

**Energetische Integration der CO₂-Gewinnung
direkt aus der Luft und seiner Methanisierung
mit erneuerbarem Wasserstoff**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr. rer. nat.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen

der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Yu Qiao

aus

Liaoning, China

Tag der mündlichen Prüfung: 23.09.2021

1. Gutachter: Prof. Dr. David W. Agar

2. Gutachter: Prof. Dr. Jörg Tiller

Dortmund 2022

Danksagung

Diese Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik an der Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen der TU Dortmund in den Jahren 2012 bis 2018 entstanden.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. D. W. Agar gilt mein besonderer Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die interessante Themenstellung, die anregenden fachlichen Diskussionen sowie die herzliche Aufnahme an seinen Lehrstuhl. Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jörg Tiller für sein Engagement bei der Begutachtung, sowie Herrn Prof. Dr. Dieter Vogt für sein Mitwirken in der Prüfungskommission.

Die Arbeit wäre ohne die Zusammenarbeit mit studentischen Hilfskräften, Forschungspraktikanten sowie Bachelor- und Masteranden nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich für die anregenden Diskussionen und die vielen, gemeinsamen Erfolgserlebnisse herzlich bei: Jan Haertel, Rodrigo Ortiz; Claudia Guarin, Yee-tong Voon, Fabian Pieper, Jie Gao, Weijie Chi, Mike Kuhnigk, Raj Schneider, Samy Alyoubi, Christelle-Lili Lontsi-Kenne, Pushkar S. Marthe, Bastian Weith, Anke Hellwig, Pourya Azadi und Fabian Krull.

Für die Unterstützung bei den Laborarbeiten bedanke ich mich bei Michael Schlüter und Julian Gies. Mein besonderer Dank gilt den Kollegen des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik während meiner Promotion.

Ein großer Dank gilt den wissenschaftlichen Werkstätten der Technischen Universität Dortmund: dem Glasapparatebau für die hochpräzise Fertigung, Beratung in der Konstruktion und Improvisationstalent in der Not.

Weiterer möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die vielen hilfreichen sprachlichen Anmerkungen bei Dr. Volker Manz bedanken.

Mein größter Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie. Ganz besonders danke ich meinem Ehrmann Di Wang und meiner Tochter Ella Ruoqiao Wang. Ihr habt meine Stimmung gehoben, wenn es schwierig wurde. Ihr habt euch mit mir gefreut, wenn es gut lief. Ihr habt einen Großteil meiner Motivation ausgemacht. Zuletzt gilt mein größter Dank meinen Eltern und meinem Bruder, für die bedingungslose Unterstützung, den uneingeschränkten Rückhalt und das Verständnis, die steige Motivation und die liebevolle und erheiternde Ablenkung.

Für meine Eltern und meine Familie

Abstract

Global warming is posing a threat to our environment and our life. The major cause of global warming is the increase global atmospheric CO₂ concentration from 280 ppm in the preindustrial era to 415 ppm in 2020. The heavy reliance on fossil fuels as the primary energy sources results in globally over 30 Gt/year of energy-related CO₂ emissions in this decade. To address the global issues of the threat of climate change, a common goal for limiting global warming was set in the Paris Agreement by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) in 2015, which aims to restrict the global average increase in temperature to 1.5-2 °C by the end of this century. Moreover, the IPCC 2018 special Report restates the consensus of reducing the global net greenhouse gas emissions to zero by 2050. This indicates that a transition to net-zero CO₂ emissions by 2050 is imperative.

There are three main pathways for achieving the target of net-zero CO₂ emissions. The first pathway is using renewable energy instead of fossil fuels as primary energy to reduce the sources of CO₂ emissions. The second pathway is scaling up of carbon dioxide removal technologies, namely the carbon capture and storage (CCS) technologies to lower current CO₂ emission rates from large stationary sources. The last pathway is applying the negative emissions technologies (NETs) to recapture the carbon dioxide previously released due to human activities in the atmosphere.

Among all the carbon dioxide removal (CDR) technologies, direct air capture (DAC) of CO₂ with chemicals is the most promising NET with advantages such as a low demand of land and water use, high flexibility for location choosing, high technical feasibility, high scalability, and low risk. DAC faces the only significant challenge of decreasing its high costs.

An attractive alternative to circumvent the intensive energy requirements for the regeneration of the adsorbents in the DAC is the coupling of the endothermic DAC process with an exothermic process such as Power to Gas (Methane), i.e. the conversion of surplus renewable energy into chemical energy in the form of gas. The exothermic Sabatier reaction for the methanation of CO₂ with renewable hydrogen is able to supply the heat to the DAC and thus reduce the cost for recapturing CO₂ from ambient air.

Based on this idea, a concept of an energetic integrated DAC-PtG system has been introduced in this work. The energetic integrated processes have been modeled and simulated with the software Aspen Custom Modeler® (ACM). The heat recovery system has been optimized by using a Pinch analysis. A systematic analysis of the energy demand and an economic evaluation have been made in order to evaluate the potential value of this concepts.

Besides the energetic analysis of the integrated DAC-PtG system, the experimental studies for the DAC and methanation process were carried out separately in the laboratory. Lewatit® VP OC1065 has been selected from the adsorbent screening tests as the most suitable adsorbent for the DAC process. In order to identify its thermodynamic and kinetic performances during the ad- and desorption process, the adsorbent Lewatit® VP OC1065 has been examined in a monolithic and a fixed-bed adsorber. The methanation of CO₂ has also been investigated with a parameter study using the method of statistical test planning on the 5 wt.% Ru/Al₂O₃ catalyst in an isothermal fixed-bed reactor.

The results of this work present the possibility to integrate a DAC facility with a PtG device applying heat exchange to reduce the price of CO₂ recovery from ambient air and to enhance the energy efficiency.

Zusammenfassung

Die globale Erwärmung stellt eine Bedrohung für unsere Umwelt und unser Leben dar. Um die globalen Probleme der Bedrohung durch den Klimawandel anzugehen, hat das IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) im Jahr 2015 im „Paris Agreement“ ein gemeinsames Ziel zur Begrenzung der globalen Erwärmung festgelegt, wonach der Anstieg der globalen Temperatur bis zum Ende dieses Jahrhunderts auf unter 1,5–2 °C begrenzt werden muss. Darüber hinaus herrscht im IPCC-Sonderbericht 2018 Konsens über die Notwendigkeit, die globalen Netto-Treibhausgasemissionen bis 2050 auf null zu senken.

Die Hauptwege zur Erreichung des Ziels der Netto-Null-CO₂-Emissionen sind einerseits die Verwendung erneuerbarer Energien anstelle fossiler Brennstoffe als Primärenergie zur Reduzierung der CO₂-Emissionsquellen und andererseits die Skalierung der CDR-Technologien (Carbon Dioxide Removal), das heißt der CCS-Technologien (Carbon Capture and Storage) zur Senkung der aktuellen CO₂-Emissionsraten aus großen stationären Quellen und der NETs (Negative Emission Technologies) zur Rückgewinnung des zuvor aufgrund menschlicher Aktivitäten in der Atmosphäre freigesetzten Kohlendioxids.

Unter allen CDR-Technologien ist DAC (Direct Air Capture) mit Chemikalien die vielversprechendste Technologie für die NETs. Sie bietet eine Reihe von Vorteilen, so etwa eine geringe Land- und Wassernutzung und eine hohe Standortflexibilität, eine gute technische Machbarkeit und hohe Skalierbarkeit sowie ein geringes Risiko. Die große Herausforderung besteht jedoch darin, die hohen Kosten zu senken.

Angesichts des intensiven Energiebedarfs für die Regeneration der Adsorbentien in DAC wäre eine Kopplung des DAC-Prozesses mit einem anderen wärmeerzeugenden Prozess wie Power to Gas (Methan), also die Umwandlung von überschüssiger erneuerbarer Energie in chemische Energie in Form von Gas, äußerst interessant und mit Synergieeffekten verbunden. Die exotherme Sabatier-Reaktion zur Methanisierung von CO₂ kann dem DAC-Prozess die Abwärme zur Erzeugung der Chemikalien zuführen. Eine energetische Integration des DAC-Prozesses und seiner Methanisierung mit erneuerbarem Wasserstoff könnte die Kosten für die Rückgewinnung des CO₂ aus der Umgebungsluft senken. Basierend auf dieser Idee wird in der vorliegenden Dissertation das Konzept eines energetisch integrierten DAC-PtG-Systems vorgestellt. Die Modellierung und Simulation der energetisch integrierten Prozesse erfolgt mit der Software Aspen Custom Modeler® (ACM). Die Wärmerückgewinnungssysteme werden mithilfe einer Pinch-Analyse optimiert. Eine systematische Analyse des Energiebedarfs und eine wirtschaftliche Analyse erlauben es, das Potenzial dieses Konzepts zu bewerten.

Neben der energetischen Analyse des integrierten DAC-PtG-Systems werden die experimentellen Untersuchungen in der DAC- und Methanisierungsanlage im Labor durchgeführt. Infolge von Adsorbentien-Screening-Tests fiel die Wahl auf Lewatit® VP OC1065 als das am besten geeignete Adsorbens für den DAC-Prozess. Es wird in einem monolithischen und einem Festbett-Adsorber untersucht, um sein thermodynamisches und kinetisches Verhalten während des Ad- und Desorptionsprozesses zu identifizieren. Die Betrachtung der Methanisierung von CO₂ erfolgt mit einer Parameterstudie unter Verwendung der Methode statistischer Testplanung am 5-Gew.-%-Ru/Al₂O₃-Katalysator in einem isothermen Festbettreaktor.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten die Möglichkeit, eine DAC-Anlage in eine PtG-Anlage mit Wärmeaustausch zu integrieren, um den Preis für die CO₂-Rückgewinnung aus der Umgebungsluft zu senken und die Energieeffizienz zu verbessern.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	V
Abkürzungen	V
Formelzeichen	VI
Indizes.....	IX
Griechische Symbole.....	X
Bildverzeichnis.....	XII
Tabellenverzeichnis.....	XVII
1 Einleitung und Motivation.....	1
2 Stand der Technik.....	5
2.1 Negativemissionstechnologien (NETs).....	5
2.2 DirectDirect Air Capture	6
2.2.1 Konzept und Entwicklung.....	6
2.2.2 Demonstrationsprojekte für ein kommerzielles DAC-Verfahren.....	8
2.2.3 Verwertung des CO ₂	9
2.2.4 DAC-integrierte Prozesse	10
2.3 Power-to-Gas.....	11
3 Konzeptbeschreibung	12
4 Theoretischer Hintergrund.....	14
4.1 Adsorption in der Gasphase.....	14
4.1.1 Ad- und Desorption.....	14
4.1.2 Adsorptionsmittel.....	15
4.1.3 Mechanismen	17
4.2 CO ₂ -Methanisierung.....	17
4.2.1 Katalysator	17
4.2.2 Thermodynamik.....	18
4.2.3 Kinetik	21
4.2.4 Erdgasspezifikationen	22
4.3 Wärmeüberträger.....	23
4.3.1 Bauarten der Wärmeüberträger.....	23
4.3.2 Auslegung der Wärmeüberträger.....	23

5	Experimente und Auswertungen	27
5.1	Monolithischer Adsorber.....	27
5.1.1	Auslegung des Adsorbers	27
5.1.2	Experimenteller Versuchsaufbau	28
5.1.3	Materialien und Präparationsmethoden	30
5.1.4	Auswertung	34
5.1.5	Ergebnisse und Diskussion	34
5.1.5.1	Ethylendiamin-Metal-Organic-Framework-74 (ED-Mg-MOF-74).....	35
5.1.5.2	Polyethylenimin (PEI)	39
5.1.5.3	Tetraethylenpentamin (TEPA).....	40
5.1.5.4	Lewatit® VP OC 1065.....	41
5.1.5.5	Vergleich der Adsorbentien	43
5.2	Festbettadsorption.....	44
5.2.1	Experimenteller Versuchsaufbau und Analytik	44
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	47
5.2.2.1	Einfluss von Feuchtigkeit auf die Adsorption	47
5.2.2.2	Einfluss von Feuchtigkeit auf Adsorptionsisotherm.....	49
5.2.2.3	Einfluss von Stripping-Gas auf Desorption	52
5.3	CO ₂ -Methanisierung in Pilotanlage.....	54
5.3.1	Versuchsaufbau und Analytik.....	55
5.3.2	Ergebnisse und Diskussion	58
6	Modellierung und Simulation.....	64
6.1	CO ₂ -Adsorber.....	64
6.1.1	Gleichgewichtsisothermen-Modell	64
6.1.1.1	Einzelkomponenten-Adsorptionsisothermen.....	64
6.1.1.2	Co-Adsorption von Kohlendioxid und Wasser.....	66
6.1.2	Kinetik-Modell.....	66
6.1.2.1	Modellannahmen und Gleichungen	67
6.1.2.2	Anfangs- und Randbedingungen	69
6.1.2.3	Simulationsergebnisse und Diskussion.....	69
6.1.3	Festbett-Adsorber-Modell.....	72
6.1.3.1	Modellannahmen und Gleichungen	72
6.1.3.2	Anfangs- und Randbedingungen	74
6.1.4	Simulationsergebnisse und Diskussion.....	75

6.2	Integrierter Gesamtprozess	81
6.2.1	Modellierung des monolithischen Adsorbers	82
6.2.1.1	Kinetische Modelle und Annahmen	82
6.2.1.2	Gleichungen im Adsorber	83
6.2.1.3	Druckverlust.....	86
6.2.2	Triebkraft in den Adsorber.....	86
6.2.3	Modellierung des Methanisierungsreaktors	87
6.2.3.1	Modellauswahl und Annahmen	87
6.2.3.2	Gleichungen des Methanisierungsreaktormodells	88
6.2.4	Prozessvarianten	91
6.2.4.1	CO ₂ -Desorption durch Methan-Rückführung.....	91
6.2.4.2	CO ₂ -Desorption durch Wasserdampf	92
6.2.5	Weiter Optionen.....	93
6.2.5.1	Wasserabscheidung.....	93
6.2.5.2	Kondensator und Dampferzeuger	95
6.2.5.3	Kompressor	96
6.2.5.4	Wärmetauscher-Modell	96
6.2.6	Simulationsergebnisse.....	97
6.2.6.1	CO ₂ -Desorption durch Methan-Rückführung.....	97
6.2.6.2	CO ₂ -Desorption durch Wasserdampf	101
7	Analyse des Gesamtprozesses	105
7.1	Pinch-Analyse.....	105
7.2	Maximum Energy Recovery HEN (MER HEN).....	108
7.2.1	Wichtige Parameter und Ergebnisse	108
7.2.1.1	Wärmeüberträgergeometrie, Wärmedurchgangskoeffizient und Druckverlust.....	108
7.2.1.2	Wärmedurchgangskoeffizient und Wärmeaustauschfläche.....	110
7.3	Wirtschaftsanalyse und Energiebilanzierung	112
7.3.1	Investitionskosten	112
7.3.2	Betriebskosten und spezifische Vermeidungskosten	115
7.3.3	Energiebilanzierung und Wirkungsgrad	118
7.3.4	Benchmark	118

8 Zusammenfassung	120
Literaturverzeichnis.....	126
Anhang	148
Anhang A: Experimenten und Auswertungen.....	148
Anhang B: Modellierung und Simulation	152
Anhang C: Modellierung und Simulation	155

Symbolverzeichnis

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ACM	Aspen Custom Modeler
CCS	Carbon Capture and Storage
CDR	Carbon Dioxide Removal
CSA	Concentration-Swing-Adsorption
DAC	Direct Air Capture
Gew.	Gewicht
HEX	Wärmetauscher
LDF	Linear Driving Force
Mio.	Million
MOF	Metal Organic Framework
PEI	Polyethylenimin
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	volumenbezogene Parts per Million
PSA	Pressure-Swing-Adsorption
PtG	Power to Gas
SAS	Supported Amine Sorbent
SNG	Synthetic Natural Gas
TAC	jährliche Gesamtkosten
TEPA	Tetraethylenpentamin
TSA	Temperature-Swing-Adsorption
Vol.	Volumen

