wurden frischen 2,7 M MDEA-Lösungen Störstoffe in Form von Alterungsprodukten zugesetzt, wies jede einzelne Testlösung ein Eigenschäumungspotential bei CO<sub>2</sub>-Begasung im Labormaßstab auf. Die zudosierten Störstoffe wiesen allesamt ein geringes Schaumpotential von bis zu knapp 5,0 cm bei 60 °C und 12 dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> für 1-(2-hydroxyethyl)piperazin auf (vgl. Abb. 73). Bei *N, N*-Bis(hydroxyethyl)glycin wurde im Gegensatz zu den anderen untersuchten Störstoff ein unabhängig von der Temperatur konstantes Schaumniveau detektiert. Auch zeigten die Störstoffe merklich voneinander abweichende Trends in der Schaumstabilität. Während die Schaumstabilität von mit 1-(2-hydroxyethyl)piperazin, 1,4-Bis(2-hydroxyethyl)piperazin oder 3-(2-hydroxyethyl)-2-oxazolidinon versetzten MDEA-Lösungen mit steigender Temperatur sank, erhöhte die Zugabe von Dimethylaminoethanol, einem der Hauptalterungsprodukte, welches dazu kinetisch begünstigt ist, die Schaumstabilität mit steigender Temperatur (vgl. Abb. 74b). Dass für *N, N*-Bis(hydroxyethyl)glycin bei 40 °C die höchste und für Glycin die niedrigste Schaumstabilität protokolliert wurde, verdeutlicht, dass sich das Treffen genereller stoffübergreifender Aussagen zu etwaig vorhandenen Trends äußerst schwierig gestaltet.

Auch unter Berücksichtigung der vermessenen physikalischen Parameter, Oberflächenspannung und dynamischen Viskosität, werden keine einheitlichen Trends in Bezug auf die Schaumbildung erkennbar. Wie bei den frischen MDEA-Lösungen (vgl. Abb. 84a/85a) sinken Oberflächenspannung und die Viskosität auch bei den störstoffversetzten MDEA-Lösungen mit steigender Temperatur (vgl. Abb. 86). Beispielhaft weisen 1,4-Bis(2-hydroxyethyl)piperazin und *N, N*-Bis(hydroxyethyl)glycin bei 40 °C (s. Abb. 74b) annähernd identische Schaumpotentiale auf. Bezugnehmend auf die Oberflächenspannung liegt bei 40 °C die der 1,4-Bis(2-hydroxyethyl)piperazin /MDEA-Lösung mit ca. 51 mN·m<sup>-1</sup> am höchsten, wohingegen für die *N, N*-Bis(hydroxyethyl)glycin /MDEA-Mixtur mit ca. 45 mN·m<sup>-1</sup> der niedrigste Wert bei dieser Temperatur gemessen wurden (vgl. Abb. 86a). Es scheinen demnach weitere Einflussfaktoren für die Ausbildung unterschiedlicher Schaumpotentiale zumindest mitverantwortlich zu sein oder bereits minimale Veränderung in den gemessenen Bereichen sensitiv für mehr oder weniger Schaumbildung zu sorgen.

Für die selbstgealterten und die industriellen MDEA-Lösungen konnten im Temperaturbereich von 21 bis 60 °C starke Unterschiede dokumentiert werden. Die nicht aktivierte 2,7-molare MDEA-Lösung (D5) wies bei niedriger CO<sub>2</sub>-Begasung und 60 °C das mit Abstand höchste Schaumpotential auf (vgl. Abb. 70a). Auch bei intensiverer CO<sub>2</sub>-Begasung von 12

$\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  besaß bei 21 °C einzig die mit Morpholin aktivierte Lösung (C5) ein höheres Schaumpotential als die gealterter nicht aktivierte MDEA-Lösung (vgl. Abb. 70b). Während MDEA/Morpholin und MDEA/ohne Aktivator sowohl bei 40 °C, als auch bei 60 °C an der oberen Nachweisgrenze des Schaumpotentials lagen, schäumte die mit 20 Gew.-% Piperazin aktivierte Lösung (A5) bei 40 °C wesentlich weniger, während auch sie bei 60 °C an die obere Messgrenze gelangte. Bei einer Aktivatorkonzentration von 20 Gew.-% war Morpholin der stärkste Schaumpromoter, während Aminoethylethanolamin als Schauminhibitor in diesem Bereich angesehen werden kann (vgl. Abb. 70 a/b).

Die Schaumstabilität der Testlösungen wird in der Regel mit steigender Temperatur verringert (vgl. Abb. 72a/b). Einzige Ausnahme stellt die mit 40 Gew.-% Piperazin aktivierte MDEA-Lösung unter hoher  $\text{CO}_2$ -Begasungsgeschwindigkeit bei 40-60 °C dar (vgl. Abb. 72 b). Zwar besitzt Aminoethylethanolamin ein deutlich geringeres Schaumpotential als Piperazin und Morpholin, die Schaumstabilität ist jedoch höher. Die mit Aminoethylethanolamin aktivierte Lösung besitzt bei 40 und 60 °C die erheblich höhere Oberflächenspannung im Vergleich mit Morpholin- und Piperazin-aktivierten MDEA-Lösungen (vgl. Abb. 84b), was Rückschlüsse auf die erhöhte Schaumstabilität zulässt. Beim Aminoethylethanolamin wurden oberflächennaher Kugelschaum mit oberhalb lokalisierten Polyederschaumstrukturen beobachtet (Vgl. Abb. 71). Bei den mit Morpholin aktivierten MDEA-Lösungen konnte demgegenüber keine wirklichen Polyederschaumschichten nachgewiesen werden. Zwar wurden die Blasen des Kugelschaums über die Höhe der Glasapparatur größer, der Übergang in eine Polyederschaumschicht konnte allerdings nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde auf der Kugelschaumschicht in einigen Messreihen eine ungeordnete Schaumschicht ähnlich derer aus Abbildung 32 detektiert.

Die einzig in der Technikumsapparatur untersuchten Absorptionslösungen aus der industriellen Biogasaufbereitung wiesen niedrigere Schaumpotentiale aber höhere Schaumstabilitäten als die gegengemessene mit 03 Gew.-% Piperazin aktivierte 2,7-molare MDEA-Lösung auf.

Die Technikumsversuche zeigen ebenfalls, dass bei Verwendung gealterter Waschlösungen bei ausschließlicher Berieselung, auch ohne  $\text{CO}_2$ -Begasung, Schäume generiert werden (vgl. Abb. 78). Die Berieselungsdichte und deren kontinuierliche Veränderung während des Anlagenbetriebs wirken somit in nicht unerheblichem Maße auf das Vermögen einer Lösung zur Schaumbildung ein. Die heutigen Biogasaufbereitungsanlagen passen sich an die saisonal unterschiedlichen Bedingungen an. So verändert sich mit den unterschiedlichen und von der Jahreszeit abhängigen Substraten auch die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Biogas. Da der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Substrate unterschiedlich ist und die Zirkulationsrate der Absorptionswaschlösung und

damit die Berieselungsdichte vom CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohbiogas abhängen, variiert die Berieselungsdichte. Einhergehend mit der Änderung der Berieselungsdichte variiert auch das Schaumpotential der Waschlösung.

Aus dieser Arbeit geht darüber hinaus hervor, dass bei industrierelevanter Temperatur in der Absorptionskolonne von 40 °C, die aus der Industrie zur Verfügung gestellte regenerierte Waschlösung, unabhängig von Berieselungsdichte und CO<sub>2</sub>-Gasgeschwindigkeit, stärker zur Schäumung neigt, als die mit CO<sub>2</sub>-beladene Probe aus der Absorptionskolonne (s. Abb. 80/82). Auch bei ausschließlicher Berieselung ist das Schaumpotential der mit Rest-CO<sub>2</sub> beladenen regenerierten Industriewaschlösung höher (vgl. Abb. 78 b).

Hinsichtlich der Korrosivität der Waschlösungen gegenüber rostfreiem Stahl, konnten in dieser Abhandlung signifikante Veränderungen an der Oberfläche der Stahlproben detektiert werden (vgl. Abb. 89). Es konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei diesen Oberflächenmodifikationen um Kohlenstoffablagerungen handelt. Diese traten gehäuft in den Oberflächendefekten (Vertiefungen) auf, bedeckten in einigen Fällen, wie beispielsweise bei der mit 03 Gew.-% PZ aktivierten 2,7-molaren MDEA-Lösung, aber auch annähernd die gesamte Oberfläche des Versuchsobjektes (vgl. Abb. 90). Die einzelnen Waschlösungen weisen demnach voneinander abweichende Korrosivitäten gegenüber rostfreiem Stahl auf. Das in den EDX-Messungen keinerlei Stickstoff detektiert wurde, kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Amine zersetzt haben oder dass die Energie bei REM- und EDX-Analyse ausreichte, um die Amin-Moleküle zu zerstören. Die Frage nach der Herkunft der Kohlenstoffablagerung bleibt ungeklärt.

Eine endgültige Bewertung der in Abschnitt 4.6.3 angeführten Konzentrationen der gelösten Metallpartikel ist gleichermaßen schwierig. Die Abweichungen in den Konzentrationen der Metallionen in Lösungen lagen im µg·l<sup>-1</sup>-Bereich und damit im Fehlerbereich der Messmethode. Auch der Unterschied im Temperatureinfluss zwischen 40 und 60 °C konnte, der niedrigen Konzentrationen in Lösung geschuldet, nicht differenziert betrachtet werden. Aus den Aufnahmen kann dennoch abgeleitet werden, dass CO<sub>2</sub>-Absorptionslösungen auf Aminbasis im Anlagenbetrieb auch zu Veränderungen der Oberflächen von rostfreiem Stahl führen. Gemäß der industrierelevanten DIN EN ISO 17294-2 EN29 konnten keine erwähnenswerten Korrosionen nach vierwöchiger Testphase beobachtet werden.

## 6 Ausblick

Im niedersächsischen Zeven befindet sich gegenwärtig in einer Biogasaufbereitungsanlage eine in ihrer chemischen Zusammensetzung optimierte wässrige auf Aminen basierende CO<sub>2</sub>-Absorptionslösung in einer Testphase. Da diese Waschlösung im Vergleich zum konventionell genutzten MDEA-PZ eine höhere CO<sub>2</sub>-Absorptionskapazität aufweist, kann bei gleichbleibender Effizienz der CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Biogasgemischen die Temperatur im Regenerationszyklus signifikant verringert werden. Dies wiederum hemmt die thermische, CO<sub>2</sub>-initiierte Alterung, verlangsamt somit den thermischen Alterungsprozess der Aminwaschlösung und senkt, wie in dieser Arbeit dargelegt, die Vielfalt und Konzentration an Degradationsprodukten und damit das Schaumpotential der Waschlösung. Durch die verringerte Vielfalt an entstehenden Alterungsprodukten könnte darüber hinaus die Korrosivität der Waschlösung reduziert werden. Diese in der Testphase befindliche Aminlösung soll zukünftig Modifizierungen im Prozessbetrieb zulassen, deren Konsequenzen unter anderem eine kompaktere Gesamtanlage und ein Minderverbrauch an Wärme und elektrischer Energie sein könnten. Mit dieser optimierten, speziell für den Anwendungszweck der CO<sub>2</sub>-Absorption aus Biogasgemischen entworfene Waschlösung, kann das Unternehmen den vom Markt an sie gestellten Anforderungen, wie eine Steigerung der Performance, die Senkung von Investitions- und Betriebskosten (CAPEX/OPEX) und eine kundenspezifischere Orientierung, gerecht werden. Da vollständige Wechsel oder teilweise Auffrischungen der Aminwaschlösung einen erheblichen Anteil der Betriebskostenkalkulation darstellen, könnte die Erhöhung der Langlebigkeit der Waschlösung, basierend auf einer Senkung der Betriebstemperatur, ein entscheidender Schritt auf dem Weg zu Neuinvestitionen in zukünftige Projekte sein.

Zusätzliche Messreihen und Studien werden in Zukunft zeigen, ob die Aminwaschlösung den typischen Schwankungen des dynamischen Anlagenbetriebes mehrjährig standhalten können und es nicht nur bei vielversprechenden Ansätzen bleiben wird.