Formelzeichen

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
a	volumenspezifische Oberfläche	m^2/m^3
A	Fläche / Wärmeübertragungsfläche	m^2
$A_{\text{I-III}}$	Amplitude der Reaktion	
a_K	Konstante zur Berechnung des Druckverlusts in Festbetten	$[-]$
A_m	Konzentration der Amine	kg/mol
b_K	Konstante zur Berechnung des Druckverlusts in Festbetten	$[-]$
B	Parameter zur Berechnung der Wärmeleitung im Reaktor	$[-]$
BM	Bare-Modul	€
C	Konzentration	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
c_p	isobare Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{mol K})$
d	Durchmesser	m
$D_{\text{disp},i}$	Dispersionskoeffizient der Komponente i	m^2/s
$D_{e,i}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i	m^2/s
E	Energieverbrauch	kWh
E_A	Aktivierungsenergie	kJ/mol
f	Reibungsfaktor	$[-]$
f_{FS}	Anzahl der Faktorstufen	$[-]$
FCI	Fixed Capital Investment	€
G	massenbezogene Gaslerrohrgeschwindigkeit	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$
H	Höhe	m
h	spezifische Enthalpie	kJ/mol
H_j	Heizwert	kWh/kg
h_{Zu}	Anzahl der Zuordnung	$[-]$
j	j -Faktor	$[-]$
K	Gleichgewichtskonstante	bar^{-2}

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
k	Stoff- oder Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m ² K)
k_R	Frequenzfaktor der Sabatier-Reaktion	s ⁻¹ bar ^{-0,25}
L	Länge	m
LM	Labor- und Materialkosten	€
m	Masse	kg
M	Molmasse	kg/mol
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
n	Katalysatorkoeffizient	[-]
\dot{n}	Molenstrom	mol/s
N_{Vers}	Versuchsanzahl	[-]
Nu	Nusselt-Zahl	[-]
p	Druck	bar
P	Leistung	W
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
Pe	Péclet-Zahl	[-]
q	Beladung	[mol/kg] oder [mol/m ³]
\dot{Q}	Wärmestrom	kW
r	radiale Koordinate oder Radius	m
R	ideale Gaskonstante	J/(mol K)
Re	Reynolds-Zahl	[-]
R_{th}	thermischer Widerstand	K/W
rH	relative Luftfeuchtigkeit	[-]
s	Spezies	[-]
S	Schichtdicke	m
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
T	Temperatur	°C oder K
TAC	Total Annual Cost	€
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeit	m/s
v	Volumenstrom	
V	Volumen	m ³
X	Umsatz	[-]
y _i	Molanteil der Komponente i	[-]
z	axiale Koordinate	m
Z	entdimensionierte axiale Koordinate	[-]
ΔH_{ads}	Adsorptionswärme	kJ/mol
ΔH_{R}	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
ΔG_{R}	Gibbs-Energie	kJ/mol
ΔS_{R}	Reaktionsentropie	kJ/mol

Indizes

Zeichen	Bezeichnung
0	Referenzzustand
*	auf die Grenzfläche bezogen
a	axial
Ads	Adsorbens
aus	Ausgangs-
av	mittel
d	diffusiv
des	Desorption
eff	effektiv
ein	Eingangs-
el	elektrisch
eq	Gleichgewicht
f	Film
fs	Fluid zu Feststoff
g	Gas
ges	gesamt
H	hydraulisch
heat	bezogen auf Energietransport
i	individuell
Kn	Knudsen-Diffusion
LDF	lineare Antriebskraft (linear driving force)
LR	Leerrohr
M	Mantelrohr
m	molekulare Diffusion
P	Partikel

Zeichen	Bezeichnung
p	Druck
q	auf den Querschnitt bezogen
r	radial
R	auf die Reaktion bezogen
ref	Referenz
s	solide
syn. Luft	synthetische Luft
th	thermisch
U	Umgebung

Griechische Symbole

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
β	Stoffübergangskoeffizient	mol/(m ² s)
Δ	Differenz	[-]
ε	Porosität	[-]
ε_b	interpartikulärer Leerraumanteil im Adsorberbett	
$\varepsilon_{\text{Schütt}}$	Leerraumanteil Schüttung	[-]
η	Wirkungsgrad	[-]
κ	Isentropenexponent	[-]
λ	Wärmeleitung	W/(m K)
μ	dynamische Viskosität	Pa s
ν_j	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j	[-]
ξ	Druckverlustbeiwert, Faktor zur Korrelation der Nusselt-Zahl	[-]
	interpartikulärer Leerraumanteil im Adsorberbett	
ρ	Dichte	kg/m ³

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
τ	Tortuositätsfaktor der Knudsen-Diffusion	
χ	empirischer Faktor der Toth-Isotherme	[-]
ψ	temperaturabhängiger Faktor der Isotherme zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts von H ₂ O an Zeolith 3A	[-]
φ	Fugazitätskoeffizient	[-]
Ψ_{ads}	Volumenanteil des Adsorbens in der festen Phase	[-]
π	Kreiszahl	[-]

Bildverzeichnis

Abb. 3-1:	Konzept der energetischen Integration der CO ₂ -Gewinnung aus der Luft und seiner Methanisierung (W = Wärmeübertrager)	13
Abb. 4-1:	Definitionen und Begriffe der Adsorption ¹²⁵	14
Abb. 4-2:	CO ₂ und H ₂ -Umsätze an kommerziellen Hydrierkatalysatoren (p = 1 bar, GHSV = 6000 h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ = 4) ¹⁵²	18
Abb. 4-3:	CH ₄ und CO-Selektivität an kommerziellen Hydrierkatalysatoren (p = 1 bar, GHSV = 6000 h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ = 4) ¹⁵²	18
Abb. 4-4:	Die Gibbs-Energie und der natürliche Logarithmus der Gleichgewichtskonstante <i>K_P</i> in Abhängigkeit von der Temperatur	19
Abb. 4-5:	Gleichgewichtsumsatz und Methan-Selektivität der Sabatier-Reaktion in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ¹⁵⁵	20
Abb. 4-6:	Umsatz-Temperatur-Diagramm für eine exotherme Reaktion ¹⁵⁶	21
Abb. 4-7:	Vorgänge bei einer heterogen katalysierten Reaktion ¹⁵⁶	21
Abb. 5-1:	Entwurf des Adsorbers für die monolithische Adsorbensstruktur	27
Abb. 5-2:	Entwurf der Adsorbensstütze	28
Abb. 5-3:	Fließbild der Anlagen für Direct Air Capture	29
Abb. 5-4:	Modifizierung des Mg-MOF-74 mit je 0 (a), 1 (b), 3 (c), 6 (d), 18 (e) eingesetzten Ethylendiaminen pro MOF-Zelle ¹⁶⁹	31
Abb. 5-5:	Chemische Strukturformeln der ausgewählten Adsorbentien.....	32
Abb. 5-6:	Schematische Darstellung von Corning® – 230 Zellen Dünnwand	33
Abb. 5-7:	Einfluss der Immobilisierungsbeladung des ED-MOF-74 auf die CO ₂ -Beladung (20 °C;500 ppm)	36
Abb. 5-8:	Einfluss der Wasserbenetzung des ED-MOF-74 auf die CO ₂ -Beladung (20 °C;500 ppm)	36
Abb. 5-9:	Durchbruchskurven der CO ₂ -Adsorption an ED-MOF-74 auf Monolith unter trockenen und feuchten Bedingungen.....	38
Abb. 5-10:	Durchbruchskurven der CO ₂ -Adsorption an ED-MOF-74 auf Monolith bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten	38
Abb. 5-11:	Einfluss des Bindemittels auf PEI bei 400 ppm.....	39

Abb. 5-12: Einfluss der Molekularstruktur des PEI auf die CO ₂ -Beladung bei 500 ppm	39
Abb. 5-13: Thermische Stabilität des PEI-imprägnierten Adsorbens	40
Abb. 5-14: Schematische Darstellung des Netzwerks von PEI bei niedrigen und hohen Temperaturen ¹⁷⁸	40
Abb. 5-15: Einfluss des Bindemittels auf TEPA (20 °C; 400 ppm)	41
Abb. 5-16: Einfluss der Immobilisierungsbeladung des TEPA auf die CO ₂ -Beladung (20 °C; 400 ppm)	41
Abb. 5-17: Einfluss des Bindemittels auf Lewatit® VP OC 1065 (20 °C; 400 ppm)..	42
Abb. 5-18: Einfluss des Lösungsmittels auf Lewatit® VP OC 1065 (20 °C; 400 ppm)	42
Abb. 5-19: Einfluss der Gasfeuchtigkeit von Lewatit® VP OC 1065 bei 400 ppm	43
Abb. 5-20: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit Festbett-Reaktor	45
Abb. 5-21: Geräte und Apparate (A: Gasanalysator, B: Temperatursensoren, C: Adsorber, D: Verdampfer)	47
Abb. 5-22: Adsorptionsdurchbruchskurve für CO ₂ bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeitsbedingungen (400 ppm, 21 °C)	49
Abb. 5-23: Experimentelle isotherme Daten der trockenen und nassen CO ₂ -Adsorptionsprozesse	51
Abb. 5-24: Experimentelle Adsorptionsdurchbruchskurven bei trockener und feuchter Adsorption (Anfangskonzentration des CO ₂ von 400 ppm, 25 °C).....	52
Abb. 5-25: CO ₂ -Vergleich der Verlaufskurve der Wasserdampf- und der N ₂ -Desorption.....	53
Abb. 5-26: Fließbild der Miniplant-Anlage zur CO ₂ -Methanisierung	55
Abb. 5-27: IR-Absorptionsspektrum von CO ₂ , CH ₄ , CO und H ₂ O	57
Abb. 5-28: Auswertung der Effekte der Faktoren und ihrer Wechselwirkungen auf den Umsatz (Temperatur (A), Drucks (B), Durchflusses (C), CO ₂ /H ₂ -Verhältniss (D) und Zeit der Aktivierung (E))......	59
Abb. 5-29: Wechselwirkung zwischen den signifikanten Einflussfaktoren a) Temperatur (A) und Druck (B), b) Durchfluss (C) und Druck (B), c) CO ₂ /H ₂ -Verhältnis (D) und Druck (B).....	60

Abb. 5-30:	Wechselwirkung zwischen den signifikanten Einflussfaktoren a) Druck (B) und Temperatur (A), b) Durchfluss (C) und Temperatur (A), c) CO ₂ /H ₂ -Verhältnis (D) und Temperatur (A).....	62
Abb. 5-31:	Wechselwirkung zwischen den Faktoren Durchfluss (C) und CO ₂ /H ₂ -Verhältnis (D)	62
Abb. 6-1:	Angepasstes Toth-Isothermenmodell für das CO ₂ -Adsorptionsgleichgewicht in trockener Luft.....	65
Abb. 6-2:	Durchbruchskurve der CO ₂ -Adsorption bei einer CO ₂ -Anfangskonzentration von 400 ppm und einer Adsorptionstemperatur von 21 °C mit unterschiedlicher Feuchtigkeit	70
Abb. 6-3:	Zeitlicher Konzentrationsablauf des gebildeten Carbamats und Bicarbonats	71
Abb. 6-4:	Zeitlicher Konzentrationsablauf des adsorbierten Wassers	71
Abb. 6-5:	Zeitlicher Konzentrationsablauf des gebildeten Carbamats.....	72
Abb. 6-6:	Zeitlicher Konzentrationsablauf des gebildeten Bicarbonats.....	72
Abb. 6-7:	Vergleich der unter isothermen Bedingungen modellierten und gemessenen Durchbruchskurven ohne Feuchtigkeit bei einer Adsorptionstemperatur von 25 °C	76
Abb. 6-8:	Vergleich der unter isothermen Bedingungen modellierten und gemessenen Durchbruchskurven ohne Feuchtigkeit bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen	77
Abb. 6-9:	Vergleich der unter isothermen Bedingungen modellierten und gemessenen Durchbruchskurven mit 0 % und 75 % relativer Feuchtigkeit bei einem Partialdruck von 500 ppm und einer Adsorptionstemperatur von 25 °C	78
Abb. 6-10:	Vergleich der Temperaturprofile von Gas- und Festphase bei der trockenen Adsorption und einer Adsorptionstemperatur von 25 °C unter unterschiedlichem Partialdruck in einem adiabatischen Adsorber	79
Abb. 6-11:	Vergleich der Adsorptionsraten bei der trockenen Adsorption und einer Adsorptionstemperatur von 25 °C unter unterschiedlichem Partialdruck in einem adiabatischen Adsorber	79

Abb. 6-12:	Vergleich der Temperaturprofile von Gas- und Festphase bei der trockenen Adsorption unter unterschiedlicher Adsorptionstemperatur in einem adiabatischen Adsorber	80
Abb. 6-13:	Vergleich der Adsorptionsraten bei der trockenen Adsorption unter unterschiedlicher Adsorptionstemperatur in einem adiabatischen Adsorber.....	80
Abb. 6-14:	Vergleich der Temperaturprofile von Gas- und Festphase bei der trockenen und der nassen Adsorption bei einer Anfangsadsorptionstemperatur von 25 °C in einem adiabatischen Adsorber.....	81
Abb. 6-15:	Adsorptionsbeladungen und Adsorptionsraten von Wasser und Kohlendioxide bei der nassen Adsorption mit 75 % rH bei einer Anfangsadsorptions-temperatur von 25 °C in einem adiabatischen Adsorber.....	81
Abb. 6-16:	Schematische Darstellung des Single-Channel-Modells ¹⁹⁰	82
Abb. 6-17:	Blockdiagramm der ersten Variante des Gesamtprozesses – Desorption durch Methan-Rückführung.....	92
Abb. 6-18:	Blockdiagramm der zweiten Variante des Gesamtprozesses – Desorption durch Wasserdampf	93
Abb. 6-19:	Schematische Darstellung eines Rohrbündelverdampfers mit Zwangsumlauf ²⁰¹	96
Abb. 6-20:	Einfluss der Reaktorlänge auf den Umsatz	98
Abb. 6-21:	Einfluss des absoluten Drucks im Methanisierungsreaktor auf den Umsatz	99
Abb. 6-22:	Fließbild der optimierten Methanisierung	101
Abb. 6-23:	Fließbild der CO ₂ -Desorption mit Wasserdampf.....	102
Abb. 6-24:	Fließbild des internen Dampfkreislaufs für t _{Des} = 2 h.....	104
Abb. 7-1:	Hot- und Cold Composite Curves des Gesamtprozesses im T-Q-Diagramm	106
Abb. 7-2:	Grand Composite Curves des Gesamtprozesses im T-Q-Diagramm	107
Abb. 7-3:	Investitionskosten von DAC-PtG	114
Abb. 7-4:	Investitionskostenverteilung von DAC.....	114
Abb. 7-5:	Investitionskostenverteilung von PtG	114

Abb. 7-6:	Betriebskostenverteilung von DAC-PtG.....	115
Abb. 7-7:	Betriebskosten von DAC	116
Abb. 7-8:	Betriebskosten von PtG.....	116

Tabellenverzeichnis

Tab. 5-1: Einfluss der Gasfeuchtigkeit auf die Adsorptionsleistung von ED-MOF-74.....	37
Tab. 5-2: Vergleich der Adsorbentien.....	44
Tab. 5-3: Experimentelle Ergebnisse bei unterschiedlicher relativer Feuchtigkeit	48
Tab. 5-4: CO ₂ -Desorption mit Dampf und N ₂	54
Tab. 5-5: Faktoren und Faktorstufen des Versuchsplans zur Parameteruntersuchung	58
Tab. 5-6: Fehleranalyse des Versuchsplans zur Parameteruntersuchung	63
Tab. 6-1: Eigenschaften der Komponenten des Produktgases der Sabatier-Reaktion 185	94
Tab. 6-2: Katalysatorverbrauch bei der Methanisierung im Reaktor mit 4 m Länge	100
Tab. 6-3: Parameteranalyse der Wasserdampfabtrennung durch einen Entgaser	103
Tab. 7-1: Daten der kalten und heißen Ströme	105
Tab. 7-2: Druckverlust und Wärmeübergangskoeffizienten der Wärmeüberträger ..	109
Tab. 7-3: Wichtige Parameter bei der Auslegung der Wärmeüberträger	111
Tab. 7-4: Preise und Kosten der Chemikalien	113
Tab. 7-5: Vergleich der Prozesskosten bei interner und bei externer Dampfquelle ..	117
Tab. 7-6: Wirkungsgrade für den Gesamtprozess sowie für DAC und Methanisierung.....	118
Tab. 7-7: Vergleich der Benchmark.....	119

1 Einleitung und Motivation

Im 21. Jahrhundert leidet die Menschheit unter vielen Umweltproblemen, von dem Anstieg des Meeresspiegels und dem Rückzug der Gebirgsgletscher über die Senkung des pH-Werts des Meerwassers bis hin zur Zunahme extremer Wettersituationen als ernste Folge der globalen Erwärmung durch den Treibhauseffekt. Die globale atmosphärische CO₂-Konzentration ist von 280 ppm in der vorindustriellen Ära auf 414 ppm im Jahr 2020 gestiegen¹. Grund ist der starke Rückgriff auf fossile Brennstoffe als Primärenergiequelle. Die weltweite CO₂-Emission nimmt seit 1960 stetig zu, und seit Jahrzehnten werden weltweit jährlich mehr als 30 Gt CO₂ in die Atmosphäre ausgestoßen². Um die globalen Probleme des drohenden Klimawandels anzugehen, hat das IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) im Jahr 2015 im „Paris Agreement“ das gemeinsame Ziel festgelegt, die Erderwärmung bis Ende dieses Jahrhunderts auf weniger als 2 °C, wenn möglich sogar auf 1,5 °C zu begrenzen³. Darüber hinaus wird im IPCC-Sonderbericht 2018 der weitere Konsens bekräftigt, die globalen Netto-Treibhausgasemissionen bis 2050 auf null zu senken, was darauf hinweist, wie dringlich dieser Schritt ist⁴.