Hinsichtlich dieser Abhandlung sind zusätzliche Charakterisierungen der aus einer MDEA-PZ-Lösung erhaltenen Alterungsprodukte, einschließlich der höhersiedenden Komponenten, ratsam. Darüber hinaus wäre eine an diese und andere Arbeiten anknüpfend ausgeweitete Studie zum Eigenschäumungspotential weiterer Alterungsprodukte oder Alterungsproduktklassen (Aldehyde, Alkohole, Ketone, etc.) zu empfehlen. Auch die Schaumstruktur könnte tiefergehend untersucht werden. Von Interesse scheint ebenso die gezielte Untersuchung der Abhängigkeit der Schaumbildung und der Korrosivität von der CO<sub>2</sub>-Beladung der Aminwaschlösung.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] B. Burfeind, H. Mulhaupt, A. Brehm, J. Hofmann, U. Mikow, "Degradation rate and degradation kinetics of activated and non-activated aqueous N-Methyldiethanolamine (MDEA) absorption solutions,," *International Journal of Scientific & Engineering Research*, pp. 1204-1211., **2015**.
- [2] BMWI, „<http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Europaische-und-internationale-Energiepolitik/internationale-energiepolitik.html>,“ [Online **21.04.2015**].
- [3] BMUB, „<http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/kyoto-protokoll/>,“ [Online **21.04.2015**].
- [4] W. Urban, K. Girod, H. Lohmann, „Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008,“ Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen, **2009**.
- [5] M. Gupta, I. Coyle, K. Thambimuthu, „CO2 Capture Technologies and Opportunities in Canada, 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop,“ Calgary, **2003**.
- [6] BMEL, „Nutzung der Biomasse zur Energiegewinnung - Empfehlung an die Politik,“ **2007**.
- [7] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) e.V., „Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung,“ Rostock: Druckerei Weidner, **2013**.
- [8] MT-Biomethan GmbH, „<http://www.mt-biomethan.com/de/medien/broschueren.html>,“ [Online **23.03.2015**].
- [9] "http://www.topagrar.com/news/Energie-Energienews-2209337.html," [Online **24.07.2016**].
- [10] "http://www.energiedialog.nrw.de/wp-content/uploads/2016/04/Anlagenentwicklung.jpg," [Online **24.07.2016**].
- [11] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) e.V., „Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung,“ Rostock: Druckerei Weidner, **2016**.
- [12] MT-Energie GmbH, „[www.mt-energie.com/de/medien/broschueren.html](http://www.mt-energie.com/de/medien/broschueren.html),“ [Online **12.02.2014**].
- [13] BDEW (Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e. V.), „[https://www.bdew.de/internet.nsf/id/64209463FBED9FD3C12578230045218A/\\$file/BIO-ERDGAS-BROSCHUERE.pdf](https://www.bdew.de/internet.nsf/id/64209463FBED9FD3C12578230045218A/$file/BIO-ERDGAS-BROSCHUERE.pdf),“ [Online **23.04.2015**].
- [14] S. Franke, „Biogas in Erdgasnetze - Grenzwerte für Einspeisebedingungen,“ DVGW, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Freiberg, **2007**.



- [15] dena (Deutsche Energie-Agentur GmbH), „<http://www.biogaspartner.de/einspeiseatlas/projektliste-deutschland.html>,“ [Online **20.05.2015**].
- [16] dena (Deutsche Energie-Agentur GmbH), „<http://www.biogaspartner.de/?id=13770>,“ [Online **20.05.2015**].
- [17] dena (Deutsche Energie-Agentur GmbH), „<http://www.biogaspartner.de/?id=13774>,“ [Online **21.05.2015**].
- [18] A. Lenger, „Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität - Vergleich von Verfahren und Marktausblick,“ Energy 2.0, Essen, **2008**.
- [19] IWR (Internationales Wirtschaftsforum Regenerative Energien), „<http://www.iwr.de/news.php?id=28323>,“ [Online **28.04.2015**].
- [20] B. Steuter, Adsorptive Entfernung von Schwefelverbindungen aus Erdgas, Duisburg-Essen, **2014**.
- [21] H. Schurig, A. Schäfer, „Möglichkeiten der Faulgasaufbereitung zu Biomethan,“ DVGW energie wasser-praxis, Hamburg, **2010**.
- [22] J. Hofmann, M. Wecks, U. Freier, „Labor- und Pilotuntersuchungen für Waschsysteme zur Herstellung von Biomethan,“ NEMO-Netzwerk INNOGAS, Oranienburg, **2007**.
- [23] R.G.F. Abry, R.S. DuPart, „Amine plant troubleshooting and optimization,“ *HYDROCARBON PROCESSING*, pp. 3-11, 04 **1995**.
- [24] E.J. Stewart, R.A. Lanning, „Reduce amine plant solvent loss,“ *HYDROCARBON PROCESSING*, pp. 3-11, 05/06 **1994**.
- [25] C.R. Pauley, R. Hashemi, „Analysis of Foaming Mechanisms in Amine Plants,“ Scientific and Technical Report, Denver, **1988**.
- [26] B. Thitakamol, A. Veawab, „Foaming Behavior in CO<sub>2</sub> Absorption Process Using Aqueous Solutions of Single and Blended Alkanolamines,“ *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, pp. 216-225, **2008**.
- [27] X. Chen, S.A. Freeman, G.T. Rochelle, „Foaming of aqueous piperazine and monoethanolamine for CO<sub>2</sub> capture,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, pp. 381-386, **2011**.
- [28] J. McCarthy, M.A. Trebble, „An experimental investigation into the foaming tendency of diethanolamine gas sweetening solutions,“ *Chem. Eng. Comm.* **144**, pp. 159-171, **1996**.
- [29] I.Ratman, T.D. Kusworo, A.F. Ismail, „Foam Behaviour of An Aqueous Solution of Piperazine- N-Methyldiethanolamine (MDEA) Blend as A Function of The Type of Impurities and Concentrations,“ *Internat. J. of Sci. and Eng. Vol. 1 (1)*, pp. 7-14, **2010**.

- [30] A. Chakma, A. Meisen, „Corrosivity of Diethanolamine Solutions and Their Degradation Products,“ *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25, pp. 627-630, **1986**.
- [31] B. Lohrengel, Einführung in die thermischen Trennverfahren - Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, **2012**.
- [32] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken, Technische Chemie - zweite erweiterte Auflage, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [33] A. Behr, D.W. Agar, J. Jörissen, Einführung in die Technische Chemie, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, **2010**.
- [34] A. Kohl, R. Nielsen, Gas Purification - 5th ed., Houston, Texas: Gulf Publishing Company, **1997**.
- [35] J. Kemper, Kinetik und Stoffübertragung bei der reaktiven CO<sub>2</sub>-Absorption/Desorption in speziellen Amin-Blends, Bochum, **2012**.
- [36] P.D. Vaidya, E.Y. Kenig, „CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies,“ *Chem. Eng. Technol.* 30, pp. 1467-1474, **2011**.
- [37] C. Gouedard, D. Picq, F. Launay, P.-L. Carrette, „Amine degradation in CO<sub>2</sub> capture. I. A review,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control* 10, pp. 244-270, **2012**.
- [38] M. Caplow, „Kinetics of carbamate formation and breakdown,“ *J. Am. Chem. Soc.* 90, pp. 6795-6803, **1968**.
- [39] P. Danckwerts, „The Reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamines,“ *Chem. Eng. Sci.* 34, pp. 443-446, **1979**.
- [40] J.E. Crooks, J.P. Donnellan, „Kinetics and Mechanism of the Reaction between Carbon Dioxide and Amines in Aqueous Solution,“ *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, pp. 331-333, **1989**.
- [41] P.D. Vaidya, E.Y. Kenig, „CO<sub>2</sub>-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies,“ *Chem. Eng. Technol.* 30, pp. 1467-1474, **2007**.
- [42] E. Jorgensen, C. Faurholt, „Reactions between Carbon Dioxide and Amino Alcohols. II. Triethanolamine,“ *Acta Chem. Scand.* 8, pp. 1141-1144, **1954**.
- [43] J. Benitez-Garcia, G. Ruuiz-Ibanez, H.A. Al-Ghawas, O.C. Sandall, „On the effect of basicity on the kinetics of CO<sub>2</sub> absorption in tertiary amines,“ *Chem. Eng. Sci.* 46, pp. 2927-2931, **1991**.
- [44] T.L. Donaldson, Y.N. Nguyen, „Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes,“ *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, pp. 260-266, **1980**.
- [45] W.-C. Yu, G. Astarita, D.W. Savage, „Kinetics of carbon dioxide absorption in solutions of methyldiethanolamine,“ *Chem. Eng. Sci.* 40, pp. 1585-1590, **1985**.

- [46] A.T. Zoghi, F. Feyzi, S. Zarrinpashneh, „Experimental Investigation on the effect of addition of amine activators to aqueous solutions of N-methyldiethanolamine on the rate of carbon dioxide absorption,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7, pp. 12-19, **2012**.
- [47] J.G. Lu, Y.F. Zheng, M.D. Cheng, L.J. Wang, „Effects of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using activated alkanolamine solutions,“ *J. Membr. Sci.* 289, pp. 138-149, **2007**.
- [48] A.H. Farmahini, B. Kvamme, „Molecular dynamics simulation studies of absorption in piperazine activated MDEA solution,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, pp. 13070-13081, **2011**.
- [49] S. Bishnoi, G.T. Rochelle, „Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility,“ *Chem. Eng. Sci.* 55, pp. 5531-5543, **2000**.
- [50] M.A. Pacheco, S. Kaganoi, G.T. Rochelle, „CO<sub>2</sub> absorption into aqueous mixtures of Diglycolamine and methyldiethanolamine,“ *Chem. Eng. Sci.* 55, pp. 5125-5140, **2000**.
- [51] S. Xu, Y.-W. Wang, F.D. Otto, A.E. Mather, „Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions,“ *Chem. Eng. Sci.* 51, pp. 841-850, **1996**.
- [52] M.M. Keaton, M.J. Bourke, „Activated carbon system cuts foaming and amine losses,“ *Hydrocarbon Process* 62, p. 71, **1983**.
- [53] A. Chakma, Studies on DEA and MDEA Degradation, Dissertation, The University of British Columbia, **1987**.
- [54] H. Lepaumier, D. Picq, P.-L. Carrette, „New Amines for CO<sub>2</sub> capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO<sub>2</sub>,“ *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, pp. 9061-9067, **2009**.
- [55] A. Chakma, A. Meisen, „Methyl-Diethanolamine Degradation - Mechanism and Kinetics,“ *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 75, pp. 861-871, **1997**.
- [56] H. Lepaumier, S. Martin, D. Picq, B. Delfort, P.-L. Carrette, „New Amines for CO<sub>2</sub> Capture. III. Effect of Alkyl Chain Length between Amine Functions on Polyamines Degradation,“ *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, pp. 4553-4560, **2010**.
- [57] P.C. Rooney, M.O. Nutt, „Aminoethylation for production of substituted ethylenediamines involving oxazolidinone ring opening with secondary amines or alkanolamines“. US patent Patent 5,491,263, **1996**.
- [58] G.S. Poindexter, D.A. Owens, P.L. Dolan, E. Woo, „The use of 2-oxazolidinones as latent aziridine equivalents; 2. Aminoethylation of aromatic amines, phenols and thiophenols,“ *J. Org. Chem.* 57, p. 6257, **1992**.
- [59] S.D. Daptardar, V.V. Mahajani, S.J. Chopra, P.K. Sen, S. Sridhar, „On degradation of chemical solvents for bulk removal of CO<sub>2</sub>,“ *Gas separation & purification* 8, pp. 115-121, **1994**.

- [60] O. Namjoshi, Thermal Degradation of PZ-Promoted Tertiary Amines for CO<sub>2</sub> Capture, Austin, Texas: Dissertation, **2015**.
- [61] F. Closmann, „Solvent Degradation - MEA and MDEA/PZ Blended Systems,“ in *Präsentation*, Trondheim, **2009**.
- [62] I. Elvevoll, Experimental study of foaming in alkanolamine system, Trondheim: Master Thesis, **2013**.
- [63] E. Alhseinat, P. Pal, A. Ganesan, F. Banat, „Effect of MDEA degradation products on foaming behavior and physical properties of aqueous MDEA solutions,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control* 37, pp. 280-286, **2015**.
- [64] E. Alhseinat, P. Pal, M. Keewan, F. Banat, „Foaming study combined with physical characterization of aqueous MDEA gas sweetening solutions,“ *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 17, pp. 49-57, **2014**.
- [65] C. Isenberg, The Science of Soap Films and Soap Bubbles, Clevedon: Tieto, **1978**.
- [66] W. Heinz, Rheologie und Rheometrie mit Rotationsviskosimetern, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1965**.
- [67] P. Atkins und J. De Paula, Physikalische Chemie, Weinheim: Wiley-VCH, **2013**.
- [68] M. Kraume, Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, Berlin: Springer Vieweg, **2012**.
- [69] P. Gellings, Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen - Eine Einführung, Hanser Fachbuchverlag, **1981**.
- [70] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme, 3. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **1990**.
- [71] U. Evans, Einführung in die Korrosion der Metalle, 2. Auflage, Weinheim: Verlag Chemie, **1965**.
- [72] J. Kittel, S. Gonzalez, „Corrosion in CO<sub>2</sub> Post-Combustion Capture with Alkanolamines - A Review,“ IFP Energies nouvelles, Solaize, **2013**.
- [73] S. Wong, R. Bioletti, „Carbon Dioxide Separation Technologies,“ Alberta Research Council Inc.(ARC), Edmonton, Alberta, **2002**.
- [74] A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, „Corrosion behavior of carbon steel in the CO<sub>2</sub> absorption process using aqueous amine solutions,“ *Industrial Engineering Chemistry Research* 38 (10), pp. 3917-3924., **1999**.
- [75] M.S. Dupart, T.R. Bacon, D.J. Edwards, „Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants, 1. proper mechanism diagnosis optimizes amine operations,“ *Hydrocarbon Processing* 72, pp. 75-79., **1993**.