Die Hauptwege zur Erreichung des Ziels der Netto-Null-CO₂-Emissionen sind einerseits die Verwendung erneuerbarer Energien anstelle fossiler Brennstoffe als Primärenergie zur Reduzierung der CO₂-Emissionsquellen und andererseits die Skalierung der CDR-Technologien (Carbon Dioxide Removal), genauer der CCS-Technologien (Carbon Capture and Storage) zur Senkung der aktuellen CO₂-Emissionsraten aus großen stationären Quellen und der NETs (Negative Emission Technologies) zur Rückgewinnung des zuvor durch menschliche Aktivitäten in die Atmosphäre freigesetzten Kohlendioxids. Zudem wird die Erhöhung der Energieeffizienz als eine Option zur Reduzierung der CO₂-Emission angesehen.

Maßnahmen zur Reduktion der CO₂-Emission sind bspw. das Carbon-Capture-and-Storage-Verfahren (CCS)^{5,6,7,8} oder die grundsätzliche Erhöhung der Energieeffizienz industrieller Prozesse^{9,10,11}. Dadurch lässt sich aber allenfalls die Hälfte der anthropogenen CO₂-Emissionen vermeiden. Die Umweltproblematik wird so nur hinausgezögert, aber nicht wirklich gelöst, da die aus vielen unterschiedlichen dezentralen Quellen wie z. B. Automobilen, Flugzeugen, der Landwirtschaft sowie heimischen Heizungsanlagen stammende Kohlenstoff-Emission dadurch

kaum verringert werden kann. Daher muss über Dekarbonisierungsstrategien nachgedacht werden, welche die Emissionen von Treibhausgasen aus diffusen Quellen reduzieren können.¹²

Aus Sicht des Geoengineerings ist bspw. eine direkte Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre eine potenzielle und effektive Lösung, die als mittelfristige Strategie gegen den Klimawandel möglich erscheint und als eine beschleunigte Nachahmung der natürlichen limitierten Reaktionskinetik einer ablaufenden Gesteinsverwitterung betrachtet werden kann.¹³ Allerdings besteht hier die Problematik, dass eine solche geologische Abscheidung von CO₂ bislang nur auf einer sehr langen Zeitskala zu realisieren ist. Alternative biologische, chemische und physikalische Prozesse für die Abscheidung von CO₂ aus der Luft werden in der Literatur genannt^{12,13}. Jedoch sind vielen möglichen Strategien kohlenstoffnegativer Technologien, wie eine Aufforstung, die Abscheidung und eine Speicherung von Kohlendioxid (CO₂) in Biomasse oder Biokohle, enge Grenzen gesetzt. Einschränkungen ergeben sich durch den erforderlichen Platz und die eingesetzten Wassermengen, aber auch durch ihre Konkurrenz mit der Landwirtschaft, z. B. der Nahrungsmittelindustrie. Direct Air Capture (DAC) ist ein technischer Prozess, bei dem, ähnlich der Photosynthese, Kohlenstoffdioxid direkt aus der Luft abgetrennt wird. DCA gilt als ein vielversprechender chemischer Prozess und wird bereits kritisch mit anderen Konzepten verglichen¹⁴. Eine gute technische Durchführbarkeit sowie eine hohe Flexibilität durch die örtliche und zeitliche Unabhängigkeit von CO₂-Quellen, wodurch etwa das Erfordernis einer CO₂-Transportlogistik entfällt, sind hier als entscheidende Vorteile zu nennen.¹⁵

Gegen die DAC-Technologie sprechen der hohe Energiebedarf und die während und nach der Abtrennung anfallenden hohen Kosten. Da der CO₂-Anteil in der Luft mit ca. 400 ppm nur etwa 0,3 % der Konzentration in Kraftwerkabgasen (~15 %) entspricht, ist der energetische Aufwand zur Aufkonzentrierung des CO₂ in DAC-Prozessen deutlich erhöht, wenn diese mit CCS-Technologien verglichen werden.

Angesichts des intensiven Energiebedarfs für die Regeneration der Adsorbentien in DAC wäre eine Kopplung des DAC-Prozesses mit einem wärmeerzeugenden Prozess wie Power to Gas (Methan), in dem die überschüssige erneuerbare Energie in chemische Energie in Form von Gas umgewandelt wird, mit den entsprechenden Synergieeffekten sehr interessant. Die Power-to-Methan-Technologie bietet eine langfristige Energiespeicherungsmöglichkeit im Megawattbereich für die erneuerbare Energie.^{16,17,18,19,20,21} Die exotherme Sabatier-Reaktion zur Methanisierung von CO₂ kann dem DAC-Prozess die Abwärme zur Regenerierung der Adsorbentien

zuführen. Eine energetische Integration des DAC-Prozesses und seiner Methanisierung mit erneuerbarem Wasserstoff könnte die Kosten für die Rückgewinnung des CO₂ aus der Umgebungsluft senken. Des Weiteren wird das gebündelte CO₂ durch die Umwandlung zu Methan genutzt und der Kohlenstoffzyklus in der Nature geschlossen. Methan kann als wichtiger Ausgangsstoff für viele Prozesse in der chemischen Industrien dienen²² und als Energieträger für Transportmittel oder zum Heizen verwendet werden²³. In Bedarfszeiten kann Methan wieder in elektrische Energie umgewandelt werden. Sollte in der Zukunft eine C-negative Technologie realisiert werden, könnte das Methan durch Pyrolyse zu Kohlenstoff und Wasserstoff umgewandelt und anschließend der Kohlenstoff untertage gespeichert werden²⁴.

In der vorliegenden Dissertation wird ein energetisches Integrationskonzept von DAC und PtG entworfen sowie technisch und ökonomisch bewertet. Es bietet die Möglichkeit, anhand einer energetischen Integration des exothermen Methanisierungsprozesses in Power-to-Gas-(PtG-)Verfahren und des DAC-Verfahrens die Abwärme aus Ersterem für die Regeneration der Adsorbentien im DAC-Verfahren zu nutzen. Das würde es erlauben, die Energieeffizienz des Gesamtprozesses von DAC zu erhöhen und die Kosten der CO₂-Rückgewinnung zu senken.

Die Untersuchung gliedert sich in acht Kapitel. Nach der Einleitung und der Darlegung der Motivation wird in Kapitel 2 der Stand der Technik von NETs, DAC und PtG vorgestellt. Dabei werden die vorgestellten Verfahren miteinander verglichen, um eine Übersicht über die Vor- und Nachteile jedes Verfahren zu geben. Kapitel 3 beschreibt das neuartige Prozesskonzept der energetischen Integration von CO₂-Gewinnung aus der Luft und anschließendem Methanisierungsprozess. Kapitel 4 erläutert den theoretischen Hintergrund der CO₂-Adsorption, der CO₂-Methanisierung und der Wärmeübertragung.

Die experimentellen Untersuchungen von DAC und CO₂-Methanisierung werden in Kapitel 5 ausgewertet und ausführlich diskutiert. Das für den DAC-Prozess geeignete Adsorbens wird in einem Screening-Test ausgewählt und das isotherme und dynamische Ad- und Desorptionsverhalten sowohl in einem monolithischen Adsorber als auch in einem Festbett-Adsorber betrachtet. Es folgt die Beobachtung des Desorptionsprozesses sowohl mit der Temperaturwechselung als auch mit dem Dampferstripping. Die Methanisierung wird mit dem Ruthenium-basierten Katalysator im isothermen Festbett-Reaktor untersucht und die optimale Betriebsbedingung der CO₂-Methanisierung durch eine Parameterstudie anhand einer statistischen Versuchsplanung festgelegt.

Kapitel 6 beschreibt die Modellierung und Simulation des vorgestellten Gesamtprozesses mit dem monolithischen Adsorber, dem Rohrbündel-Methanisierungsreaktor, dem Wärmeüberträger, dem Wasseradsorptionstrockner sowie dem Kompressor, dem Kondensator und dem Verdampfer. Eine systematische Energiebilanzierung und Wirtschaftsanalyse erfolgt in Kapitel 7. Abschließend fasst Kapitel 8 die wichtigsten Ergebnisse und Aussagen zusammen und gibt einen kurzen Ausblick auf die weitere Forschung.

2 Stand der Technik

2.1 Negativemissionstechnologien (NETs)

Negativemissionstechnologien (NETs) beziehen sich auf die Technologien, die eine Abscheidung von Kohlendioxid aus dem Atmosphären-Ozean-System ermöglichen, wobei das Kohlendioxid dauerhaft aus dem Kreislauf entfernt werden kann oder seine Wiedermmission verzögert wird. NETs bieten mehrere Vorteile; zu nennen sind v. a. die Flexibilität in der Anfangszeit und beim Betriebsstandort sowie das Entfallen der Transportkosten von CO₂. Eine Vielzahl von NETs ist bekannt; dazu zählen viele biologische, geologische und chemische Prozesse. Vielfältige NETs wurden bereits von Autoren wie Socolow et al.²⁵, Minx et al.²⁶ oder Stuart Haszeldine et al.²⁷ zusammengefasst und bewertet. Grundsätzlich sind sieben verschiedene Technologien zu unterscheiden: Aufforstung und Wiederaufforstung^{28,29,30}, die Kohlenstoffbindung im Boden^{31,32,33}, Biokohle^{34,35,36}, Bioenergie in Kombination mit Kohlenstoffabscheidung und -speicherung (BECCS)^{37,38,39,40,41}, die Ozeandüngung^{42,43,44}, die CO₂-Mineralisierung bzw. eine verbesserte Verwitterung^{45,46,47} sowie das Direct Air Capture^{48,49,50,51,52,53,54}.

Die biologischen NETs basieren auf Landnutzung. Zu ihnen gehören die biologische Extraktion des CO₂ durch Wiederaufforstung bzw. Aufforstung, Bioenergie mit Kohlenstoffabscheidung und -speicherung (BECCS) sowie Biokohle. Am meisten wird hier die BECCS diskutiert. Jedoch ergibt sich bei mit einer Landnutzung verbundenen NETs die Frage nach verfügbaren Plätzen und den eingesetzten Wassermengen sowie nach einer möglichen Konkurrenz mit der Landwirtschaft, z. B. der Nahrungsmittelindustrie. Hier ergeben sich entsprechend Bedenken hinsichtlich der Nachhaltigkeit.^{25,55}

Die geologischen NETs sind ozeanbasierte Prozesse und beziehen sich auf die Ozeandüngung und Ozeankalkung. Bei der Ozeandüngung wird die aquatische Biomasse mithilfe der Eisendüngung erhöht, sodass die Aktivität der Photosynthese von Biomasse im Ozean erhöht werden kann⁴². Bei der Ozeankalkung wird dem Meerwasser Kalziumoxid hinzugefügt, um CO₂ aus der Atmosphäre zu extrahieren^{56,57}. Zwar verspricht die Ausnutzung der Ozeane eine hohe Aufnahmefähigkeit für CO₂. Der Vorgang des CO₂-Austausches zwischen der Atmosphäre und den Ozeanen beruht jedoch auf sehr komplexen Wechselwirkungen zwischen physikalischen,

chemischen und biologischen Prozessen; entsprechend sind die Auswirkungen und Mechanismen, die zu diesem Prozess beitragen, bis jetzt nur zu einem kleinen Teil verstanden⁵⁸. Zudem besteht das potenzielle Risiko einer Versauerung des Ozeans, und die Folgen für das Ökosystem lassen sich nur schwer abschätzen. Hier ist noch viel Grundlagenforschung erforderlich, bevor die Ozeane als ein alternativer CO₂-Speicher mit ausreichender Sicherheit in Erwägung gezogen werden können⁵⁹.

Die letzte Gruppe, die den chemischen Weg zur Sequestrierung von CO₂ nutzt, besteht aus der Mineralcarbonat- und der DAC-Technologie. Die hier vorgestellte geologische Speicherung ist jedoch nicht die einzige Methode zur Lagerung von Kohlenstoffdioxid. Eine Alternative bietet die Speicherung in Form von Mineralien, bei der kein Risiko einer ungewollten Freisetzung aus dem Speicherort besteht. Der Vorgang der Mineralisierung ist eine Säure-Base-Reaktion, vergleichbar mit den natürlichen Prozessen der Gesteinsverwitterung. Er kann sowohl durch eine direkte mineralische Karbonisierung, z. B. mit Magnesium- und Kalziumsilikaten⁶⁰, als auch durch eine indirekte mineralische Karbonisierung oder sogar mittels alkalischer Abfälle, z. B. Eisen- oder Stahlabfälle, realisiert werden.⁶¹ Der wesentliche Vorteil dieser mineralischen Karbonisierung ist, dass das CO₂ in stabile Endprodukte überführt wird, die über geologische Zeiträume von Millionen von Jahren sicher gespeichert werden können. Allerdings stellen die langsame Kinetik der direkten Mineralisierung und der hohe erforderliche Energieaufwand eine Herausforderung für die Anwendung dieser Technologie dar. Bei einer indirekten mineralischen Karbonisierung treten die genannten Probleme nur in eingeschränkter Form auf, dafür ist jedoch die Komplexität des technischen Prozesses i. d. R. größer als bei der direkten mineralischen Karbonisierung^{58,62}. Im nächsten Abschnitt wird demgegenüber die Technologie des Direct Air Capture näher betrachtet.

2.2 DirectDirect Air Capture

2.2.1 Konzept und Entwicklung

Das Konzept von Direct Air Capture wurde erstmals 1999 von Lackner⁶³ vorgestellt. In der Regel besteht ein DAC-Verfahren aus drei Phasen: Kontaktierung, Abscheidung und Regenerierung. Zunächst muss die Umgebungsluft auf das Sorptionsmittel gelenkt und mit ihm in Kontakt gebracht werden. Dies kann durch Zugluft oder mit der Hilfe von Ventilatoren erfolgen.

Danach muss das CO₂ aus der Umgebungsluft durch absorbierende oder adsorbierende Substanzen gebunden werden, wozu wässrige Lösungen oder Feststoffe zur Anwendung kommen können. Im letzten Schritt wird das CO₂ vom Sorptionsmittel getrennt; das Sorptionsmittel wird dadurch regeneriert und für den Einsatz in einem neuen Zyklus vorbereitet.⁶⁴ Die genauere Ausgestaltung des DAC-Verfahrens hängt von der Art des Sorptionsmittels und der Regenerationsmethode ab.