- [76] M.S. Dupart, T.R. Bacon, D.J. Edwards, „Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants, 2. case histories show actual plant problems and their solutions,“ *Hydrocarbon Processing* 72, pp. 89-94., **1993**.
- [77] X.P. Guo, Y. Tomoe, „The effect of corrosion product layers on the anodic and cathodic reactions of carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated MDEA solutions at 100 °C,“ *Corrosion Science* 41 (7), pp. 1391-1402., **1999**.
- [78] R.C. Vazquez, G. Rios, A. Trejo, R.E. Rincon, J. Uruchurtu, J.M. Malo, „The effect of diethanolamine solution concentration in the corrosion of steel,“ *Corrosion/2000, paper No. 696, NACE International*, **2000**.
- [79] Büchi AG, BEP-280 Büchi-Laborrührautoklav, Anleitung, **1984**.
- [80] Büchi AG, Manual <<bep 280>>, Anleitung, büchiglasuster, **2005**.
- [81] B. Wischnewski, „peace software,“ Available: [http://www.peacesoftware.de/einigewerte/calc\\_co2.php5](http://www.peacesoftware.de/einigewerte/calc_co2.php5). [Online **27.07.2015**].
- [82] B. Wischnewski, „peace software,“ Available: [http://www.peacesoftware.de/einigewerte/calc\\_luft.php5](http://www.peacesoftware.de/einigewerte/calc_luft.php5). [Online **27.07.2015**].
- [83] B. Huber, S. Kleisinger, „Umweltgerechte thermische Unkraut- und Vegetationsregulierung,“ Stuttgart, **2006**.
- [84] Schott-Geräte GmbH, Gebrauchsanleitung - Ubbelohde Viskosimeter, Hofheim.
- [85] A. Montaser, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Washington: Wiley-VCH, pp. 16-29, **1998**.
- [86] J.H. Gross, Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch, Heidelberg: Springer-Verlag, **2012**.
- [87] R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, „Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements,“ *Analytical Chemistry*, 52, pp. 2283-2289, **1980**.
- [88] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [89] D. M. J. Treybig, "Preparation of hydroxyalkylpiperazinones by reacting glyoxal with hydroxyalkyldiamines". USA Patent US4814443 A, 13 August **1987**.
- [90] V. C. V. Bobylev, "Synthesis of N-(2-Hydroxyethyl)- and N-(2-Chloroethyl)-polyethylenepolyamines," *Zhurnal Obshchei Khimii*. 60, Bd. 12, pp. 2721-2725., **1990**.
- [91] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88. Auflage, CRC Press Inc, **2007**.
- [92] S. Bishnoi, G.T. Rochelle, „Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility,“ *Chemical Engineering Science* 55, pp. 5531-5543, **2000**.

## 8 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Familienname: Burfeind  
Vorname: Benjamin Jonas  
Geburtsdatum: 31.12.1984  
Geburtsort: Oldenburg  
Anschrift: Haarenfeld 63, 26129 Oldenburg  
Telefon: +49 (0) 15121292473  
Mail: benjamin.burfeind1@uni-oldenburg.de  
Familienstand: ledig

### Schul- und Berufsausbildung

2012 – 2016 Promotion, Technische Chemie Oldenburg  
2009 – 2012 Masterstudium Chemie, Universität Oldenburg  
(Masterarbeit: BASF Catalysts GmbH, Nienburg)  
2005 – 2009 Bachelorstudium Chemie, Universität Oldenburg  
(Bachelorarbeit: Mapa GmbH, Zeven)  
2004 – 2005 Zivildienstleistender, Reha-Zentrum Gyhum  
2001 – 2004 Abitur, St.-Viti-Gymnasium Zeven

### Veröffentlichungen

Benjamin Burfeind, Hendrik Multhaupt, Axel Brehm, Jörg Hofmann, Ute Mikow, “Degradation rate and degradation kinetics of activated and non-activated aqueous N-Methyldiethanolamine (MDEA) absorption solutions“, International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 6, Issue 1, pp. 1204-1211, 01/2015.

## 9 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die hier vorliegende Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades eines doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) in der Technischen Chemie selbständig und eigenhändig verfasst und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Darüber hinaus versichere ich, dass die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlichen Arbeitens und Veröffentlichens der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg befolgt wurden.

X

---

Benjamin J. Burfeind  
Dr. rer. nat.

## 10 Anhang

Einige der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen bildlichen Aufnahmen sind exemplarisch auf einer separaten CD beigelegt. Dies betrifft hauptsächlich die Abschnitte „Untersuchungen zum Schäumungsverhalten im Labormaßstab“ (4.3), „Untersuchungen zum Schäumungsverhalten im Technikumsmaßstab“ (4.4) und „Korrosion alkanolaminhaltiger, wässriger Lösungen“ (4.6).

**Zur Alterung, Kapitel 4.2** (gemessen am Institut für Nichtklassische Chemie e.V. in Leipzig):

**Tab. 12:** Restmengen an MDEA und Aktivator in unterschiedlichen Alterungsstadien in den Versuchsreihen *A, B, C, D, X, Y, T1* und *T2* im Vergleich zu den Startlösungen in %.

t [d]	0	1	2	4	7	14
<b>MDEA</b>						
<i>A</i>	100	95,28	93,86	92,35	83,79	68,85
<i>B</i>	100	93,15	78,77	76,74	69,67	55,17
<i>C</i>	100	96,34	95,55	80,60	63,20	42,29
<i>D</i>	100	99,14	96,87	90,74	85,13	75,51
<i>X</i>	100	99,77	-	94,64	81,01	68,52
<i>Y</i>	100	97,15	-	89,70	70,25	35,311
<i>T1</i>	100	100,08	-	-	-	-
<i>T2</i>	100	-	-	100,03	-	-
<b>Aktivator</b>						
<i>A</i>	100	73,94	46,45	10,72	5,69	0
<i>C</i>	100	70,87	68,69	9,78	0	0
<i>X</i>	100	66,33	-	0	0	0
<i>Y</i>	100	86,99	-	40,84	19,46	10,62
<i>T1</i>	100	98,10	-	-	-	-
<i>T2</i>	100	-	-	99,38	-	-

**Tab. 13:** Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe *A*.

t [d]	0	1	2	4	7	14
DMAE	0.00	0.00	0.00	2.00	2.67	4.79
DimethylPZ	0.00	0.00	1.19	4.38	5.57	9.36
PZ	27.78	20.54	12.90	2.98	1.58	0.00



4,93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.51
5,49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.53
MDEA	72.22	68.81	67.78	66.69	60.51	49.72
HEP	0.00	0.00	0.00	1.78	3.05	6.79
6,52	0.00	0.83	1.21	1.78	3.05	6.79
TEA	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10	1.51
BHEP	0.00	0.00	0.00	0.00	1.26	2.65
8,01	0.00	1.06	3.37	7.86	7.83	7.14
8,08	0.00	7.06	7.79	2.42	1.06	0.00
8,61	0.00	0.00	0.00	1.40	2.43	4.10
9,36	0.00	0.00	0.00	0.00	1.06	1.52
9,94	0.00	0.00	0.00	0.00	1.55	2.94
10,01	0.00	0.00	1.89	0.00	0.00	0.00
10,11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10,82	0.00	1.69	2.57	2.20	0.00	0.00
11,41	0.00	0.00	0.00	1.65	2.19	2.14
12,00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.38

**Tab. 14:** Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe B.

t [d]	0	1	2	4	7	14
2,56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.27
DMAE	0.00	1.04	1.76	2.28	4.26	7.63
MDEA+AEEA	98.99	82.31	77.98	75.96	68.97	54.61
HEP	0.00	0.00	1.24	1.77	3.11	6.23
TEA	0.00	0.00	1.23	1.46	2.12	2.24
HEOD	1.02	7.39	6.27	6.37	6.36	8.52
BHEP	0.00	5.02	7.12	7.61	10.59	14.98
8,78	0.00	3.09	3.15	3.45	3.32	2.71
8,83	0.00	1.16	1.26	1.11	0.00	0.00
9,36	0.00	0.00	0.00	0.00	1.28	1.80

**Tab. 15:** Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe C.

t [d]	0	1	2	4	7	14
2,56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.83	2.60
DMAE	0.00	0.00	0.00	1.84	4.43	7.52

MethylMP	0.00	2.93	3.80	7.42	8.28	9.81
MP	22.26	15.78	15.29	2.18	0.00	0.00
DimethPZ	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	2.44
MDEA	77.74	74.89	74.28	62.65	49.13	32.87
HydroxyethylMP	0.00	0.00	0.00	0.99	2.20	4.19
4-AcetylMP	0.00	0.00	0.00	0.93	0.97	1.20
HEP	0.00	0.00	0.00	0.00	2.58	6.69
TEA	0.00	0.00	0.00	0.83	1.94	1.69
HEOD	0.00	0.00	0.00	0.00	1.08	1.81
BICIN	0.00	6.40	6.63	16.43	13.32	8.64
BHEP	0.00	0.00	0.00	0.75	2.89	5.95
8,12	0.00	0.00	0.00	1.88	2.72	3.04
8,78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	0.74
9,36	0.00	0.00	0.00	3.22	1.11	0.81
9,54	0.00	0.00	0.00	0.87	1.17	0.76
9,72	0.00	0.00	0.00	0.00	1.62	2.41

**Tab. 16:** Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe D.

t [d]	0	1	2	4	7	14
DMAE		0.86	1.96	3.85	6.09	9.38
MDEA	100.00	99.14	96.87	90.74	85.13	75.51
HEP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.84
TEA	0.00	0.00	0.00	1.33	1.75	2.04
HEOD	0.00	0.00	1.17	3.15	5.57	9.44
BHEP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.89
8,78	0.00	0.00	0.00	0.94	1.46	1.90

**Tab. 17:** Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe X.

t [d]	0	1	4	7	14
2,56	0.00	0.00	0.00	0.00	1.37
DMAE	0.00	0.00	2.52	6.45	9.55
DimethPZ	0.00	0.00	0.00	0.96	1.36
PZ	4.06	2.69	0.00	0.00	0.00
MDEA	95.94	95.73	90.81	77.80	65.74
HEP	0.00	0.00	0.00	2.31	4.35

TEA	0.00	0.00	1.15	2.64	2.72
HEOD	0.00	0.00	1.28	3.24	5.98
BHEP	0.00	0.00	0.00	2.01	4.11
8,01	0.00	0.00	2.02	1.41	1.13
8,78	0.00	0.00	0.88	2.15	2.35
9,36	0.00	0.00	0.00	1.02	1.35
10,82	0.00	0.00	1.35	0.00	0.00

**Tab. 18:** Peakflächenanteile (Area%) der einzelnen Komponenten in Versuchsreihe Y.

t [d]	0	1	4	7	14
DMAE	0.00	0.00	0.00	0.00	1.92
DimethylPZ	0.00	0.00	4.62	11.26	17.23
PZ	45.04	39.18	18.39	8.76	4.78
4,93	0.00	0.00	0.00	0.00	3.48
5,49	0.00	0.00	0.00	0.00	2.58
MDEA	54.96	53.40	49.30	38.61	19.41
HEP	0.00	0.00	0.00	2.66	5.55
6,52	0.00	0.00	0.00	4.00	3.94
8,01	0.00	0.00	6.07	8.62	5.52
8,08	0.00	5.38	7.10	3.01	0.00
8,61	0.00	0.00	0.00	4.61	9.44
9,90	0.00	0.00	2.32	3.59	2.76
9,94	0.00	0.00	0.00	0.00	3.66
10,01	0.00	0.00	6.08	2.60	0.00
10,11	0.00	1.44	3.95	3.24	2.34
10,71	0.00	0.00	0.00	0.00	1.95
11,32	0.00	0.00	0.00	0.00	2.02
11,41	0.00	0.00	0.00	2.46	2.40
11,54	0.00	0.00	0.00	0.00	1.79
12,00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.56

**Zur Bestimmung weiterer Eigenschaften der Aminwaschlösungen, Kapitel 4.5** (gemessen am Institut für Chemie an der Universität Oldenburg):