Eine Schwierigkeit ist bei diesem Verfahren die sehr niedrige Konzentration des Treibhausgases in der Luft. Daher ist ein Sorptionsmittel mit stabilen thermischen und chemischen Eigenschaften, einer hohen Beladung von Kohlenstoffdioxid bei geringen Partialdrücken, schneller Kinetik, günstigem Preis und niedrigem Energiebedarf für die Desorption erforderlich.^{64,65}

Vielfältige DAC-Verfahren wurden bereits von vielen Autoren wie Socolow et al.¹³ Goeppert et al.⁶⁶, Yu et al.⁶⁷, Viebahn et al.⁶⁸, Broehm et al.⁶⁹ und Sandalowet et al.⁷⁰ zusammengefasst und diskutiert.

Verfahren mit wässrigen Metallhydroxiden

Aufgrund geringer Kosten und wegen des großen Mengenbedarfs an Absorbentien sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid zwei vielsprechende Absorptionsmittel für ein DAC-Verfahren. Die starke Chemisorption von Kohlenstoffdioxid an den Metallhydroxiden gewährleistet eine hohe Kapazität, die allerdings einen höheren Energiebedarf bei der Regeneration mit sich bringt^{71,72}.

Bei einer der Nasswaschtechniken wird CO₂ in einer Natriumhydroxidlösung absorbiert; dadurch entsteht eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat (Na₂CO₃). Die Regeneration zu Natriumhydroxid wird hier durch die Einführung von Calciumhydroxid realisiert, wobei Calciumcarbonat (CaCO₃) ausfällt. Danach zerfällt der Niederschlag durch eine Kalzinierung bei hoher Temperatur in CO₂ und Calciumoxid (CaO).^{73,74,75,76} Baciocchi et al. haben für das NaOH-basiertes Verfahren eine Turmwäsche mit gepackten Absorptionssäulen im Gegenstrom entwickelt⁷⁷. Dieses Verfahren zieht die American Physical Society (APS) als Referenzsystem für ihre Technologiebewertung heran¹³. Zeman et al.⁷⁸, Mahmoudkhan et al.⁷⁹ und Stolaroff et al.⁸⁰ haben die Nasswaschtechnik mit NaOH optimiert. Unter Verwendung eines modifizierten Kalkzyklus ist es Mahmoudkhan et al.⁷⁹ gelungen, den Gesamtenergiebedarf für die Abscheidung und die chemische Rückgewinnung auf 380 kJ/mol(CO₂) zu reduzieren. Allerdings

ist bei diesem Abscheidungsverfahren mit wässrigen Metallhydroxiden eine sehr hohe Temperatur ($> 850\text{ °C}$) für die Regeneration des Sorptionsmittels erforderlich. Eine große Herausforderung ist für die Nasswaschtechnik auch der hohe Wasserverbrauch.

Verfahren mit festem Adsorptionsmittel

Neben den wässrigen Metallhydroxiden wird der Einsatz von Supported Amine Sorbents (SAS) in der Literatur diskutiert. Diese bestehen aus mit Aminen funktionalisierten festen, porösen Trägern mit großer spezifischer Oberfläche, z. B. Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder Polymere. Wegen ihrer Unempfindlichkeit gegenüber der Luftfeuchte, ihrer hohen Selektivität bezüglich CO_2 und einer geringen Regenerierungstemperatur unter 110 °C werden SAS für den Einsatz in DAC-Anwendungen intensiv erforscht^{81–83}.

Lackner et al. haben einen neuartige DAC-Prozess unter Verwendung eines Ionenaustauscherharzes als Adsorbens vorgestellt. Dabei erfolgt die Desorption des CO_2 aus dem Adsorbens durch einen Feuchtigkeitswechsel bei einer niedrigen Desorptionstemperatur von 45 °C anstelle von 100 °C . Der Energiebedarf beträgt lediglich 50 kJ/mol CO_2 .⁶⁴

Untersucht werden für das DAC-Verfahren auch Metal-Organic Frameworks (MOFs). Ihre Struktur besteht aus dreidimensionalen Netzwerken mit organischen Liganden, an die zentrale Metallionen, z. B. Magnesium-Ionen, gekoppelt sind. Aufgrund besonderer Struktureigenschaften, hoher Selektivität, großer Oberfläche, hoher Porosität sowie hoher thermischer und chemischer Stabilität werden MOFs als potenzielle Adsorbentien für die CO_2 -Abtrennung betrachtet^{84,85,86}. Allerdings ergibt sich bei ihnen eine Co-Adsorption von Wasser, weshalb für einen Einsatz die Selektivität von Kohlendioxid gegenüber Wasser verbessert werden sollte.

Auf das Adsorptionsmittel, die Adsorptionsmechanismen sowie die Desorption wird Kapitel 4.1 noch näher eingehen.

2.2.2 Demonstrationsprojekte für ein kommerzielles DAC-Verfahren

Das kanadische Unternehmen Carbon Engineering verwendet in seiner aktuellen Demonstrationsanlage in Squamish (Kanada) KOH als Sorptionsmittel. Dabei wird eine jährliche Absorption von 219 t CO_2 erreicht. Das abgetrennte CO_2 wird unter Verwendung von Erdgas zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe eingesetzt und die Absorptionsgröße auf eine kommerziell

nutzbare Dimension von 1 Mt CO₂/Jahr ausgebaut^{87,88,89}. Die Kosten für die Abscheidung von CO₂ mit diesem Verfahren werden mit 94–232 \$/t angegeben⁸⁷.

Das schweizerische Unternehmen Climeworks AG verwendet Aminverbindungen auf trockenen porösen Granulaten als Adsorptionsmittel für die CO₂-Abscheidung aus der Luft unter feuchten Bedingungen. Die Regeneration des Adsorbens erfolgt anhand einer Kombination aus Vakuum- (PSA) und Temperaturwechsellmethode (TSA) im Niedertemperaturbereich von ca. 100 °C; in diesem Prozess wird konzentriertes CO₂ mit einer Reinheit von 99,9 % erzeugt. Climeworks bietet ein Standardmodul mit einer Adsorptionsgröße von 0,14 t CO₂/Tag an, das nach Wunsch zu größeren Einheiten kombiniert werden kann.⁶⁸ Die Kosten der ersten Generation der kommerziellen DAC-Anlage von Climeworks betragen ca. 600 \$/t CO₂. Das Unternehmen geht davon aus, die Kosten bis 2021 auf 200 \$/t CO₂ und bis 2030 auf 100 \$/t CO₂ senken zu können.⁹⁰ Climeworks betreibt in der Schweiz weitere Demonstrationsprojekte in Zürich, Rapperswil und Hinwil.⁶⁸ Im EU-Forschungsprojekt CarbFix hat Climeworks das CO₂ aus der DAC-Anlage in Hellisheiði, Island, durch die Mineralisierung/Karbonisierung mit den Mineralien Magnesium, Kalzium und Eisen in 700 m tiefem Basaltgestein zur langfristigen Sequestrierung eingespeichert.⁹¹ Ein weiteres Demonstrationsprojekt von Climeworks ist das norwegische Heroya-Projekt, das mit den kommerziellen Partnern Sunfire, Nordic Blue Crude AS und EDL Anlagenbau betrieben wird. Ab 2020 werden jährlich 8000 Tonnen des umweltfreundlichen synthetischen Kraftstoffs „Blue Crude“ aus dem durch DAC zurückgewonnenen CO₂ produziert. Das Produkt wird von der Audi AG getestet^{92,93}, und ab 2020 werden jährlich 292 t Kerosin am Flughafen in Rotterdam, Niederlanden, hergestellt⁹⁴.

Das US-amerikanische Unternehmen Global Thermostat imprägniert Aminverbindungen auf der Oberfläche poröser keramischer Monolithen für die Adsorption; die Desorption wird mit Niedertemperaturdampf (85–100 °C) durchgeführt. Global Thermostat plant, ein DAC-Modul mit einer CO₂-Absorptionskapazität von bis zu 2 Mt/Jahr anzubieten.⁹⁵

2.2.3 Verwertung des CO₂

Die geologische CO₂-Speicherung in ausgeförderten Erdgasreservoirs, Kohlelagerstätten oder salinaren Aquiferen bietet die Möglichkeit, das Kohlendioxid mit einer großen Kapazität untertage zu speichern. Allerdings ist unsicher, inwiefern hier das Risiko eines durch Überdruck

oder eine Leckage der Deckschicht auftretenden unerwarteten Ausstoßes besteht. Daher erfordert diese Art der Speicherung eine dauerhafte Überwachung der Reservoirs ⁵⁸.

Eine Alternative zur Speicherung des CO₂ ist dessen industrielle Verwertung. So kann es als ein wichtiger, natürlicher C1-Rohstoff dienen, wenn es z. B. durch eine Hydrierung mit Wasserstoff aktiviert wird. Die Anwendungsmöglichkeiten des CO₂ als Rohstoff für eine chemische Synthese sind in diesem Fall vielfältig und reichen von der Produktion flüssiger Brennstoffe ⁹⁶ oder der bereits erwähnten synthetischen Kraftstoffe ^{92,93,94} bis zur Synthese von Basischemikalien, wie z. B. Methanol ^{97,98}, Methan ^{99,100} oder Ameisensäure ^{101,102} und deren Derivate ¹⁰³. Auf diese Weise wird das Kohlendioxid wieder in den Kohlenstoffkreislauf eingebracht. Entsprechend ist bei dieser Alternative von einer C-Neutral-Technologie die Rede.

2.2.4 DAC-integrierte Prozesse

Einen Ansatz, der eine Koppelung von DAC mit einem auf diesem aufbauenden Prozessschritt vorsieht, hat Steinberg 1980 vorgestellt. In dessen Konzept wird eine DAC-Anlage mit einer Elektrodialyse mit bipolarer Membran gekoppelt. Die Absorptionslösung wird dabei nach der vollständigen Beladung im Adsorber weiter zur Wasserelektrolyse geführt und dort als Elektrolyt verwendet. Dadurch entstehen an Anode und Kathode Sauerstoff und Wasserstoff, und Kohlendioxid wird aus dem Elektrolyt freigesetzt. Anschließend werden das Kohlendioxid und der Wasserstoff weiter zum katalytischen Reaktor geleitet und zu Methanol umgesetzt. Als Energiequelle schlägt Steinberg Nuklearstrom vor ¹⁰⁴.

Im Rahmen des SOLETAIR-Forschungsprojekts wird ein DAC-Prozess mit der Herstellung eines synthetischen Brennstoffs über den Weg der Fischer-Tropsch-Synthese gekoppelt, wobei die ersten 200 Liter Kraftstoff aus Sonnenenergie und dem Kohlenstoffdioxid der Luft produziert wurden ¹⁰⁵. Das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) hat einen DAC-Prozess und eine Elektrolyse zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe im Rahmen des CORAL-Projekts miteinander verbunden und dabei zur Ausnutzung der Abwärme eine energetische Integration eingeführt ¹⁰⁶. Nach dem gleichen Prinzip erfolgt im Projekt SUN-to-LIQUID die Herstellung von erneuerbarem Kerosin aus Wasser und CO₂ mit Sonnenlicht ¹⁰⁷. Veselovskaya et al. haben ein K₂CO₃/Alumina-CO₂-Adsorbens und den Ru/Alumina-Methanisierungskatalysator als Doppel-Funktion-Materialien (DFM) im Rahmen einer Direct-Air-Capture-Methanation (DACM) vorgestellt, mit dem sich Synthetic Natural

Gas (SNG) direkt aus Luft ohne einen energieintensiven thermischen Schwenkprozess für die Desorption herstellen lässt^{108,109}. Allerdings besteht dabei das große Risiko einer Emission von SNG. Wird zudem wie vorgestellt die Luft ohne Verbreitung in die DACM eingeleitet, so wird der Heizprozess aufgrund der Luftfeuchtigkeit äußerst energieintensiv sein. Tatsächlich wurde der Prozess auch keiner wirtschaftlichen Analyse unterzogen.

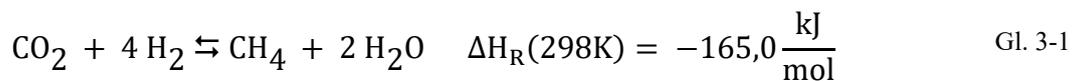
2.3 Power-to-Gas

Die deutsche Bundesregierung hat in ihrem Energiekonzept 2050 das Ziel formuliert, den Anteil erneuerbarer Energien am Bruttostromverbrauch in Deutschland bis 2050 auf mindestens 80 % anzuheben¹¹⁰. Eine solche große Energiewende bringt unter anderem die große Herausforderung mit sich, die erzeugte erneuerbare Energie speichern zu müssen, da die unmittelbare Netzeinspeisung erneuerbarer Energien nicht mit dem jeweiligen Stromverbrauch übereinstimmen würde. Allein durch einen Netzausbau kann dieses Problem nicht behoben werden, fehlen doch auch dann weiter mehrere Terawattstunden an Speicherkapazität für die überschüssige erneuerbare Energie¹¹¹. Die Power-to-Gas-(PtG-)Technologie ist eine Option, durch Wasserelektrolyse die überschüssige erneuerbare Energie in chemische Energie in Gas umzuwandeln und dieses Gas in das bestehende Erdgasnetz einzuspeisen. Der dabei erzeugte erneuerbare Wasserstoff kann entweder direkt in das Gasnetz eingespeist oder in einem zusätzlichen Methanisierungsschritt in synthetisches Erdgas (SNG) umgewandelt werden. Das produzierte SNG muss den DVGW-G260-Standard erfüllen, bevor es in das Gasnetz eingespeist werden kann¹¹². Die Anwendung von PtG-to-Methan ermöglicht eine langfristige Energiespeicherung im Terawattbereich¹¹³. Das Konzept PtG wurde bereits häufig vorgestellt und bewertet^{112,114,115,116}.

Die PtG-Technologie befindet sich noch in der Demonstrationsphase. Laut einer Statusüberprüfung von Thema et al.¹⁶ und Wulf et al.²¹ waren im Zeitraum von 2012 bis 2018 in Europa 30 Demonstrationsprojekte zur PtG mit katalytischer CO₂-Methanisierung in Betrieb. Die SolarFuel GmbH hat als Erstes damit begonnen und mehrere Demonstrationsanlagen zur Gewinnung von CO₂ aus der Luft als Rohstoff mit einer Leistung von 25 kW und 250 kW entwickelt. Die Effizienz der Prototypen soll über 40 % betragen.¹¹² Die größte Anlage zur CO₂-Methanisierung mit einer Produktionskapazität von 1.000 t Methan pro Jahr wurde von Audi 2013 in Werlte in Betrieb genommen¹¹⁷.

3 Konzeptbeschreibung

Angesichts des intensiven Energiebedarfs bei der Regeneration der Adsorbentien beim DAC-Verfahren erscheint eine Koppelung des DAC-Prozesses mit einem anderen wärmeliefernden Prozess unter Ausnutzung von Synergie-Effekten sehr interessant. Eine Möglichkeit wäre es, die Abwärme der Power-to-Gas-Technologie, die bei der stark exothermen Sabatier-Reaktion freigesetzt wird, für die Regeneration des Sorbens in der DAC-Anlage zu nutzen. Die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid durch die Sabatier-Reaktion wird als eine potenzielle PtG-Technologie angesichts der bestehenden und potenziellen enormen Kapazität von Methan zur chemischen Speicherung erneuerbarer Energien diskutiert.^{118,119,120} Diese könnte einen wichtigen Beitrag zur Verwertung des überschüssigen Stromes aus erneuerbaren Energien leisten, der im Zuge der Energiewende durch die Diskrepanz zwischen Erzeugung und Nachfrage zunehmend entstehen wird. Die Sabatier-Reaktion wird wie folgt in Gl. 3-1 beschrieben:



Die Gleichgewichtslage der Sabatier-Reaktion bei niedrigen Temperaturen begünstigt deutlich die Produktbildung ($\Delta G_{\text{R}}(298\text{K}) = -113,6 \text{ kJ/mol}$). Unter Verwendung eines Ruthenium-Katalysators auf einem Al_2O_3 -Träger findet die Reaktion bei einer Temperatur von 250 bis 400 °C statt^{121,122,123}. Das produzierte synthetische Erdgas (SNG) kann direkt in die existierenden Netzwerke eingespeist werden, die in Deutschland große Kapazitäten von 23,8 Milliarden Nm^3 aufweisen¹²⁴.

Eine energetische Integration der CO_2 -Gewinnung aus der Luft und der anschließenden Methanisierung ist in Abb. 3-1 dargestellt. Das CO_2 als Ausgangsmaterial für die Methanisierung wird durch die Adsorption an einem Adsorbens aus der Luft gewonnen. Aufgrund der geringen Konzentration von CO_2 mit ca. 400 ppm ist zu dessen Abscheidung ein großer Luftvolumenstrom erforderlich. Um den Druckabfall entlang des Bettes gering zu halten, wird ein monolithischer Adsorber mit Wabenstruktur gegenüber dem herkömmlichen Festbett-Adsorber gewählt. Das Adsorbensmaterial ist als dünne Schicht auf der monolithischen Struktur imprägniert. Das Adsorbens wird über den Temperaturwechsel regeneriert. Die Desorptionswärme wird aus der durch die Methanisierungsreaktion freigesetzten Wärme zurückgewonnen.

Nach der Methanisierung muss das Produkt Gas dehydratisiert werden, bevor das SNG in das Erdgasnetzwerk eingespeist werden kann. Angenommen wird eine Produktionskapazität von 1 Mio. Nm³ SNG/Jahr. Das eingespeiste SNG wird komprimiert und direkt an den Erdgasnetzbetreiber verkauft. Es ist davon auszugehen, dass der benötigte Wasserstoff aus einer nahe gelegenen Elektrolyseanlage mit überschüssiger erneuerbarer Energie bezogen wird.

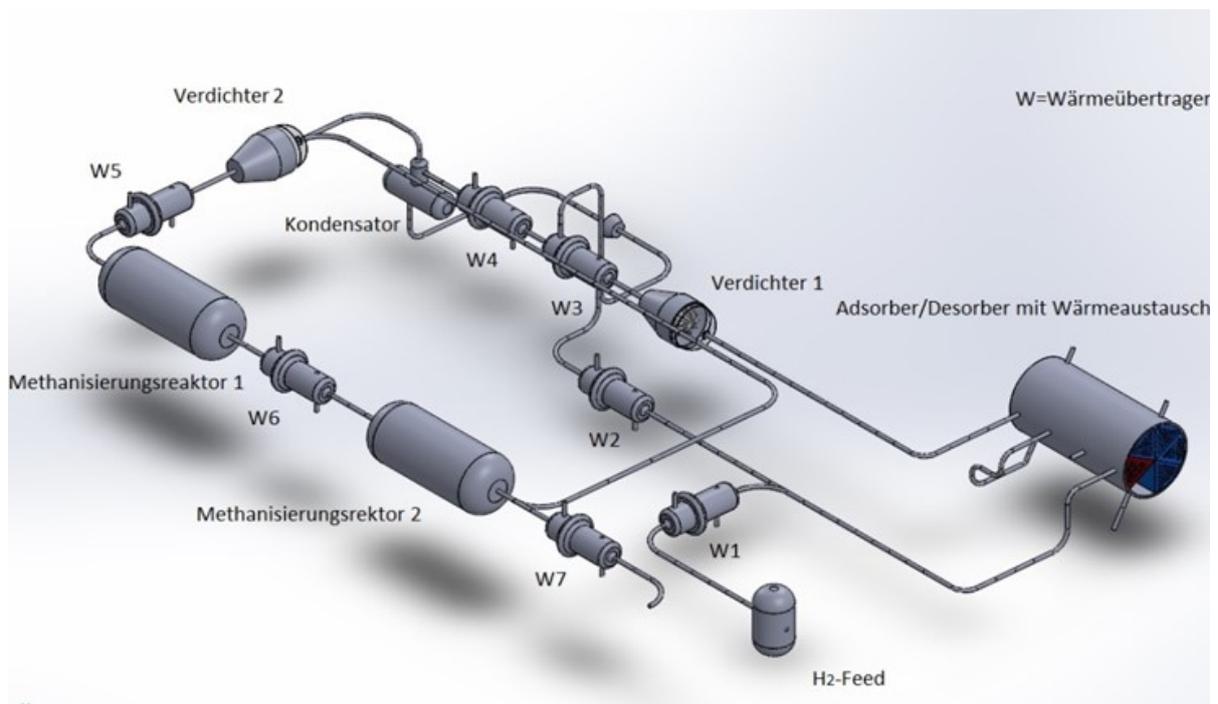


Abb. 3-1: Konzept der energetischen Integration der CO₂-Gewinnung aus der Luft und seiner Methanisierung (W = Wärmeübertrager)

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Adsorption in der Gasphase

4.1.1 Ad- und Desorption

Die Adsorption ist definiert als ein Prozess, in dem die freien Moleküle aus gasförmigen oder flüssigen Fluiden, Adsorptiv genannt, an der Oberfläche des festen Stoffs, dem Adsorbens, anlagern. Verläuft der Prozess umgekehrt, trennen sich die adsorbierten Moleküle (Adsorbat) von der Oberfläche des Adsorbens; dieser Vorgang wird als Desorption bezeichnet.¹²⁵

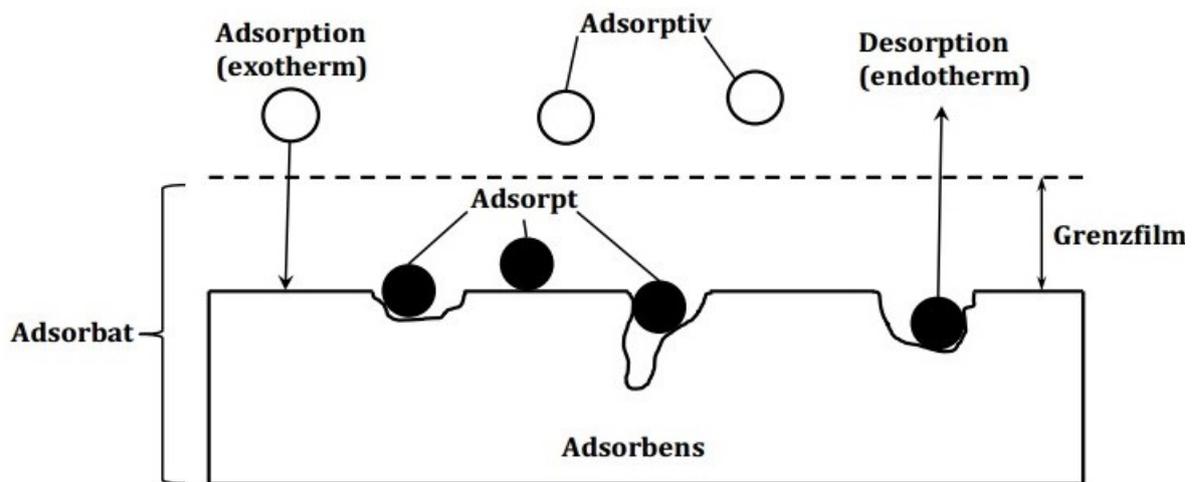


Abb. 4-1: Definitionen und Begriffe der Adsorption¹²⁵

Der physikalische Vorgang einer Adsorption bzw. Desorption ist komplex und wird von unterschiedlichen konvektiven bzw. diffusiven Stofftransporten, gepaart mit einem Wärmetransport, begleitet. Generell lässt sich der Adsorptionsvorgang in einem Modell mit sieben Teilschritten beschreiben: In den ersten drei Teilschritten erfolgt der Stofftransport des Adsorptivs in der fluiden Phase, durch die Grenzschicht und durch die Poren des Adsorbens; danach kommt es zu dem exothermen Adsorptionsschritt und anschließend zu den drei Teilschritten des Wärmetransports innerhalb des Adsorbens, durch die Grenzschicht und in einer fluiden Phase. Die

Adsorptionsgeschwindigkeit ist häufig nicht von dem Teilschritt der Adsorption, sondern von dem Diffusionsvorgang limitiert. ¹²⁵

Je nach Art und Stärke der Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens kann die Adsorption in der Regel in zwei Typen unterteilt werden: Chemisorption und Physisorption. Eine Chemisorption beinhaltet einen Elektronentransfer bei der Bildung einer kovalenten Bindung zwischen den Adsorbat- und den Adsorbens-Molekülen, während die Bindung in der Physisorption lediglich durch schwache Kräfte wie die Van-der-Waals-Kräfte und eine H-Bindung erfolgt. Damit beträgt die Bindungsenthalpie einer Chemisorption mehr als das Zwei- bis Dreifachen und im Falle der Physisorption nur das Ein- bis Anderthalbfache der Verdampfungsenthalpie für das Adsorbat. Das bedeutet, dass der Desorptionsprozess bei der Chemisorption schwieriger und energieaufwändiger ist als bei der Physisorption. ^{125,126}

Zur Regeneration des Adsorbens gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten: die Druckwechseladsorption (PSA, Absenken des Systemdrucks bei der Desorption), die Konzentrations-Swing-Adsorption (CSA, Absenken des Partialdrucks des Adsorptivs bei der Desorption) und die Temperatur-Swing-Adsorption (TSA, Erhöhung der Systemtemperatur bei der Desorption). Oft wird ein hybrides Regenerationsverfahren verwendet, z. B. eine Kombination von CSA und TSA, wobei der Adsorber mit heißem Gas gespült wird. ¹²⁵

4.1.2 Adsorptionsmittel

Bei der Auswahl der Adsorbentien für das DAC-Verfahren sind folgend Kriterien zu berücksichtigen: ⁸¹

- hohe Adsorptionskapazität bei geringen CO₂-Partialdrücken
- moderate Adsorptionswärme und Desorptionstemperatur
- schnelle Kinetik und Desorption
- hohe Selektivität gegenüber Stickstoff und Feuchtigkeit

Zur adsorptiven CO₂-Abscheidung aus der Luft stehen theoretisch viele Adsorbentien zur Verfügung; denkbar sind z. B. anorganische Chemisorbentien, die Physisorption mit Feststoffen, anionische Ionenaustausch-Harze, Metal-Organic Frameworks (MOFs) und Supported Amine Sorbents (SAS).

Das stärkste Adsorptionsmittel ist ein basischer anorganischer Feststoff wie z. B. NaOH, Ca(OH)₂ und CaO. Allerdings besteht ein erheblicher Energiebedarf für die Regenerierung des anorganischen Adsorbens aufgrund der hohen Regenerationstemperaturen von mehr als 850 °C.^{127,71,72} Daher wird diese Art von Adsorbentien bei der Untersuchung im vorliegenden Projekt nicht weiter betrachtet.

Zeolithe, Aktivkohle und Aluminiumoxid gehören zu den physikalischen Adsorptionsmitteln. Die geringe Selektivität in Bezug auf CO₂ in feuchter Luft, die weiteren Stabilitätsprobleme mit der Luftfeuchte sowie die geringe Adsorptionskapazität begrenzen den Einsatz von physikalischen Adsorbentien in DAC-Verfahren¹²⁷.

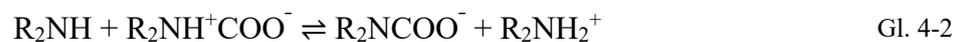
Die nanoporösen kristallinen Materialien – die Metal-Organic Frameworks – mit typischen Porendurchmessern von 3 bis 20 nm verfügen über enorm große spezifische Oberflächen aufgrund der dreidimensionalen Netzwerke mit organischen Liganden, die mit zentralen Metallionen koordiniert sind. Die Amine-funktionalisierten MOFs bieten eine wesentlich höhere Selektivität, was CO₂ betrifft, für die technische Anwendung in größerem Rahmen ist der hohe Preis der MOFs jedoch nachteilig.^{25,128,129,130}

Analog zu den Amine-funktionalisierten MOFs verfügen auch die Supported Amine Sorbents (SAS), die mit Aminen auf den festen porösen Trägern funktionalisiert sind, über eine große spezifische Oberfläche. Die schnelle Adsorptionskinetik und hohe CO₂-Beladungen sind Vorteile der SAS. Des Weiteren haben sie vorteilhafte Eigenschaften infolge der Unempfindlichkeit gegenüber der Luftfeuchte und angesichts der hohen Selektivität in Bezug auf CO₂ gegenüber Wasser und Stickstoff. Zusätzlich sind die SAS bei einer milden Temperaturerhöhung gut regenerierbar. Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften für den Einsatz in DAC-Anwendungen liegt der Forschungsfokus in zahlreichen Veröffentlichungen auf SAS-Adsorbentien.^{131,132,133,134,135,136,137,138,139} Vielversprechende SAS sind Polyethylenimin (PEI)¹⁴⁰, PEI-impregniertes Silicagel^{134,138} und an Polymethylmethacrylat (PMMA) gebundenes Tetraethylenpentin (TEPA)¹⁴¹.

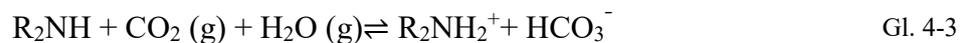
Außer den oben beschriebenen Amine-funktionalisierten MOFs und SAS-Adsorbentien werden die anionischen Ionenaustausch-Harze, z. B. das Amine-funktionalisierte Polystyrol Lewatit® VP OC 1065, in der Literatur im Zusammenhang mit DAC häufig untersucht^{142,143}.

4.1.3 Mechanismen

Analog zur CO₂-Absorption in der Aminwäsche kann die Adsorption an Amine-funktionalisierten Adsorbentien durch den zweistufigen Zwitterionen-Mechanismus beschrieben werden. Klassische Mechanismen ¹⁴⁴ sind die folgenden. Bei Abwesenheit von Wasser werden zwei äquivalente Amine-funktionalisierte Gruppen benötigt, um ein äquivalentes CO₂ in Amino-carbamate umzusetzen, wobei eine äquivalente Aminogruppe als freie Base dient.



Unter Feuchtebedingung dient das Wassermolekül als freie Base für die Deportierung der Zwitterionen und führt zu Bicarbonat oder Kohlensäure.



Kress et al. ¹⁴⁵ haben einen neuen Mechanismus vorgeschlagen, wonach die Zwitterionen durch Wasser, sofern dieses auftritt, stabilisiert und zu Hydroniumcarbamat umgesetzt werden können. Darüber hinaus ist laut Literatur die Konzentration von Bicarbonat deutlich geringer als die von Hydroniumcarbamat und Ammoniumcarbamate, da die Bildungsenergie viel schwächer ist als bei den anderen Bindungen.



4.2 CO₂-Methanisierung

4.2.1 Katalysator

Mehrere Hydrierkatalysatoren sind mit Blick auf ihre Wirksamkeit in der Sabatier-Reaktion untersucht worden. Dazu zählen Trägerkatalysatoren mit den Übergangsmetallen Ru, Ir, Rh,

Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd oder Ag als Aktivkomponente. Für die Sabatier-Reaktion werden unterschiedliche Übergangsmetalle, beispielweiser Ni, Ru, Rh, Cu, Pd oder Pt, als Aktivkomponenten auf Trägern mit großer spezifischer Oberfläche wie TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 und ZrO_2 als Katalysator vorgestellt, wobei der Träger die Aktivität und Selektivität des Katalysators erheblich beeinflussen kann.^{146,147,148,149}

Angesichts ihres niedrigen Preises wurden die nickelbasierten Katalysatoren gründlich untersucht. Dabei zeigte sich ein akzeptabler CO_2 -Umsatz und eine entsprechende Methan-Selektivität bei über $400\text{ }^\circ\text{C}$. Ruthenium-basierte Katalysatoren ermöglichen hingegen höhere Aktivitäten und Selektivitäten bezüglich CH_4 bei niedrigen Temperaturen von $200\text{ }^\circ\text{C}$ bis $300\text{ }^\circ\text{C}$.^{150,151} Schoder et al.¹⁵² haben die Methanisierungsreaktion auf unterschiedlichen Aktivkomponenten und Trägermaterialien getestet. Wie in Abb. 4-2 und Abb. 4-3 zu sehen ist, lassen sich der höchste Umsatz und CH_4 -Selektivitäten von 99,9 % mit Ruthenium auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ erzielen.