**Tab. 19:** Bestimmung weiterer Eigenschaften verschiedenster Aminwaschlösungen.

<b>D0</b>	<b>D5</b>	<b>Y0</b>	<b>Y5</b>	<b>A0</b>	<b>A5</b>	<b>X0</b>	<b>X5</b>
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>							
1036	1081	1085	1068	1090	1078	1045	1032
1031	1073	1077	1061	1082	1070	1037	1024
1022	1063	1066	1048	1070	1054	1027	1015
<b>Oberflächenspannung [mN·m<sup>-1</sup>]</b>							
52,53	53,11	48,92	42,72	50,94	45,31	53,43	47,59
48,83	47,80	46,84	43,47	46,71	43,78	49,09	45,65
46,99	42,84	41,74	38,14	45,30	40,74	46,93	42,23
<b>kinematische Viskosität [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>]</b>							
3,469	3,472	6,942	9,630	4,955	6,115	3,446	3,420
2,064	2,198	4,193	2,212	2,464	3,824	2,240	2,194
1,263	1,419	2,464	2,966	1,860	2,179	1,381	1,359
<b>dynamische Viskosität [mPa·s]</b>							
3,595	3,754	7,529	10,29	5,399	6,591	3,601	3,531
2,127	2,359	4,515	2,348	2,666	4,091	2,323	2,248
1,291	1,509	2,628	3,108	1,989	2,298	1,418	1,379
<b>B0</b>	<b>B5</b>	<b>Z0</b>	<b>Z5</b>	<b>V0</b>	<b>W0</b>	<b>industriellI</b>	<b>industriellIb</b>
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>							
1031	1087	1062	1045	1043	1047	1087	1048
1023	1080	1054	1035	1035	1035	1079	1041
1010	1067	1042	1063	1022	1020	1067	1030
<b>Oberflächenspannung [mN·m<sup>-1</sup>]</b>							
51,70	48,98	50,31	46,79	47,61	50,08	41,86	46,53
50,67	49,86	46,55	47,25	42,30	46,78	38,56	47,24
46,64	44,91	40,78	40,35	37,82	43,65	41,04	46,02
<b>kinematische Viskosität [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>]</b>							
4,389	4,627	7,292	6,623	1,585	14,84	5,399	5,408
2,654	2,927	4,366	4,596	6,329	9,062	3,494	3,239
1,529	1,762	2,327	2,451	3,241	4,427	2,063	1,879
<b>dynamische Viskosität [mPa·s]</b>							
4,524	5,030	7,744	6,919	16,53	15,54	5,871	5,669
2,714	3,160	4,602	4,755	6,551	9,378	3,770	3,371
1,544	1,879	2,425	2,605	3,313	4,516	2,202	1,936
<b>GLY</b>	<b>BICIN</b>	<b>HEP</b>	<b>DMAE</b>	<b>BHEP</b>	<b>HEOD</b>		
<b>Dichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>							
1027	1028	1027	1028	1028	1027		
1020	1022	1019	1021	1021	1020		
1007	1012	1007	1011	1006	1006		

Oberflächenspannung [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]					
51,63	50,01	51,03	49,66	51,59	50,61
48,88	44,73	49,23	48,35	50,34	47,51
45,42	41,37	40,94	44,92	46,67	43,27
kinematische Viskosität [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]					
2,950	3,255	3,368	3,611	3,555	3,249
2,090	2,051	2,051	2,242	1,968	2,061
1,284	1,269	1,261	1,360	1,323	1,273
dynamische Viskosität [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ]					
3,030	3,345	3,458	3,713	3,654	3,337
2,131	2,096	2,090	2,289	2,010	2,103
1,293	1,283	1,270	1,376	1,331	1,280

### Zur Bestimmung des Korrosionverhaltens wässriger Aminwaschlösungen, Kapitel 4.6

(gemessen im Labor für Umweltanalytik der EWE AG in Cloppenburg):

**Tab. 20:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in der Wasserreferenz-Probe nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

Referenzprobe Wasser	Nach DIN EN ISO 17294-2 E29				
	Blindwert (Rauschen)	60 °C Wert in Verd.	40 °C Wert in Verd.	60 °C x 1000	40 °C x 1000
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\text{mg/l}$	$\text{mg/l}$
Einheit					
Chrom	0,019	-0,021	0,023	< 1	< 1
Mangan	0	0,014	0,09	< 1	< 1
Eisen	0,244	0,412	1,011	< 10	< 10
Cobalt	0,001	0,001	0,001	< 1	< 1
Nickel	-0,001	0,003	0,04	< 1	< 1
Molybdän	0,049	0,089	0,031	< 1	< 1

**Tab. 21:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen D0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

D0	Nach DIN EN ISO 17294-2 E29				
	Blindwert (Rauschen)	60 °C Wert in Verd.	40 °C Wert in Verd.	60 °C x 1000	40 °C x 1000
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\text{mg/l}$	$\text{mg/l}$
Einheit					
Chrom	-0,016	0,14	0,03	< 1	< 1
Mangan	0,058	0,135	0,141	< 1	< 1
Eisen	0,906	2,567	2,431	< 10	< 10
Cobalt	0,117	0,204	0,18	< 1	< 1
Nickel	0,283	0,567	0,559	< 1	< 1
Molybdän	0,062	0,121	0,117	< 1	< 1

**Tab. 22:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen Y0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

Y0	Nach DIN EN ISO 17294-2 E29				
	Blindwert	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C
	(Rauschen)	Wert in Verd.	Wert in Verd.	x 1000	x 1000
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
Chrom	0,005	0,151	-1,257	< 1	< 1
Mangan	0,036	0,066	0,011	< 1	< 1
Eisen	0,293	1,3	0,511	< 10	< 10
Cobalt	0,026	0,03	0,007	< 1	< 1
Nickel	0,017	0,095	0,045	< 1	< 1
Molybdän	0,002	0,06	0,008	< 1	< 1

**Tab. 23:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen A0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

A0	Nach DIN EN ISO 17294-2 E29				
	Blindwert	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C
	(Rauschen)	Wert in Verd.	Wert in Verd.	x 1000	x 1000
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
Chrom	-0,145	-0,329	-0,455	< 1	< 1
Mangan	0,004	0,01	0,015	< 1	< 1
Eisen	-0,435	-0,065	-0,464	< 10	< 10
Cobalt	0,013	0,017	0,01	< 1	< 1
Nickel	0,003	0,113	0,053	< 1	< 1
Molybdän	0,01	0,031	0,006	< 1	< 1

**Tab. 24:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen X0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

X0	Nach DIN EN ISO 17294-2 E29				
	Blindwert	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C
	(Rauschen)	Wert in Verd.	Wert in Verd.	x 1000	x 1000
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
Chrom	-0,055	-0,03	-0,014	< 1	< 1
Mangan	0,014	0,042	0,121	< 1	< 1
Eisen	0,799	0,52	0,882	< 10	< 10
Cobalt	0,014	0,031	0,011	< 1	< 1
Nickel	0,003	0,091	0,052	< 1	< 1
Molybdän	0,003	0,011	0,061	< 1	< 1

**Tab. 25:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen C0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

				Nach DIN EN ISO 17294-2 E29	
<b>C0</b>	Blindwert (Rauschen)	60 °C Wert in Verd.	40 °C Wert in Verd.	60 °C x 1000	40 °C x 1000
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
Chrom	-0,056	-0,154	-0,403	< 1	< 1
Mangan	0,017	0,024	-0,014	< 1	< 1
Eisen	-0,847	-0,486	-0,521	< 10	< 10
Cobalt	0,015	0,011	-0,024	< 1	< 1
Nickel	-0,025	0,017	-0,057	< 1	< 1
Molybdän	-0,002	-0,009	-0,028	< 1	< 1

**Tab. 26:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in frischer Aminwaschlösungen X0 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

				Nach DIN EN ISO 17294-2 E29	
<b>B0</b>	Blindwert (Rauschen)	60 °C Wert in Verd.	40 °C Wert in Verd.	60 °C x 1000	40 °C x 1000
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
Chrom	-0,055	0,019	-0,042	< 1	< 1
Mangan	-0,013	0,049	-0,019	< 1	< 1
Eisen	-1,156	-0,279	-0,698	< 10	< 10
Cobalt	0,031	0,035	0,011	< 1	< 1
Nickel	0,059	0,047	0,072	< 1	< 1
Molybdän	0,008	0,017	0,003	< 1	< 1

**Tab. 27:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen D5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

				Nach DIN EN ISO 17294-2 E29	
<b>D5</b>	Blindwert (Rauschen)	60 °C Wert in Verd.	40 °C Wert in Verd.	60 °C x 1000	40 °C x 1000
Einheit	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l
Chrom	-0,068	-0,366	0,098	< 1	< 1
Mangan	-0,011	0,007	-0,005	< 1	< 1
Eisen	0,411	2,458	1,225	< 10	< 10
Cobalt	-0,004	0,003	-0,021	< 1	< 1
Nickel	-0,019	0,07	0,038	< 1	< 1
Molybdän	0,017	0,031	0,027	< 1	< 1

**Tab. 28:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen Y5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

				Nach DIN EN ISO 17294-2 E29	
<b>Y5</b>					
Einheit	Blindwert (Rauschen) µg/l	60 °C Wert in Verd. µg/l	40 °C Wert in Verd. µg/l	60 °C x 1000 mg/l	40 °C x 1000 mg/l
Chrom	0,006	0,223	0,88	< 1	< 1
Mangan	-0,004	-0,006	0,006	< 1	< 1
Eisen	0,039	1,043	0,55	< 10	< 10
Cobalt	0,006	0,004	0,001	< 1	< 1
Nickel	0,002	0,052	0,0037	< 1	< 1
Molybdän	0,009	0,024	0,007	< 1	< 1

**Tab. 29:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen A5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

				Nach DIN EN ISO 17294-2 E29	
<b>A5</b>					
Einheit	Blindwert (Rauschen) µg/l	60 °C Wert in Verd. µg/l	40 °C Wert in Verd. µg/l	60 °C x 1000 mg/l	40 °C x 1000 mg/l
Chrom	-0,157	-0,339	-0,739	< 1	< 1
Mangan	-0,004	0,005	0,001	< 1	< 1
Eisen	0,386	1,606	1,002	< 10	< 10
Cobalt	0,001	0,004	-0,009	< 1	< 1
Nickel	-0,002	0,075	0,037	< 1	< 1
Molybdän	0	0,025	0,006	< 1	< 1

**Tab. 30:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen X5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

				Nach DIN EN ISO 17294-2 E29	
<b>X5</b>					
Einheit	Blindwert (Rauschen) µg/l	60 °C Wert in Verd. µg/l	40 °C Wert in Verd. µg/l	60 °C x 1000 mg/l	40 °C x 1000 mg/l
Chrom	-0,055	0,016	-0,11	< 1	< 1
Mangan	0,014	0,077	0,081	< 1	< 1
Eisen	0,327	1,91	1,262	< 10	< 10
Cobalt	0,02	0,03	0,008	< 1	< 1
Nickel	0,005	0,076	0,066	< 1	< 1
Molybdän	0,003	0,023	0,015	< 1	< 1



**Tab. 31:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen C5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

<b>C5</b>				Nach DIN EN ISO 17294-2	
				E29	
Einheit	Blindwert (Rauschen) µg/l	60 °C Wert in Verd. µg/l	40 °C Wert in Verd. µg/l	60 °C x 1000 mg/l	40 °C x 1000 mg/l
Chrom	-0,027	-0,272	-0,11	< 1	< 1
Mangan	-0,017	0,012	0,002	< 1	< 1
Eisen	0,386	1,573	1,354	< 10	< 10
Cobalt	-0,008	-0,004	-0,001	< 1	< 1
Nickel	0,009	0,08	0,084	< 1	< 1
Molybdän	0,015	0,052	0,041	< 1	< 1

**Tab. 32:** Laborergebnisse (EWE AG) der Konzentration ausgewählter Metallpartikel in gealterter Aminwaschlösungen B5 nach vierwöchiger Korrosionszeit bei 40 und 60 °C.

<b>B5</b>				Nach DIN EN ISO 17294-2	
				E29	
Einheit	Blindwert (Rauschen) µg/l	60 °C Wert in Verd. µg/l	40 °C Wert in Verd. µg/l	60 °C x 1000 mg/l	40 °C x 1000 mg/l
Chrom	-0,171	0,01	-0,045	< 1	< 1
Mangan	-0,003	0,021	-0,001	< 1	< 1
Eisen	0,18	1,597	0,814	< 10	< 10
Cobalt	0,023	0,024	0,002	< 1	< 1
Nickel	0,019	0,115	0,04	< 1	< 1
Molybdän	-0,006	0,016	0,005	< 1	< 1

**Versuchsbilder (den gedruckten Exemplaren als elektronische Datei/CD beigelegt)**

Zu 4.3 Schäumungsverhalten in Labormaßstab (von links oben nach rechts unten aufsteigende Datei Druckexemplar)