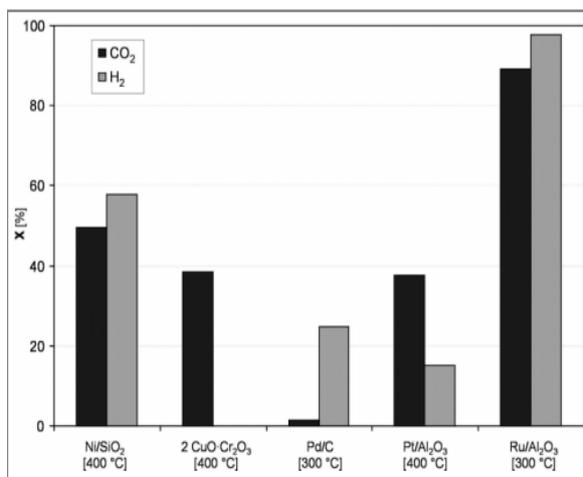


Abb. 4-2: CO_2 und H_2 -Umsätze an kommerziellen Hydrierkatalysatoren ($p = 1\text{ bar}$, $\text{GHSV} = 6000\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$)¹⁵²

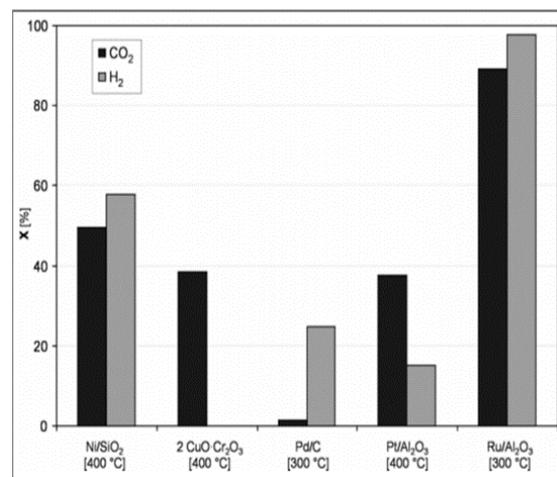


Abb. 4-3: CH_4 und CO -Selektivität an kommerziellen Hydrierkatalysatoren ($p = 1\text{ bar}$, $\text{GHSV} = 6000\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$)¹⁵²

4.2.2 Thermodynamik

Die Gibbs-Energie bzw. die freie Enthalpie entspricht dem energetischen Potenzial einer Reaktion und lässt sich unter isothermen Bedingungen gemäß Gl. 4-5 beschreiben. Eine positive Reaktionsenthalpie verweist auf eine endotherme Reaktion, eine negative hingegen auf eine exotherme Reaktion.

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R \quad \text{Gl. 4-5}$$

Die reale Gleichgewichtskonstante wird nach Gl. 4-6 von der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K_p und der von der Fugazität abhängigen Gleichgewichtskonstante K_φ bestimmt. Unter der Annahme idealer Gase hängt die reale Gleichgewichtskonstante der Sabatier-Reaktion nur von der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K_p ab, da der Wert der Gleichgewichtskonstante K_φ bei ca. 1 liegt. Je größer die Gleichgewichtskonstante ist, desto vollständiger läuft die Reaktion unter den vorgesehenen Bedingungen ab.

$$K = \prod_{j=1}^s p_j^{v_j} \prod_{j=1}^s \varphi_j^{v_j} = K_p K_\varphi \quad \text{Gl. 4-6}$$

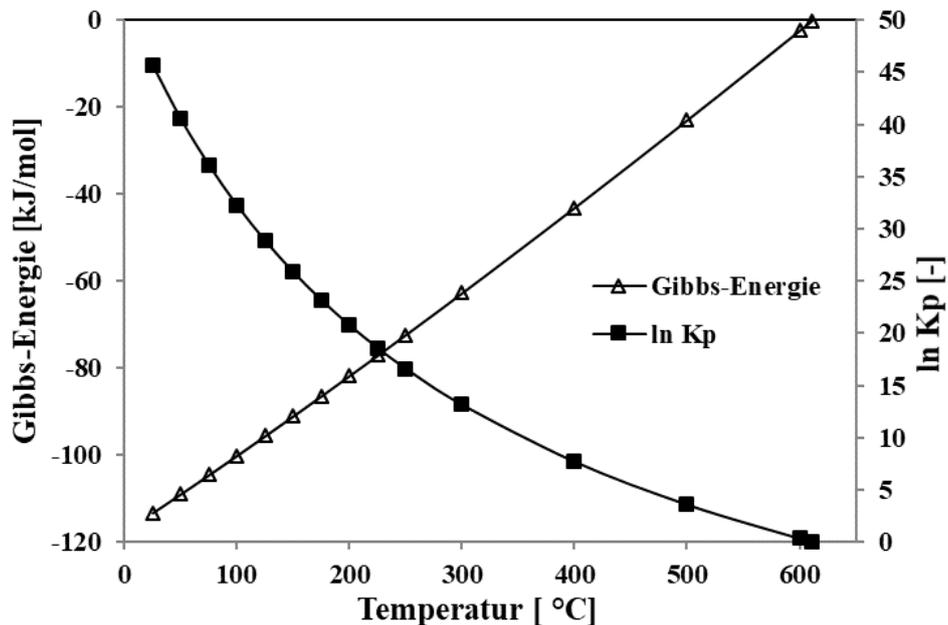
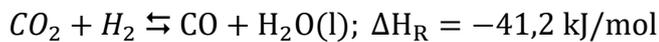


Abb. 4-4: Die Gibbs-Energie und der natürliche Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K_p in Abhängigkeit von der Temperatur

Die freie Enthalpie und die Gleichgewichtskonstante K_p werden für einen Temperaturbereich von 0 bis 600 °C berechnet und in Abb. 4-4 dargestellt. Bei 300 °C beträgt die freie Enthalpie

den Wert von $-62,7 \text{ kJ/mol}$ und entspricht die natürliche Logarithmusfunktion der Gleichgewichtskonstante K_p von 13.

Dem Prinzip von Le Châtelier zufolge sinkt der Gleichgewichtsumsatz aufgrund der starken exothermen Eigenschaft der Sabatier-Reaktion mit steigenden Temperaturen und steigt mit steigendem Druck infolge der Volumenkontraktion, wobei die CH_4 -Selektivität mit steigendem Druck und fallender Temperatur zunimmt. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 4-5 angezeigt. Die wichtigste Nebenreaktion bei der Sabatier-Reaktion, die Reverse-Water-Gas-Shift-(RWGS-)Reaktion (Gl. 4-7), kann bei geeigneter Katalysatorwahl und Temperaturen unter $350 \text{ }^\circ\text{C}$ vernachlässigt werden.^{153,154,155}



Gl. 4-7

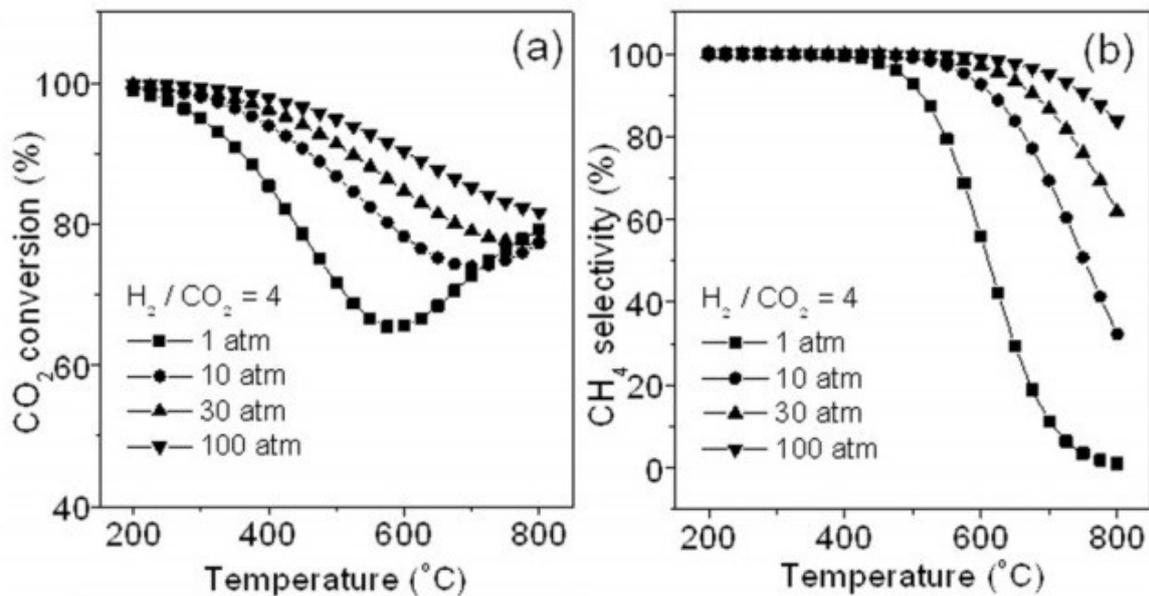
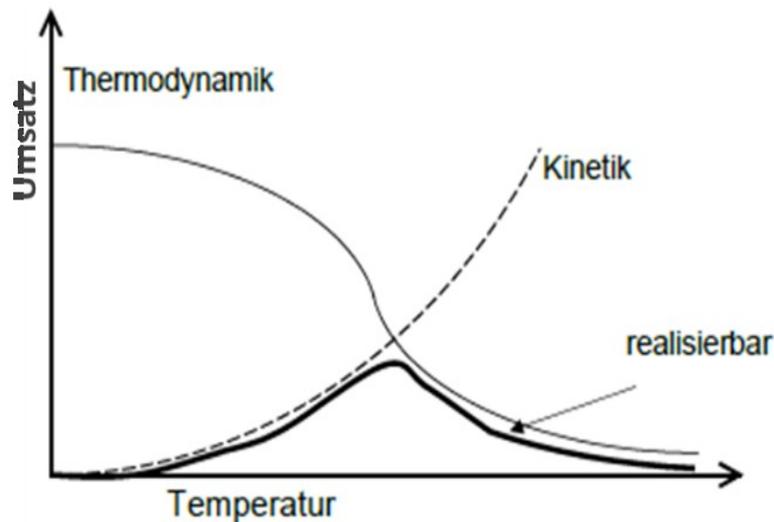


Abb. 4-5: Gleichgewichtsumsatz und Methan-Selektivität der Sabatier-Reaktion in Abhängigkeit von Druck und Temperatur¹⁵⁵

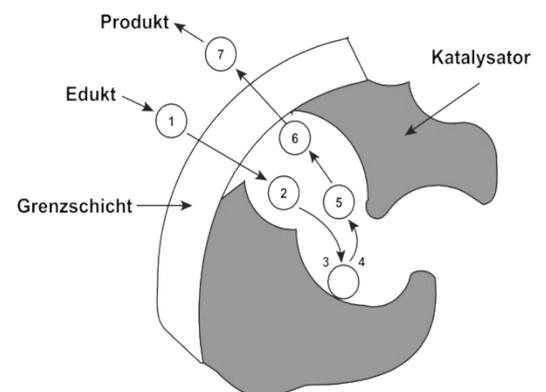
Abb. 4-6: Umsatz-Temperatur-Diagramm für eine exotherme Reaktion ¹⁵⁶

Wenngleich die Sabatier-Reaktion thermodynamisch bei niedriger Temperatur begünstigt ist, müssen angesichts der kinetischen Hemmung doch geeignete Katalysatoren eingesetzt werden ^{99,155}. Die möglichen Reaktionsmechanismen der Sabatier-Reaktion haben Wang et al. ¹⁵⁷ ausführlich zusammengefasst. Den typischen Umsatz-Temperatur-Verlauf einer exothermen Reaktion zeigt Abb. 4-6.

4.2.3 Kinetik

Die Kinetik einer heterogen katalysierten Reaktion in einem Gasmedium kann analog zur Gasadsorption in sieben Teilschritten, wie in Abb. 4-7 dargestellt, beschrieben werden.

1. Edukte durch die Grenzschicht (Stoffübergang)
2. Transport der Reaktanden in die Katalysatorporen (Diffusion)
3. Verbindung der Edukte an die Oberfläche des Katalysators (Adsorption)
4. Chemische Reaktion an der Festkörperoberfläche (Reaktion)
5. Entbindung der Produkte von der Katalysatoroberfläche (Desorption)
6. Transport der Produkte aus dem Katalysatorpartikel (Diffusion)
7. Produkte durch die Grenzschicht (Stoffübergang)

Abb. 4-7: Vorgänge bei einer heterogen katalysierten Reaktion ¹⁵⁶

Um die Kinetik der CO₂-Methanisierungsreaktion zu beschreiben, wurden in Studien bereits unterschiedliche Ansätze untersucht und vorgestellt. Sehr oft kommen dabei das Potenzgesetz und das Hougen-Watson-Langmuir-Hinshelwood-Adsorptionsmodell zur Anwendung. Das Potenzgesetz ist der einfachste Ansatz, wobei der tatsächliche Mechanismus sich nicht in den Daten der Korrelation erfassen lässt. Demgegenüber spiegelt das Hougen-Watson-Langmuir-Hinshelwood-Adsorptionsmodell den katalytischen Mechanismus in der Korrelation wider.
148,158,159,160

Die Kinetik der Rutheniumkatalyse bei der CO₂-Methanisierung haben Lunde und Kestner^{148,153} mit einem 5-Gew.-%-Ru-Katalysator auf einem Al₂O₃-Träger untersucht. Eine empirische Korrelation erfolgte unter Verwendung einer gewöhnlichen Gasphasenkinetik und ist in Gl. 4-8 dargestellt. Das Experiment zeigt, dass im Ruthenium-Katalysator bei der CO₂-Methanisierung keine Porendiffusion eintritt.

$$\frac{-d[p_{CO_2}]}{dt} = k_R^n \left\{ [p_{CO_2}]^n [p_{H_2}]^{4n} - \frac{[p_{CH_4}]^n [p_{H_2O}]^{2n}}{(K_{eq}(T))^n} \right\} \quad \text{Gl. 4-8}$$

Hierbei ist die im Potenzgesetz enthaltene Gleichgewichtskonstante gemäß Gl. 4-9 wie folgt zu berechnen:

$$K_{eq}(T) = \exp \left[\left(\frac{1}{1,987} \right) \left(\frac{56000}{T_K^2} + \frac{34633}{T_K} - 16,4 \cdot \ln T_K + ,00557 \cdot T_K \right) + 33,165 \right] \quad \text{Gl. 4-9}$$

4.2.4 Erdgasspezifikationen

Die Einspeisungsspezifikationen für synthetisches Erdgas sowie für Biogas schreibt das DVGW-Regelwerk vor. Um das synthetische Erdgas aus dem Sabatier-Prozess direkt in das Erdgasnetz einspeisen zu können, muss es den vorgesehenen Einspeisungsspezifikationen entsprechen. Es darf einen Anteil von maximal 5 Vol.-% H₂, 6 Vol.-% CO₂ und 40 mg/m³ H₂O aufweisen.¹⁶¹

4.3 Wärmeüberträger

Wärmeüberträger dienen dazu, Wärme von einem Medium zu einem anderen Medium zu transportieren. Gemäß dem Wärmetransportvorgang werden die Wärmeüberträger in Rekuperatoren, Kontaktwärmeüberträger und Regeneratoren unterteilt. Bei den Rekuperatoren haben das wärmeabgebende und das wärmeaufnehmende Medium keinen direkten Kontakt, sondern sind durch eine Zwischenwand getrennt. Dagegen werden bei einem Kontaktwärmeüberträger die Medien direkt miteinander gemischt. Bei den Regeneratoren wird eine feste Speichermasse angewendet, um die Wärme darin speichern und zu einem späteren Zeitpunkt wieder abgeben zu können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Rekuperatoren näher betrachtet, da die Gasströme nicht miteinander vermischt werden sollen und keine zusätzliche zeitliche Versetzung der zu übertragenden Wärme gewünscht ist.¹⁶²

4.3.1 Bauarten der Wärmeüberträger

Doppelrohr-, Rohrbündel- und Plattenwärmeüberträger werden als die drei typischen Rekuperatoren bezeichnet. Doppelrohrwärmeüberträger dienen speziell zur Wärmeübertragung zwischen schlammartigen, pastösen Medien oder Medien unter großem Druck. Ähnlich gebaut wie ein Doppelrohrwärmeüberträger, bestehen Rohrbündelwärmeüberträger aus einem Bündel von parallel ausgerichteten Rohren im Inneren und einem Mantelgehäuse nach außen. Solche Wärmeüberträger sind für den Einsatz bei großen Stoffströmen und hohen Wärmeleistungen geeignet. Plattenwärmeüberträger bestehen hingegen aus einem Stapel dünnwandiger Platten, die mit Dichtungen verbunden sind. Sie ermöglichen so ein günstiges Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen und vereinfachen die Reinigung. Allerdings sind sie für Gase aufgrund der ungenügenden Dichtigkeit weniger attraktiv.¹⁶³ Vorliegend wird aufgrund des gasförmigen Stoffsystems die Bauart eines Rohrbündelwärmeüberträgers ausgewählt.

4.3.2 Auslegung der Wärmeüberträger

Nach Festlegung des Wärmeüberträgersnetzes und der Bauart der Wärmeüberträger für den Gesamtprozess sind für die Auslegung der einzelnen Wärmeüberträger deren Abmessungen zu berechnen. Um den Wärmeverlust und die Austauschfläche zu minimieren, gilt es, die heißen Ströme durch die Rohrbündel und die kalten Ströme durch den Mantelbereich zu leiten, wobei

der Überträger im Gegenstrom betrieben werden soll. Insbesondere sollte sich bei der Kondensation der zu kondensierenden Strom im Mantelbereich befinden, weil der Wärmeübergang hier besser ist als im Rohrbündelbereich.

Aus dem Wärmeübertragernetzwerk lässt sich die jeweilige Wärme- und Kältequelle auswählen. Zur Berechnung der Wärmeüberträger sind die folgenden Parameter erforderlich:

- logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_{ln}
- Wärmedurchgangskoeffizient k
- Reynolds-Zahl Re
- Nusselt-Zahl Nu
- Prandtl-Zahl Pr
- Wärmeübergangskoeffizient α_i und α_M
- Druckverlust Δp

Die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ist die maßgebende Methode für die Bestimmung der Wärmeaustauschfläche und des Wärmestromes in einem Wärmeüberträger. Sie hängt stark von der Art und Weise ab, wie der Wärmeüberträger betrieben wird, z. B. ob dies im Gleichstrom, im Gegenstrom oder im Kreuzstrom erfolgt. In der vorliegenden Arbeit kommt der Gegenstrom zur Anwendung. Die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_{ln} lässt sich mit Gl. 4-10 berechnen, wobei ΔT_1 und ΔT_2 den Temperaturdifferenzen am Ein- und Austritt des Wärmeüberträgers entsprechen.

$$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Sind der Wärmestrom und die mittlere logarithmische Temperatur in einem Wärmeüberträger gegeben, hängt die Übertragungsfläche A , wie Gl. 4-11 zeigt, nur vom Wärmedurchgangskoeffizienten k ab, der mit den Wärmeübergangskoeffizienten der beiden Medien und der Geometrie des gewählten Wärmedurchgangsmaterials verbunden ist. Für den Rohrbündelwärmeüberträger lässt sich der Wärmedurchgangskoeffizient k nach Gl. 4-12 berechnen.

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_{\ln} \quad \text{Gl. 4-11}$$

$$k = \left(\frac{d_a}{\alpha_i \cdot d_i} + \frac{d_a}{2\lambda_R} \cdot \ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right) + \frac{1}{\alpha_M} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten α_i und α_M wurden aus der Nusselt-Zahl nach Gl. 4-13 ermittelt, die sich stark auf die Reynolds-Zahl und die Prandtl-Zahl bezieht.

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \quad \text{Gl. 4-13}$$

Je nachdem, wie die Reynolds-Zahl variiert, verhalten sich die Ströme im Wärmeüberträger laminar, als Übergang oder turbulent, und der Zusammenhang zwischen der Nusselt-Zahl, der Reynolds-Zahl und der Prandtl-Zahl wird entsprechend variieren. Die Berechnungsmethode hierfür ist im VDI-Wärmeatlas ¹⁶⁴ beschrieben.

Die Geometrie der Wärmeüberträger orientiert sich unter Berücksichtigung der Kosten an den genormten Vorgaben im VDI-Wärmeatlas ¹⁶⁴. Die Wärmeaustauschfläche A wurde zunächst anhand der vorgegebenen Geometrie berechnet und danach iterativ optimiert. Außerdem wurde der Druckverlust Δp in einem durchströmten Roh- und Mantelbereich je nach Korrelation gemäß Gl. 4-14 und Gl. 4-15 aus dem VDI-Wärmeatlas ¹⁶⁴ ermittelt, wobei der Druckverlustbeiwert ξ mit der Reynolds-Zahl zusammenhängt und die Anordnung der Rohre – ob eine Flucht bildend oder versetzt angeordnet – eine Rolle spielt.

$$\Delta p = \xi \cdot \frac{L \cdot \rho \cdot u_i^2}{2 \cdot d_i} \quad \text{Gl. 4-14}$$

$$\Delta p_s = \frac{f G_s^2 \left(\frac{L}{B}\right) D_s}{2 \rho_s D_e \phi_s} \quad \text{Gl. 4-15}$$

Der Kondensator und der Verdampfer wurden in einem vertikalen Rohrbündelwärmeüberträger kombiniert, wobei die Kondensation im Mantelbereich stattfindet, da der Wärmeübergang an den durchströmten Rohren stärker ist als in den Rohren selbst. Über dem Verdampfer wurde

ein Verdampfungsraum platziert, in dem die Verdampfung stattfinden soll. Um den Wärmeübergang zu verbessern, erfolgt ein Zwangsumlauf durch die Verwendung einer unterstützenden Pumpe, die die Flüssigkeit durch den Verdampfer pumpt.

5 Experimente und Auswertungen

In diesem Kapitel werden zunächst verschiedene Adsorbenttypen zur Adsorption des CO_2 aus der Luft experimentell untersucht. Daneben werden die Adsorbentien in einem Screening-Verfahren getestet. Um die Leistungsfähigkeit der Adsorbentien zu bestimmen, erfolgt eine Überprüfung der Gleichgewichtskapazität und der Adsorptionskinetik mittels der Messung von Durchbruchkurven des Adsorptivs. Betrachtet wird der Einfluss der Feuchtigkeit der Luft auf die Leistungsfähigkeit der Adsorbentien, um die CO_2 -Gewinnung aus der Luft realitätsnah zu simulieren.

Im Anschluss erfolgt in einem Experiment die Methanisierung des CO_2 in einer Pilotanlage. Die Verwendung eines heterogenen Ru-Katalysators erlaubt die Untersuchung der Thermodynamik und der Kinetik der CO_2 -Methanisierungsreaktion.

5.1 Monolithischer Adsorber

5.1.1 Auslegung des Adsorbers

Der monolithische Adsorber wurde speziell ausgelegt und intern in der Glasbläserei der Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen der TU Dortmund fertiggestellt. Wie die Skizze des Adsorbers in Abb. 5-1 zeigt, besteht er aus zwei Hauptteilen, die durch einen Flansch miteinander verbunden sind. Dadurch besteht eine ausreichende Flexibilität beim Austausch der Adsorbentien. Um eine Pfropfenströmung zu erzeugen, wurde am Gefäßeinlass ein konisches Bauteil als Gasverteiler implementiert.

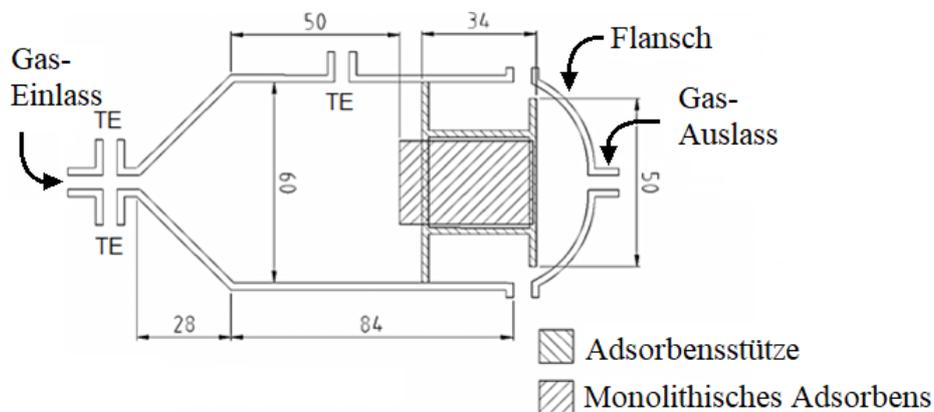


Abb. 5-1: Entwurf des Adsorbers für die monolithische Adsorbensstruktur

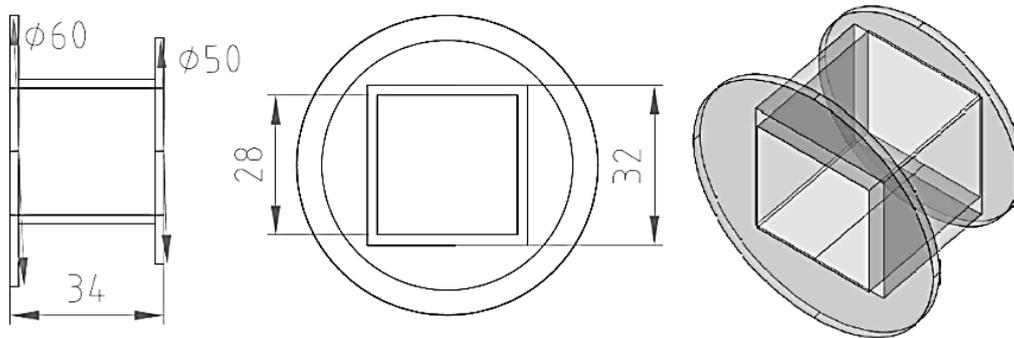


Abb. 5-2: Entwurf der Adsorbensstütze

Die monolithische Adsorbensprobe soll in der Mitte des Gefäßes gehalten werden, damit alle Gase durch das Adsorbens hindurchströmen. Dafür wurde eine Adsorbensstütze konzipiert, die aus zwei parallelen Scheiben und einem Kasten mit zwei offenen Flächen besteht (siehe Abb. 5-2). Die Stütze steht senkrecht zur Strömungsrichtung und wurde zwischen dem Monolith und der Stütze mit einem Teflon®-Band fixiert. Zur Verringerung der Rückmischungseffekte während der Versuche wurde bei der Auslegung des Reaktors auf eine Verminderung der Wirbel und des Totvolumens geachtet. Ein Versuch bestätigte, dass der Adsorber ein nahezu gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil in allen Kanälen des monolithischen γ -Aluminiumoxid-trägers gewährleistet.

5.1.2 Experimenteller Versuchsaufbau

Versuchsaufbau

Den Anlagenaufbau zeigt Abb. 5-3. Die Anlage besteht aus drei Teilen: der Gaseinleitung, dem Adsorber und der Analytik. Zwei Durchflussregelungsventile (Fa. Bronkorst) steuern die Volumenströme des Stickstoffs und der synthetischen Luft. Um die Ad- bzw. Desorptionstemperatur zu gewährleisten, wurde die Syntheseluft vor dem Eintritt in den Adsorber mit Heizbändern (Fa. Hillesheim) vorgeheizt und bei der Desorption wurde der Stickstoff wegen des großen Volumenstroms mit einem speziellen Heizschlauch angeschlossen. Der Adsorber ist mit doppeltem Mantel ausgelegt, an den Thermostate (Fa. Julabo, MV-4) angeschlossen sind, um die vorgesehenen Reaktionstemperaturen zu erzeugen. Die beheizten Rohrleitungen und der Adsorber wurden mit Glaswolle isoliert. Um die Feuchtigkeit der zugeführten Luft messen und kontrollieren zu können, wurden entsprechende Vorrichtungen im Adsorptionsaufbau berücksichtigt. Dabei handelt es sich um zwei Glasreaktoren, der eine für die Feuchtesättigung und

der andere für die Kondensation bei Raumtemperatur, um eine Kondensation in der Rohrleitung zu vermeiden. Die Feuchtigkeit der zugeführten Synthesluft wurde mit einem Nadelventil reguliert. Nach dem Austritt aus dem Adsorber wurden die Gase zu einem kleinen Teil dem IR-Gasanalysator (Fa. ABB, EasyLine 3020 mit Uras 26, Messbereich 0 bis 500 ppm) zugeführt, um dort die zeitliche Konzentration des CO₂ im Prozessgas zu prüfen. Der Gasanalysator ist über eine Adam-Box mit einem PC verbunden, der die erhaltenen Daten mittels des Programms LabVIEW® aufnimmt. Der Großteil der Abgase wurde direkt zur Entlüftung geleitet. Wichtig war, dass die Gase vor dem Eintritt in den Gasanalysator gekühlt und abgetrocknet waren, um eine präzise Messung zu gewährleisten. Dafür wurden ein Wasserkühler und ein U-Rohr-Trockner mit dem Trocknungsmittel Phosphorpentoxid (SICAPENT® mit Indikator, Merck) vor dem Gasanalysator installiert.

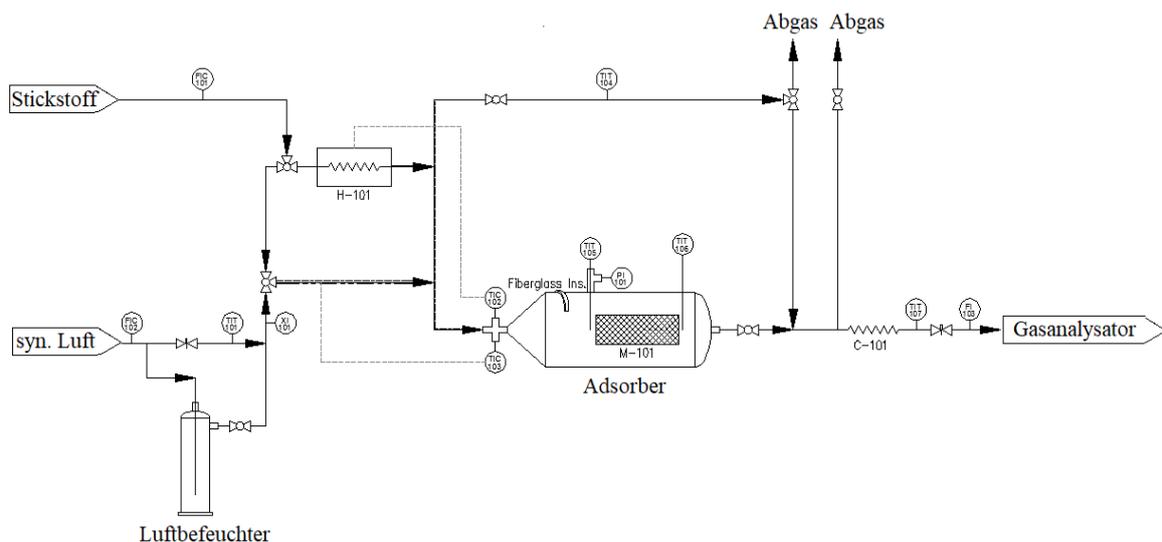


Abb. 5-3: Fließbild der Anlagen für Direct Air Capture

Messprinzip des Gasanalysators

Die Detektion von CO₂ im Gasanalysator funktioniert nach dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie (NDIR). Bei dieser handelt es sich um eine elektrooptische Analyseverfahren zur Messung infrarotaktiver Gaskomponenten. Der Gasanalysator setzt sich im Wesentlichen aus vier Bestandteilen zusammen: einer Infrarotquelle, einer Messzelle oder Küvette, einem Wellenlängenfilter und einem Infrarot-Detektor. Das Licht aus der Infrarotquelle strahlt durch die mit Probengas durchflossene Messzelle, wird dort von diesem absorbiert und am Ende

der Messzelle optisch gefiltert. Der Detektor ist speziell auf einen schmalen Wellenlängenbereich von etwa 4,2 μm eingestellt, in dem das Licht von CO_2 absorbiert wird. Schließlich wird die Intensität der Lichtabsorption der CO_2 -Wellenlänge im infraroten Spektrum ausgewertet. Aufgrund des nahe beieinanderliegenden Lichtabsorptionsbereichs von Wasser und CO_2 muss das Wasser vor dem beschriebenen Analysedurchgang abgetrennt werden.¹⁶⁵