IMG\_7569



IMG\_7570



IMG\_7573



IMG\_7575



IMG\_7576



IMG\_7577



IMG\_7579



IMG\_7580



IMG\_7581



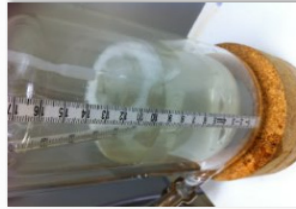
IMG\_7582



IMG\_7583



IMG\_7584



IMG\_7586



IMG\_7587



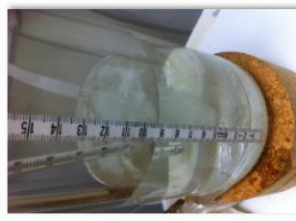
IMG\_7588



IMG\_7589



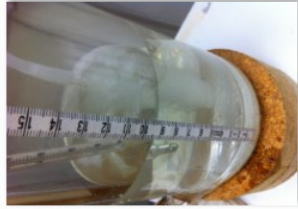
IMG\_7590



IMG\_7591



IMG\_7592



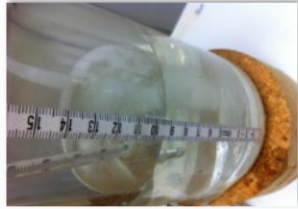
IMG\_7593



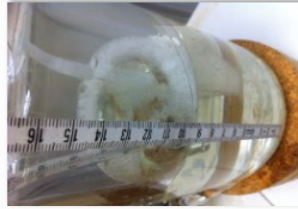
IMG\_7594



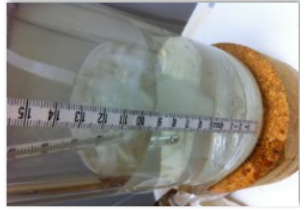
IMG\_7595



IMG\_7600



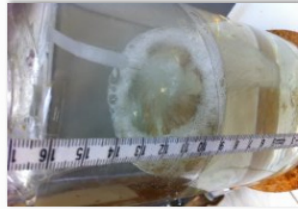
IMG\_7601



IMG\_7602



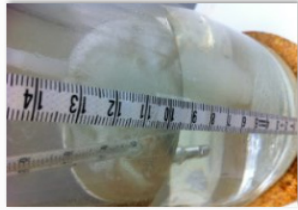
IMG\_7610



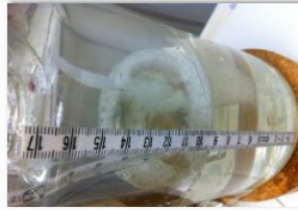
IMG\_7611



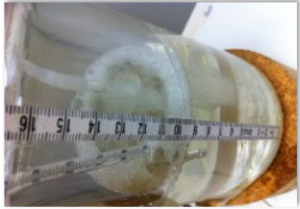
IMG\_7597



IMG\_7603



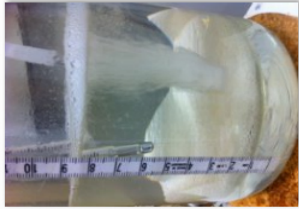
IMG\_7612



IMG\_7613



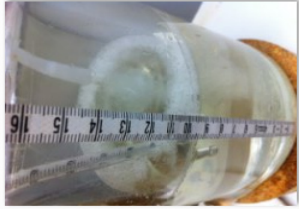
IMG\_7620



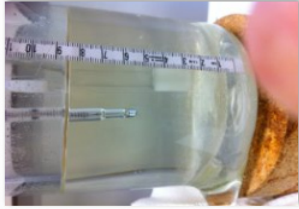
IMG\_7626



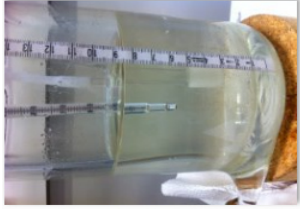
IMG\_7614



IMG\_7621



IMG\_7630



IMG\_7616



IMG\_7622



IMG\_7631



IMG\_7617



IMG\_7623



IMG\_7632



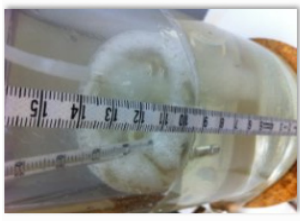
IMG\_7618



IMG\_7624



IMG\_7633



IMG\_7619



IMG\_7625



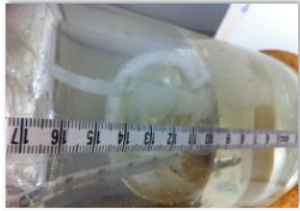
IMG\_7634



IMG\_7635



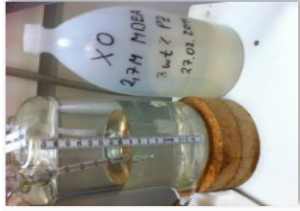
IMG\_7636



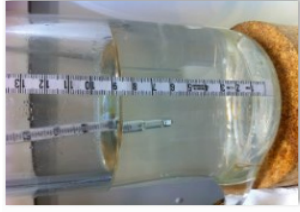
IMG\_7637



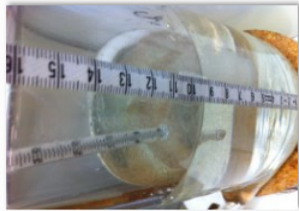
IMG\_7638



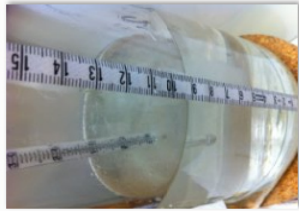
IMG\_7659



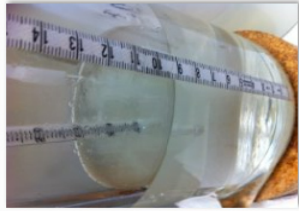
IMG\_7660



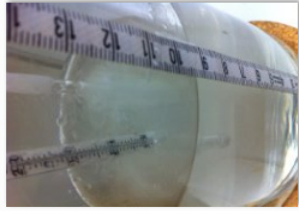
IMG\_7661



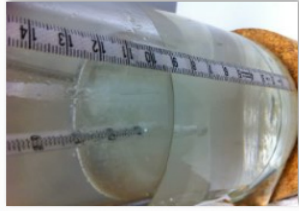
IMG\_7662



IMG\_7663



IMG\_7664



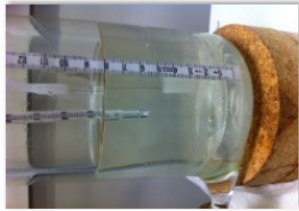
IMG\_7665



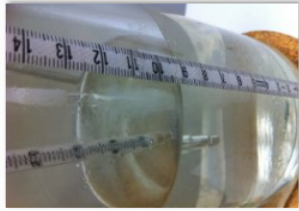
IMG\_7666



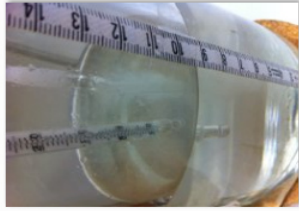
IMG\_7667



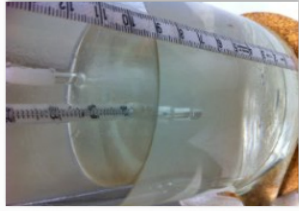
IMG\_7668



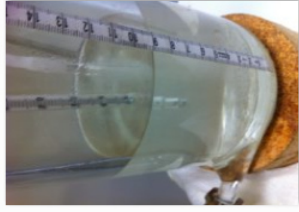
IMG\_7669



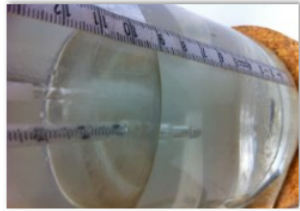
IMG\_7670



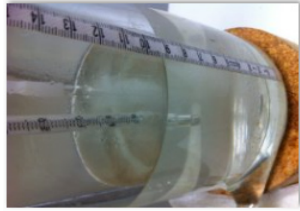
IMG\_7671



IMG\_7672



IMG\_7673



IMG\_7674



IMG\_7677



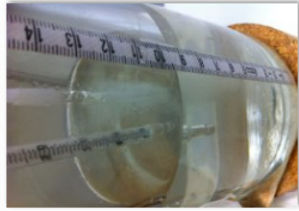
IMG\_7678



IMG\_7679



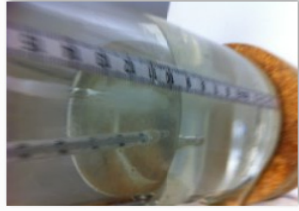
IMG\_7681



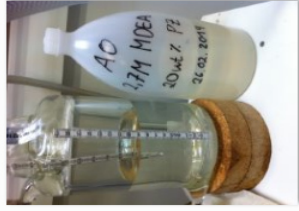
IMG\_7682



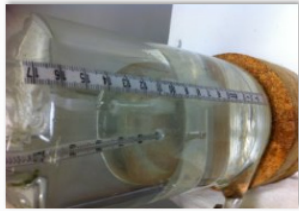
IMG\_7683



IMG\_7684



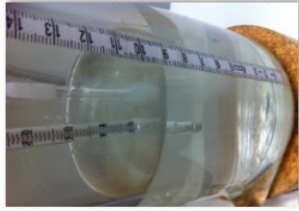
IMG\_7694



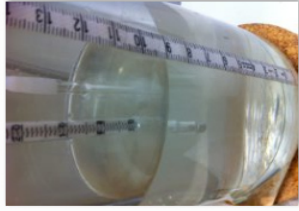
IMG\_7696



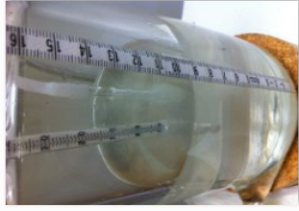
IMG\_7697



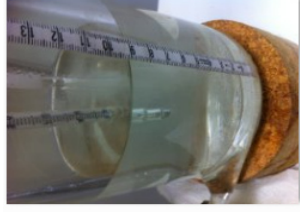
IMG\_7698



IMG\_7699



IMG\_7700



IMG\_7680

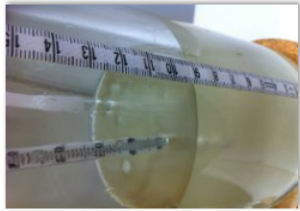


IMG\_7695



IMG\_7701

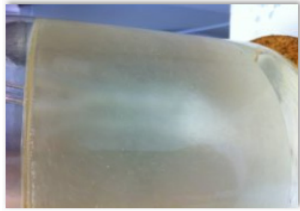




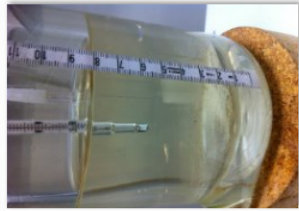
IMG\_7721



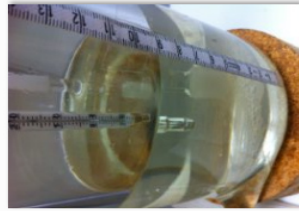
IMG\_7727



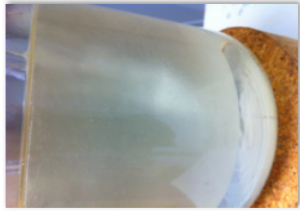
IMG\_7722



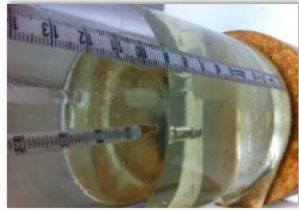
IMG\_7728



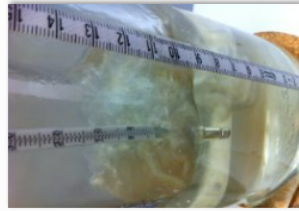
IMG\_7734



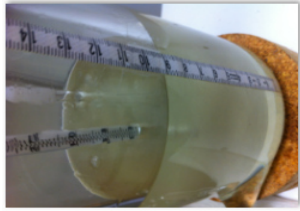
IMG\_7723



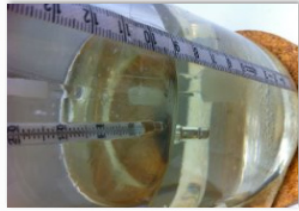
IMG\_7729



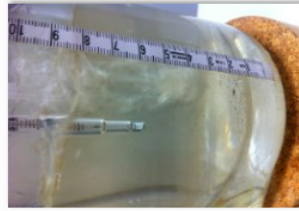
IMG\_7735



IMG\_7724



IMG\_7730



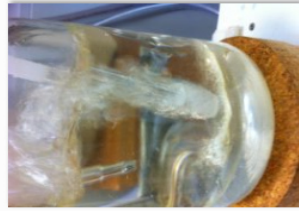
IMG\_7736



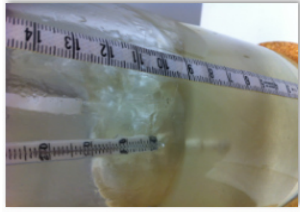
IMG\_7725



IMG\_7731



IMG\_7737



IMG\_7726

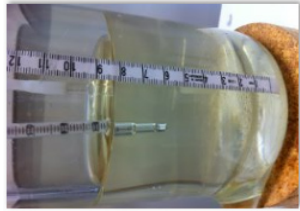


IMG\_7732

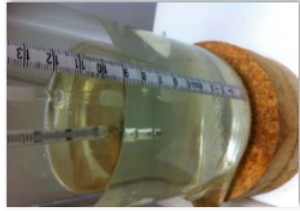


IMG\_7738

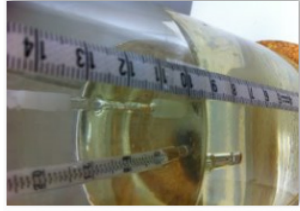




IMG\_7739



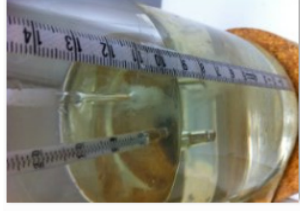
IMG\_7740



IMG\_7741



IMG\_7742



IMG\_7743



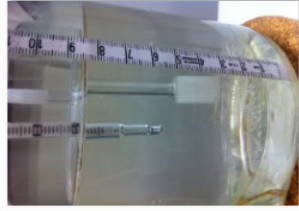
IMG\_7744



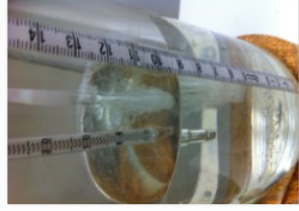
IMG\_7745



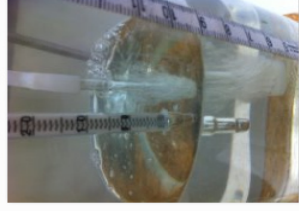
IMG\_7748



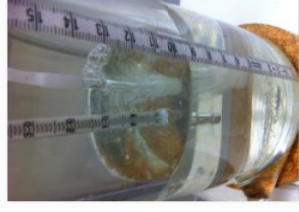
IMG\_7749



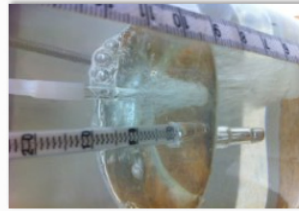
IMG\_7750



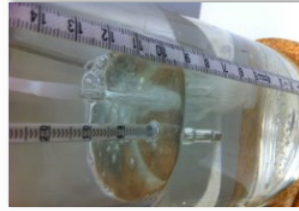
IMG\_7751



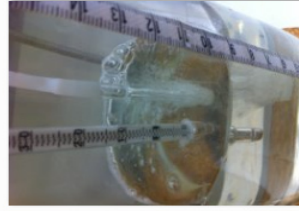
IMG\_7752



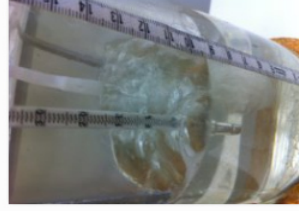
IMG\_7753



IMG\_7754



IMG\_7755



IMG\_7756



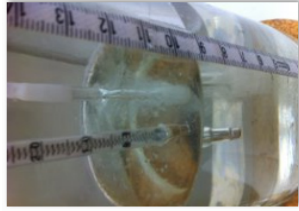
IMG\_7757



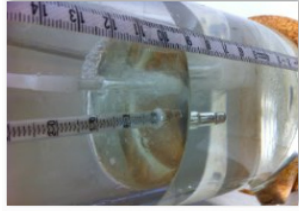
IMG\_7758



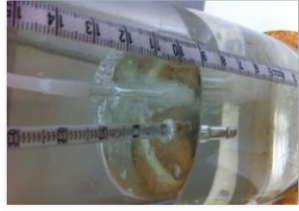
IMG\_7759



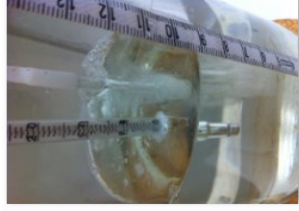
IMG\_7760



IMG\_7761



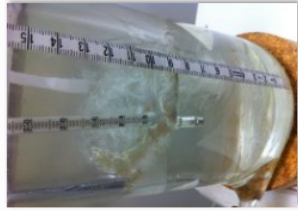
IMG\_7762



IMG\_7763



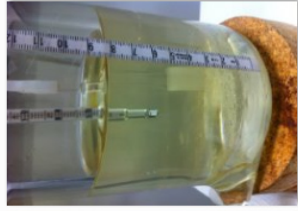
IMG\_7764



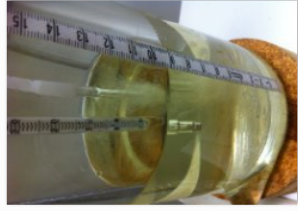
IMG\_7765



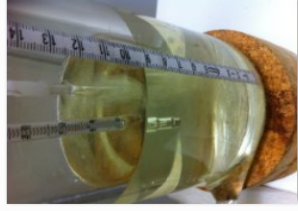
IMG\_7766



IMG\_7767



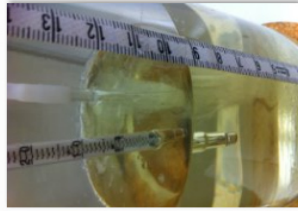
IMG\_7768



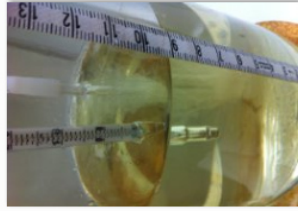
IMG\_7769



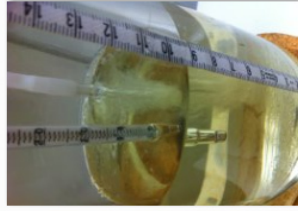
IMG\_7770



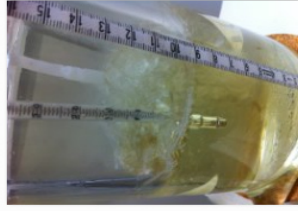
IMG\_7771



IMG\_7772



IMG\_7773



IMG\_7774



IMG\_7775



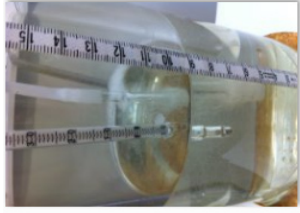
IMG\_7805



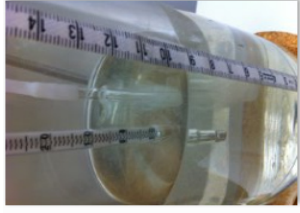
IMG\_7806



IMG\_7807



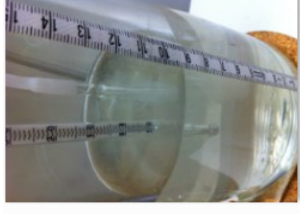
IMG\_7808



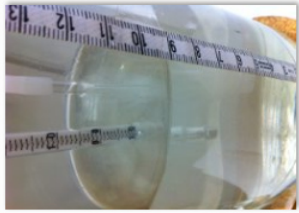
IMG\_7809



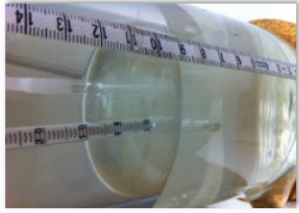
IMG\_7810



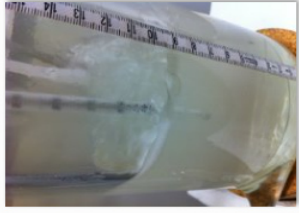
IMG\_7811



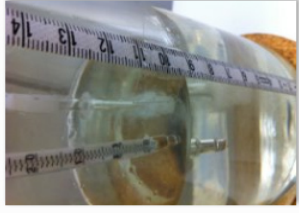
IMG\_7812



IMG\_7813



IMG\_7814



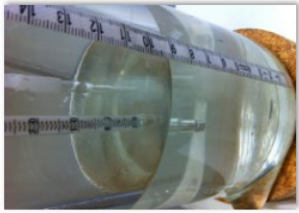
IMG\_7815



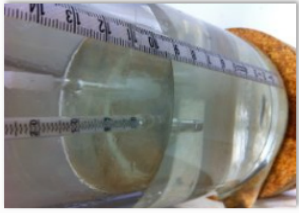
IMG\_7816



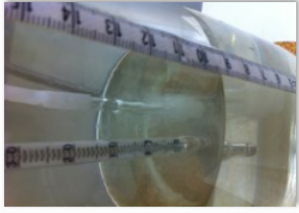
IMG\_7817



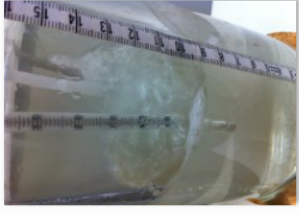
IMG\_7818



IMG\_7819



IMG\_7820



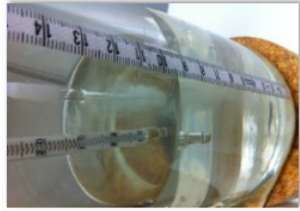
IMG\_7821



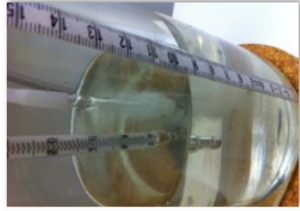
IMG\_7822



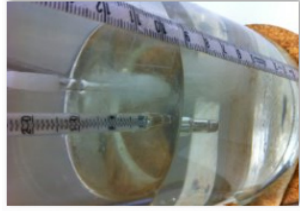
IMG\_7823



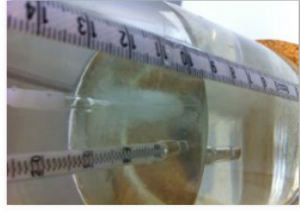
IMG\_7824



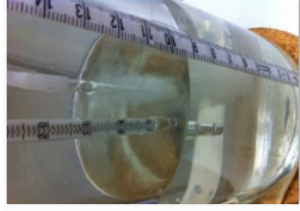
IMG\_7825



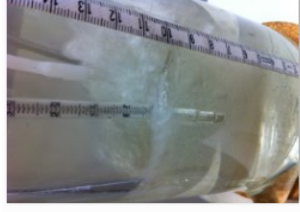
IMG\_7826



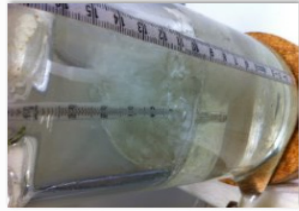
IMG\_7827



IMG\_7828



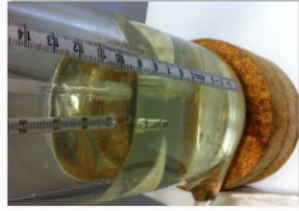
IMG\_7829



IMG\_7830



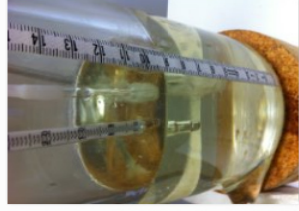
IMG\_7919



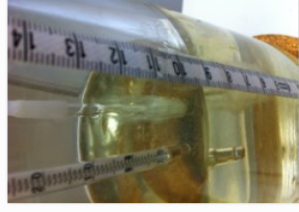
IMG\_7920



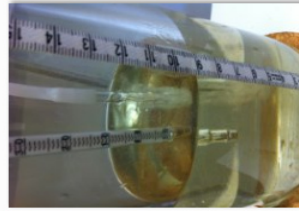
IMG\_7921



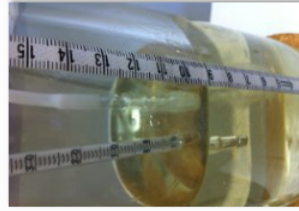
IMG\_7922



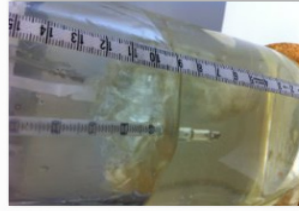
IMG\_7923



IMG\_7924



IMG\_7925



IMG\_7926



IMG\_7927



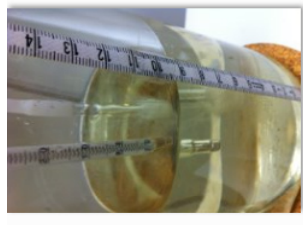
IMG\_7928



IMG\_7929



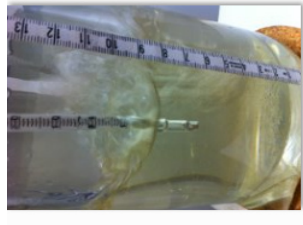
IMG\_7930



IMG\_7931



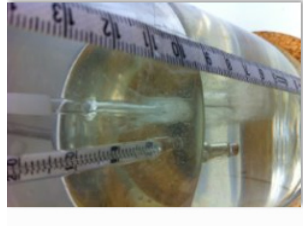
IMG\_7932



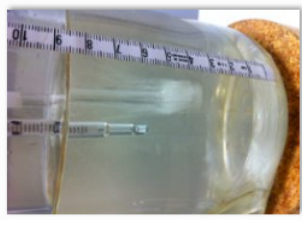
IMG\_7933



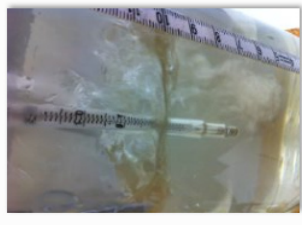
IMG\_7951



IMG\_7952



IMG\_7953



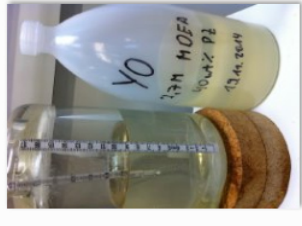
IMG\_7954



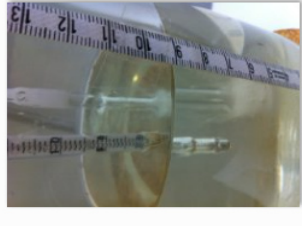
IMG\_7955



IMG\_7956



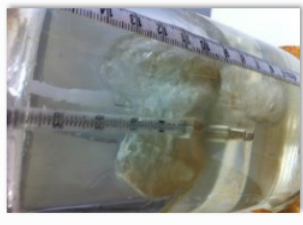
IMG\_7957



IMG\_7958



IMG\_7959



IMG\_7960



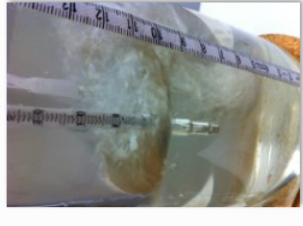
IMG\_7961



IMG\_7962



IMG\_7963



IMG\_7964



IMG\_7965



IMG\_7999

(exemplarisch IMG\_7999 für eine gealterte Waschlösung)

Zu 4.4 Schäumungsverhalten in Technikumsmaßstab (exemplarisch selbstgealterte Lösung X5, analog elektronischer Datei Druckexemplar)

20 °C

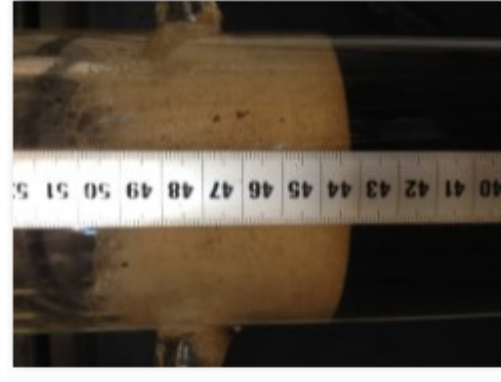
(CO<sub>2</sub>-Begasung 5,00 m/s und Berieselungsdichte von 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1314



IMG\_1315



IMG\_1316

(CO<sub>2</sub>-Begasung 5,00 m/s und Berieselungsdichte von 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1317



IMG\_1318



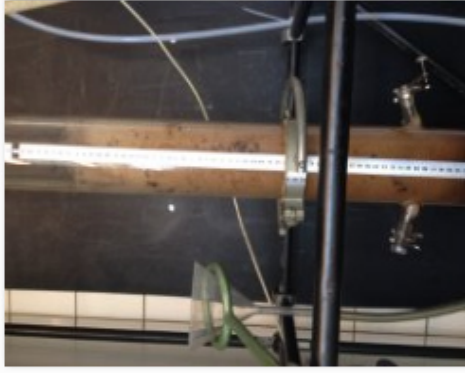
IMG\_1319



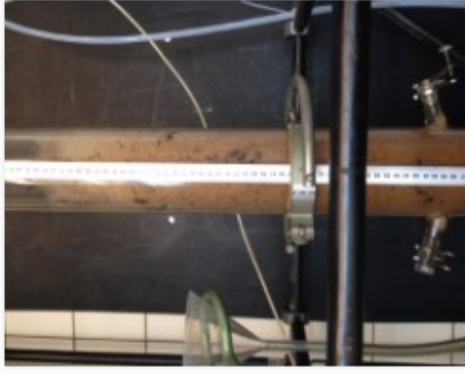
(CO<sub>2</sub>-Begasung 10,00 m/s und Berieselungsdichte von 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1347



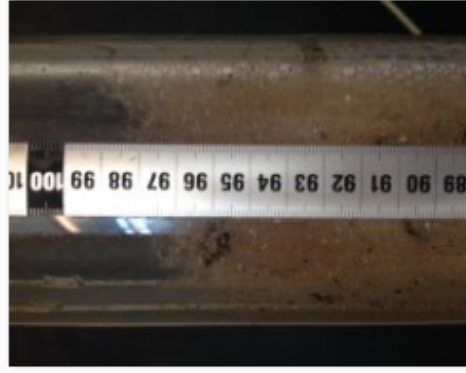
IMG\_1348



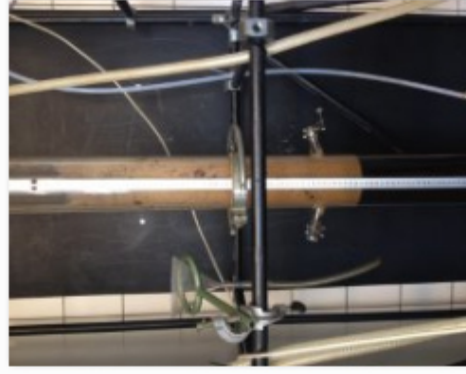
IMG\_1349



IMG\_1350



IMG\_1351



IMG\_1352

(CO<sub>2</sub>-Begasung 10,00 m/s und Berieselungsdichte von 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1353



IMG\_1354



IMG\_1355



IMG\_1356

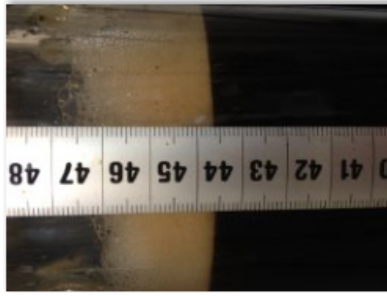


IMG\_1357



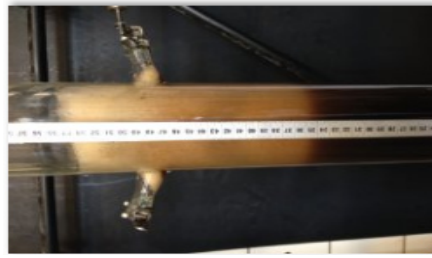
IMG\_1358

(ohne CO<sub>2</sub>-Begasung, Berieselungsdichte links 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1291

(ohne CO<sub>2</sub>-Begasung, Berieselungsdichte links 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1292



IMG\_1293



IMG\_1294



IMG\_1295



IMG\_1296

40 °C

(CO<sub>2</sub>-Begasung 5,00 m/s und Berieselungsdichte von 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1364



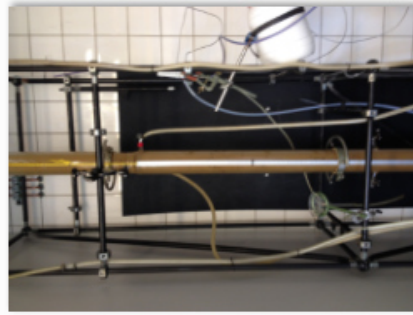
IMG\_1365



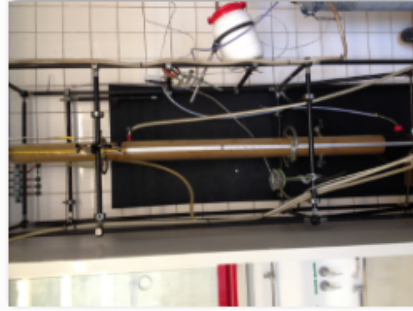
IMG\_1366



IMG\_1367



IMG\_1368



IMG\_1369

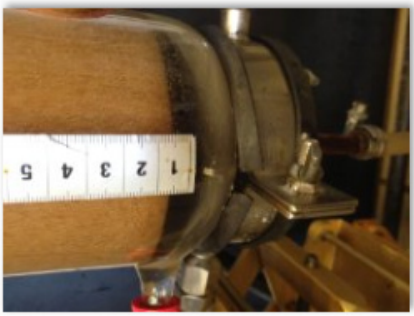


IMG\_1370

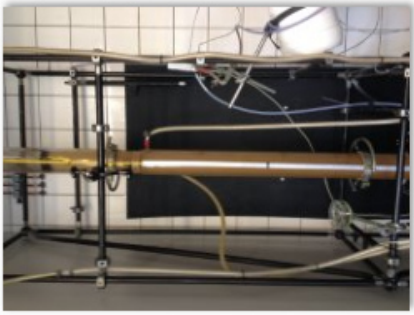


IMG\_1371

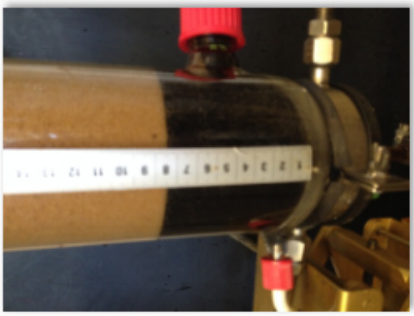
(CO<sub>2</sub>-Begasung 5,00 m/s und Berieselungsdichte von 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



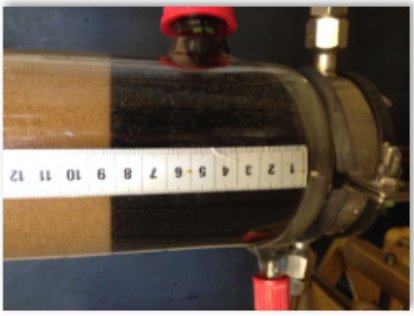
IMG\_1372



IMG\_1375

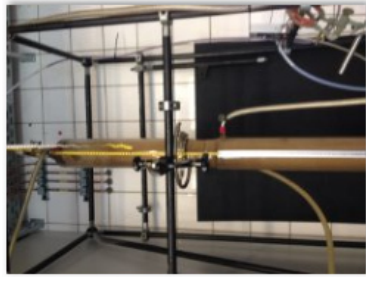


IMG\_1376

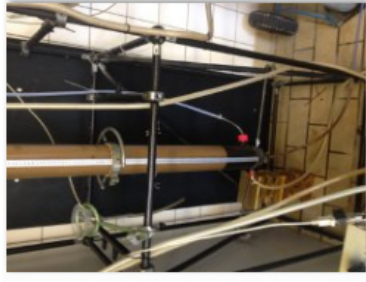


IMG\_1377

(CO<sub>2</sub>-Begasung 10,00 m/s und Berieselungsdichte von 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1378



IMG\_1379



IMG\_1380



IMG\_1381

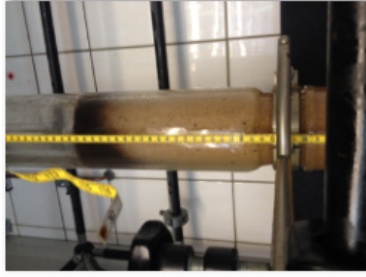


IMG\_1382

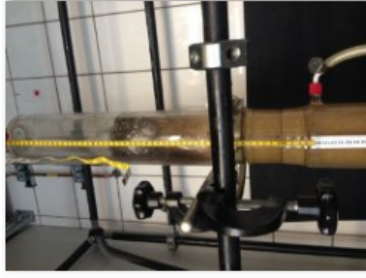
(CO<sub>2</sub>-Begasung 10,00 m/s und Berieselungsdichte von 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1383



IMG\_1384



IMG\_1385



IMG\_1386



IMG\_1387

(ohne CO<sub>2</sub>-Begasung, Berieselungsdichte links 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1297

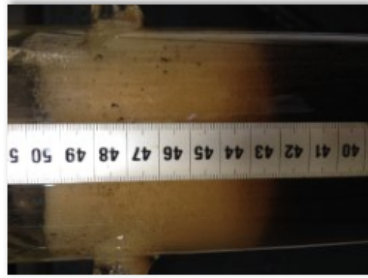


IMG\_1298

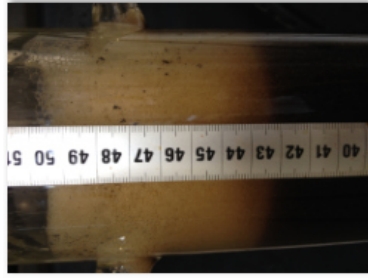
(ohne CO<sub>2</sub>-Begasung, Berieselungsdichte links 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1299



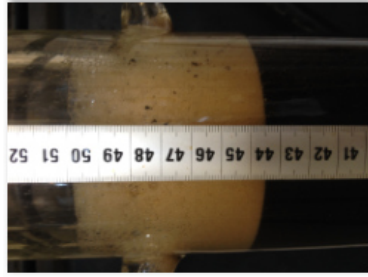
IMG\_1300



IMG\_1301



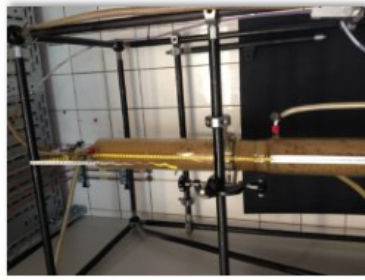
IMG\_1302



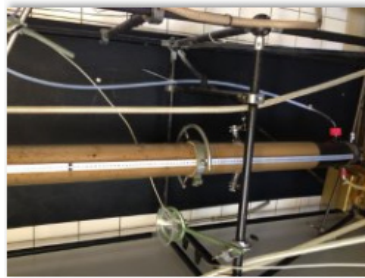
IMG\_1303

60 °C

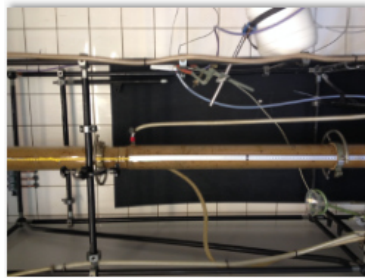
(CO<sub>2</sub>-Begasung 5,00 m/s und Berieselungsdichte von 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



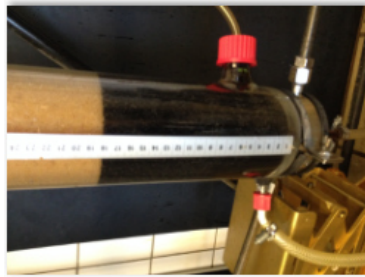
IMG\_1388



IMG\_1389



IMG\_1390

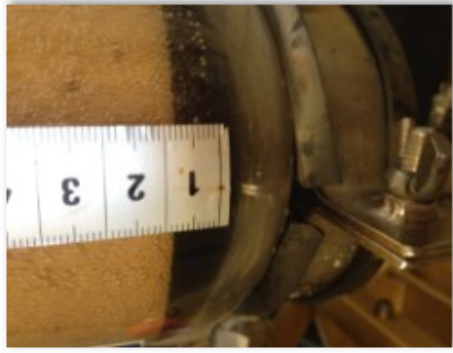


IMG\_1391



IMG\_1392

(CO<sub>2</sub>-Begasung 5,00 m/s und Berieselungsdichte von 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



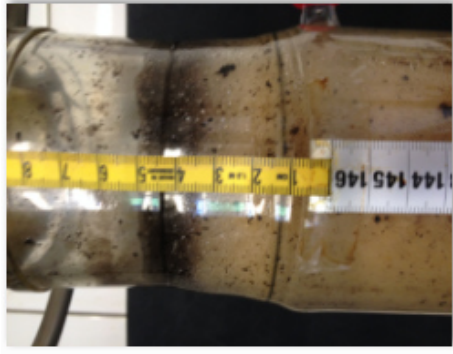
IMG\_1393



IMG\_1394



IMG\_1395



IMG\_1396

(CO<sub>2</sub>-Begasung 10,00 m/s und Berieselungsdichte von 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1397



IMG\_1398



IMG\_1399



IMG\_1400



(CO<sub>2</sub>-Begasung 10,00 m/s und Berieselungsdichte von 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1401



IMG\_1402



IMG\_1403



IMG\_1404



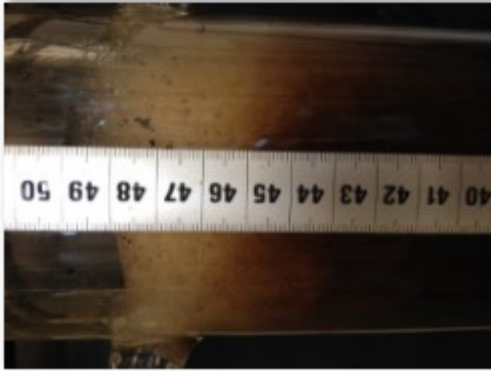
IMG\_1405

(ohne CO<sub>2</sub>-Begasung, Berieselungsdichte links 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1304

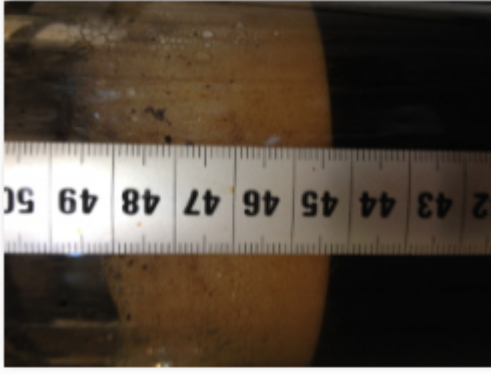
(ohne CO<sub>2</sub>-Begasung, Berieselungsdichte links 8,00 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h)



IMG\_1305



IMG\_1306

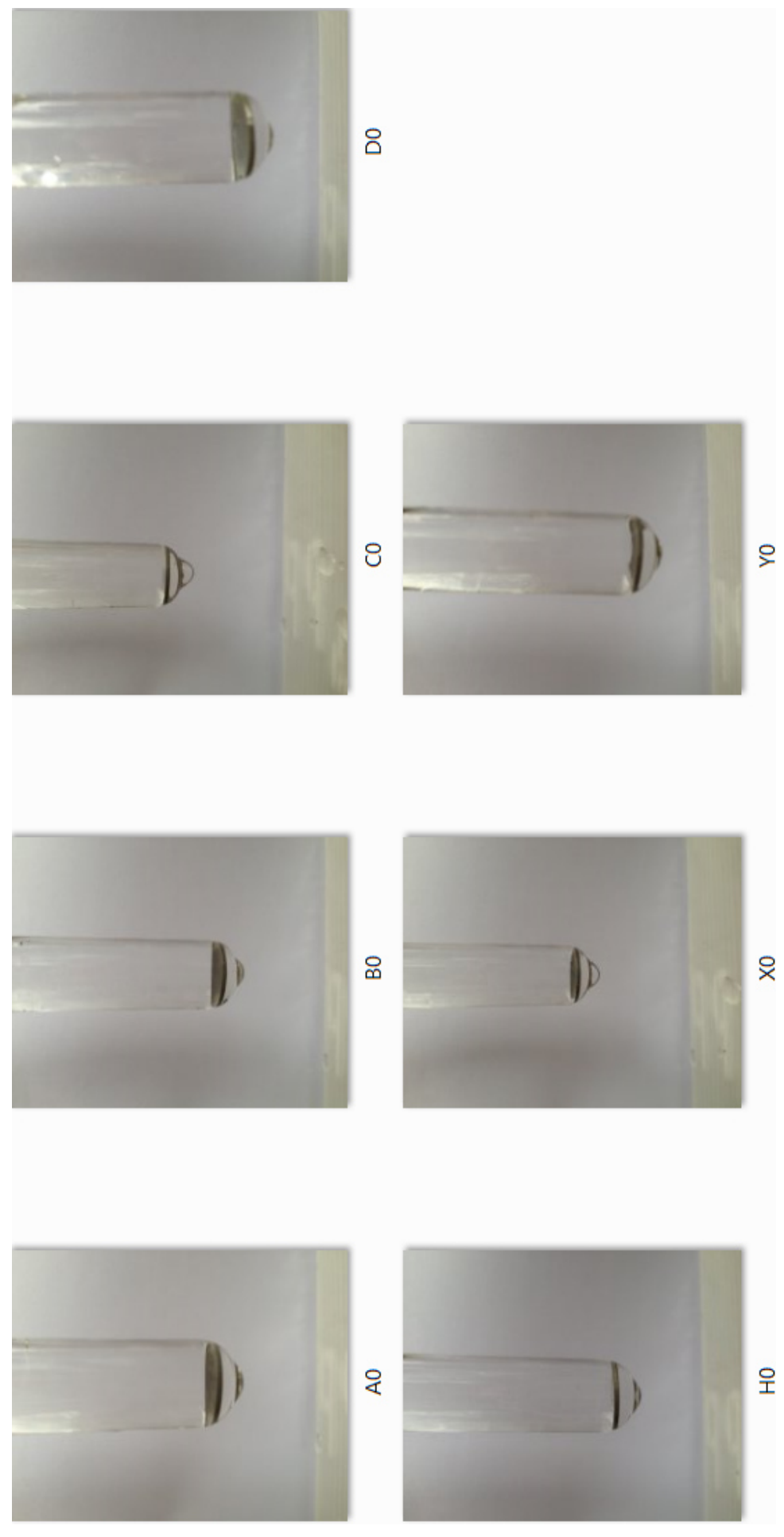


IMG\_1307

Zu 4.6 Korrosionsverhalten alkanolaminhaltiger, wässriger Lösungen (analog elektronischer Datei Druckexemplar)

40 °C

Zu Beginn der Korrosionstests; frische Lösungen (CD Druckexemplar: „40 °C → Anfang → Neue 40 °C“).



Zu Beginn der Korrosionstests; gealterte Lösungen (CD Druckexemplar: „40 °C → Anfang → Alte 40 °C“).



A5



B5



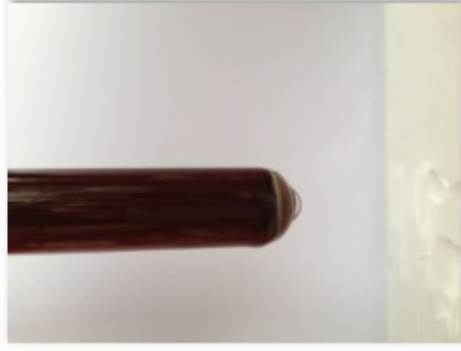
C5



D5



H0



X5



Y5

Zu Beginn der Korrosionstests; Übersicht frische und gealterte Lösungen (CD Druckexemplar: „40 °C → Anfang → Gesamt 40 °C“).



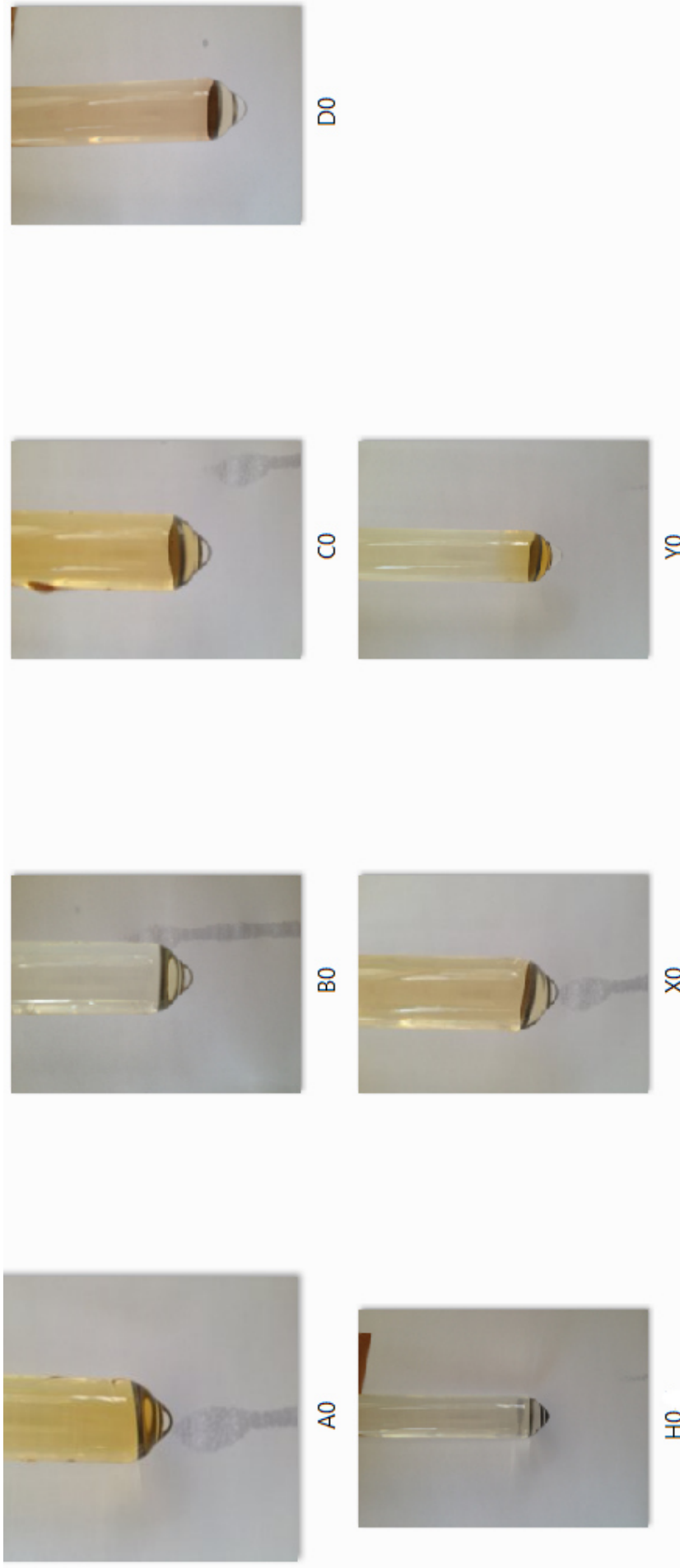
IMG\_0890



IMG\_0891

**40 °C**

Am Ende der Korrosionstests; frische Lösungen (CD Druckexemplar: „40 °C → Ende → neue 40 °C“).



Am Ende der Korrosionstests; gealterte Lösungen (CD Druckexemplar: „40 °C → Ende → alte 40 °C“).



A5



B5



C5



D5



H0



X5



Y5

60 °C

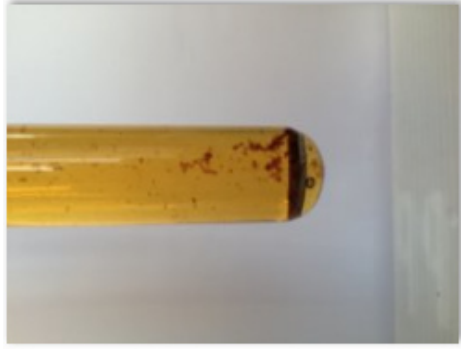
Am Ende der Korrosionstests; zu Beginn frische Lösungen (CD Druckexemplar: „60 °C → Ende → Neue 60 °C“).



A5



B5



C5



D5



H0



X5



Y5



Am Ende der Korrosionstests; zu Beginn gealterte Lösungen (CD Druckexemplar: „60 °C → Ende → Alte 60 °C“).



A5



B5



C5



D5



H0



X5



Y5

Am Ende der Korrosionstests; zu Beginn frische und gealterte Lösungen (CD Druckexemplar: „60 °C → Ende → Gesamt 60 °C“).



IMG\_0828



IMG\_0829