5.1.3 Materialien und Präparationsmethoden

Materialien

Ethylendiamin-Mg-Metal-Organic-Framework-74

Das Framework Mg-MOF-74 ist ein wasserstabiler aktivierter 16-e-Mg-Komplex, der aus vier der nucleophilen Sauerstoffatome des Linkers von 2,5-dioxid-Terephthalat ($\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$) (DOT) und dem austauschbaren Mg-Metallatom koordinativ gebildet wird.¹⁶⁶ Die Hohe e-Dichte an den Mg^{2+} -Kationen und die große BET-Oberfläche des Mg-MOF-74 von 1.800 m^2/g führen zu einer starken CO_2 -Verbindung und einer hohen CO_2 -Beladung von 8,6 mmol/g bei einem CO_2 -Partialdruck vom 0,1 MP und einer Temperatur von 25 °C. Das Mg-MOF-74 besitzt eine niedrige Wärmekapazität von 0,75 J/(g K), weshalb es für den Desorptionsprozess eine gewisse Menge an sensibler Wärme benötigen wird.^{167,168,169} Der große Nachteil ist die mangelnde Selektivität im Hinblick auf das CO_2 . Durch die selektive Funktionalisierung der Metallkoordinationsstellen mit kleinen Ethylendiamine-Molekülen (Abb. 5-4) wird die Adsorptionsselektivität an CO_2 gegenüber Wasser deutlich erhöht, wobei die Amine einerseits direkt als neue Liganden an den Magnesiumatomen stark anbinden und andererseits kleine Amin-Moleküle in der Porenstruktur des Frameworks durch die Wasserstoffbrücke verbunden werden können¹⁷⁰. Dadurch wird die Adsorptionskapazität des Mg-MOF-74 unter Direct-Air-Capture-Bedingungen (400 ppm CO_2 , Raumtemperatur) von 1,35 mmol/g auf 1,51 mmol/g erhöht. Das ED-Mg-MOF-74 kann thermisch bis zu einer Temperatur von 120 °C stabil bleiben.¹⁶⁹

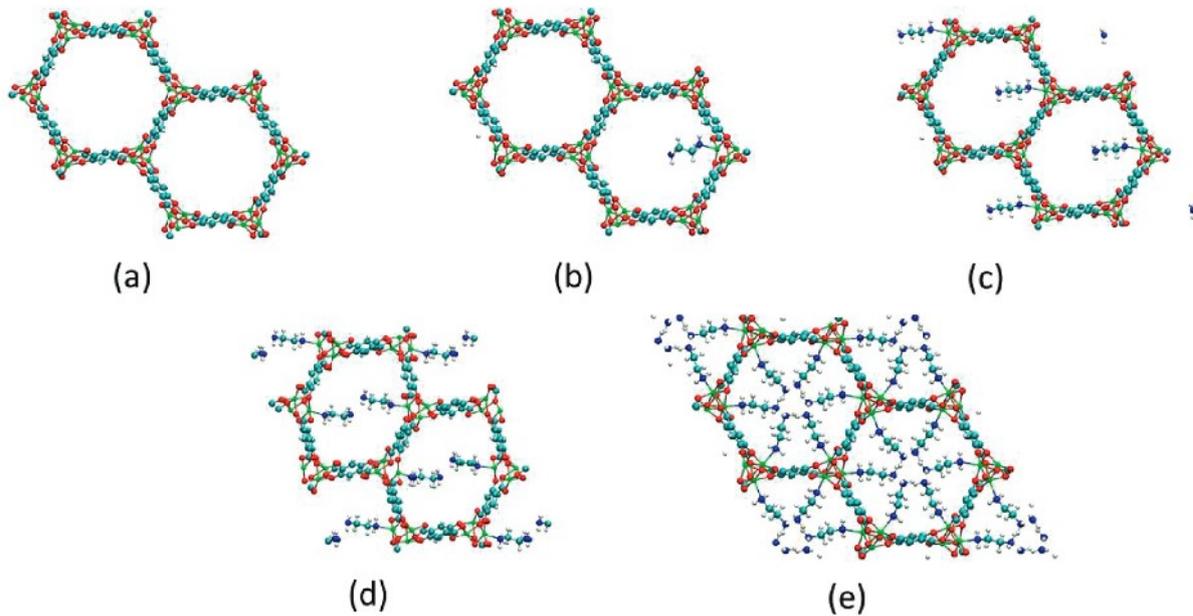


Abb. 5-4: Modifizierung des Mg-MOF-74 mit je 0 (a), 1 (b), 3 (c), 6 (d), 18 (e) eingesetzten Ethylendiaminen pro MOF-Zelle ¹⁶⁹

Polyethylenimin (PEI)

Polyethylenimin unterteilt sich mit Blick auf die verzweigte und lineare Struktur in zwei Typen. Hochverzweigtes PEI besitzt eine hohe Molare Masse von durchschnittlich ~ 25.000 g/mol mit primären, sekundären und tertiären Amine-Verbindungen. Sekundäre (72 kJ/mol) und tertiäre Amine (48 kJ/mol) verfügen über eine deutlich schwächere Bindungsstärke gegenüber CO_2 als primäre Amine (84 kJ/mol). ¹⁷¹ Dies ermöglicht die Desorption von CO_2 mit einem niedrigen Energiebedarf. Dagegen besitzt lineares PEI eine niedrige Molare Masse von durchschnittlich ~ 800 g/mol. Es kann thermisch bis zu einer Temperatur von 150 °C stabil bleiben. ¹⁷²

Tetraethylenpentamin (TEPA)

Tetraethylenpentamin (TEPA) verfügt über zwei primäre und drei sekundäre Amin-Verbindungen in einem TEPA-Molekül und besitzt einen niedrigen Dampfdruck (< 10 Pa, 20 °C) und eine hohe Siedetemperatur von 330 °C mit einer sehr guten thermischen Stabilität. Daneben hat Feuchtigkeit bei der Adsorption von CO_2 an TEPA einen positiven Einfluss. Dies bringt Vorteile für die Adsorption von CO_2 aus feuchter Umgebungsluft – eine hohe Luftfeuchtigkeit erhöht die Adsorptionskapazität ¹⁷³. Die Adsorptionskapazität von TEPA unter 5 Vol.% CO_2 liegt

bei $3,75 \text{ mmol/g}^{168}$. Allerdings ist die Degradation eine große Herausforderung bei der Verwendung von TEPA.

Lewatit

Lewatit® VP OC 1065 ist ein kugelförmiges, über Divinylbenzol vernetztes makroporöses Styrolpolymer, das als ein basisches Ionenaustauscherharz mit primären Benzylaminen fungiert. Es wird häufig zur Aufreinigung von Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt. Der Durchmesser des von der Firma Fluka hergestellten Lewatit® VP OC 1065 liegt zwischen 0,47 und 0,57 mm. Das Amine-funktionalisierte Polystyrol ist bis 120 °C thermisch stabil und besitzt eine Affinität gegenüber Wasser. Dies hat auf die Adsorption von CO_2 an Lewatit einen positiven Einfluss¹⁴². Die wichtigen Eigenschaften von Lewatit® VP OC 1065 sind im Anhang A in Tab. A-1 beigefügt. Die chemischen Strukturformeln der ausgewählten Amine sind in Abb. 5-5 dargestellt.

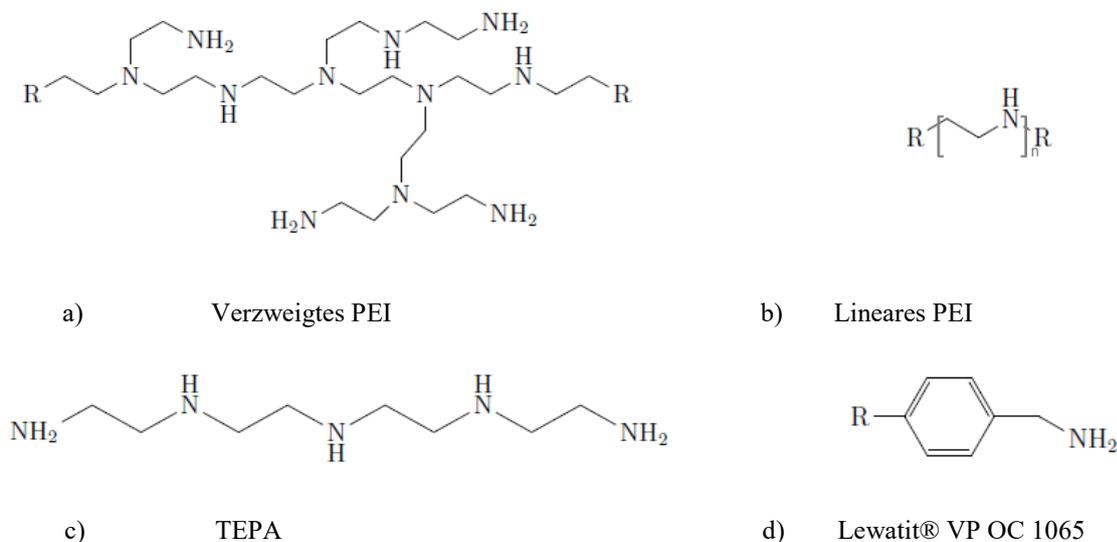


Abb. 5-5: Chemische Strukturformeln der ausgewählten Adsorbentien

Bindemittel

Drei Bindemittel werden für die Immobilisierung der ausgewählten Amine auf dem monolithischen Träger ausgewählt und getestet. Methylcellulose (Fa. Alfa Aesar), der Methylester der Cellulose, ist ein hydrophiles, weißes Pulver. Es löst sich gut in kaltem Wasser und wird oft als Bindemittel eingesetzt. Silicon (Silres® MSE 100, Fa. Wacker), der Methylester eines Gemisches verschiedener oligomerer Methylsilikate, ist ein hydrophobes, weißes Pulver. Böhmit

(Disperal® Alumina, Fa. Sasol) besteht aus Aluminiumoxidhydraten und kann für die Oberflächenbeschichtung eingesetzt werden.

Trägermaterial

Zur Immobilisierung der Adsorbentien werden monolithische Träger angewendet. Cordierit (Corning® – 230 Zellen Dünnwand, Fa. Corning Inc.) ist eine Mischung aus Magnesium-, Aluminium- und Siliziumoxiden und wird als monolithischer Keramikträger ausgewählt. Als solcher findet es häufig Anwendung, und es besitzt ein gutes Gleichgewicht zwischen geringer Wärmekapazität und niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten. Dies führt zu einem niedrigen Energiebedarf für den Desorptionsprozess und einer erhöhten mechanischen Stabilität der Adsorbensbeschichtung. Die wichtigen Eigenschaften von Corning® – 230 Zellen Dünnwand finden sich im Anhang A in Tab. A-2.



Abb. 5-6: Schematische Darstellung von Corning® – 230 Zellen Dünnwand

Präparationsmethoden

Die Adsorbensproben wurden nach der Feuchtimprägnierungsmethode von Villesgas et al.¹⁷⁴ bearbeitet. Dabei suspendiert zunächst das Bindemittel als Pulver in einer Lösung aus flüssigem Amin und einem Lösungsmittel. Dann taucht das monolithische Trägermaterial in die Suspension ein, wobei das Bindemittel an das Trägermaterial anbindet und dort eine Porenstruktur aufbaut. Gleichzeitig diffundiert das Amin in die Porenstruktur auf der Oberfläche des Bindemittels und wird dort durch eine Wasserstoffbrückenbindung bzw. van-der-Waals-Kräfte verbunden. Anschließend wird das Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur verdampft. Im Ergebnis liegt ein monolithisches Adsorbens vor. Die Präparationsmethoden einschließlich der

Rührungszeit, des Lösungsmittels, der Verdampfungstemperatur und der Abtrocknungszeit variieren je nach angewandtem Stoffsystem.

Im Folgenden wird eine mit Lewatit immobilisierte Adsorbensprobe als Präparationsbeispiel beschrieben. Zunächst wurden 4 g Methyl-Cellulose als Bindemittel unter Rühren in 100 ml Hexanol gegeben. Gleichzeitig wurden 3,5 g Lewatit®-VP-OC1065-Pulver in 25 ml Hexanol gegeben, wobei das kommerziell verfügbare Lewatit® VP OC1065 vorher fein zermahlen und bei 120 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war. Anschließend wurden die beiden Suspensionen zusammengeführt und bei Raumtemperatur für circa 2 Stunden gerührt. Danach wurde ein zuvor getrocknetes Trägermaterial als Monolith in diese Suspension getaucht und der so behandelte Monolith mit Druckluft und schließlich bei 120 °C im Ofen abgetrocknet. Um gemessen an den Gewichtsprozenten höhere Beschichtungen zu erzielen, wurde dieser Vorgang wiederholt. Dadurch ließen sich Beschichtungen von maximal ca. 8 Gew.-% erzielen. Die Präparationsmethode der weiteren Adsorbensprobe mit Ethylendiamin-Metal-Organic-Framework-74, Polyethylenimin und Tetraethylenpentamin sind in Anhang A-1 zu sehen.

5.1.4 Auswertung

Die CO₂-Beladung während der Adsorption wird durch eine numerische Integration der Differenz der gemessenen CO₂-Konzentration am Ein- und am Auslass über die Zeit gemäß Gl. 5-1 berechnet.

$$q(p_i, T) = \frac{1}{m_{Ads}} \cdot \int_{t_{Anfang}}^{t_{End}} (y_{ein} - y_{aus}) \cdot \rho_{syn.Luft} \cdot \dot{V}_{syn.Luft} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{Luft}} dt \quad [mol_{CO_2} / kg_{Adsorbens}] \quad \text{Gl. 5-1}$$

Die während der Desorption eluierte Menge an CO₂ wird analog gemäß Gl. 5-2 festgestellt.

$$q(p_i, T) = \frac{1}{m_{Ads}} \cdot \int_{t_0}^{t_{End}} y_{aus} \cdot \rho_{N_2} \cdot \dot{V}_{N_2} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{N_2}} dt \quad [mol_{CO_2} / kg_{Adsorbens}] \quad \text{Gl. 5-2}$$

5.1.5 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten werden die experimentell gewonnenen Ergebnisse des Screenings im monolithischen Adsorber dargestellt. Die getesteten Adsorbentien umfassen Ethylen-

diamin-Metal-Organic-Framework 74 (ED-Mg-MOF-74), Polyethylenimin (PEI), Polymethylmethacrylat (PMMA), gebundenes Tetraethylenpentamin (TEPA) und das Amine-funktionalisierte Polystyrol Lewatit[®] VP OC 1065. Sie wurden auf dem monolithischen γ -Aluminiumoxid-Trägermaterial Corning[®] mithilfe eines Bindemittels imprägniert oder immobilisiert. Für jeden Adsorbens lässt sich so eine individuelle Präparationsbedingung bestimmen. Dabei wird die Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Adsorptionskapazität, die Kinetik und die Stabilität mit und/oder ohne den Einfluss der Feuchtigkeit untersucht, ausgewertet und diskutiert.

5.1.5.1 Ethylendiamin-Metal-Organic-Framework-74 (ED-Mg-MOF-74)

Die in Kap. 5.1.3 beschriebene Präparationsmethode ist ein allgemeines Verfahren. Für jedes Adsorbens müssen die geeigneten Präparationsbedingungen individuell bestimmt werden. Als Standard erfolgen die Adsorptionsmessungen am ED-Mg-MOF-74 mit 500 ppm CO₂ im Einlass der synthetischen Luft unter einem Gasvolumenstrom von 0,6 l/min bei einer Adsorptionstemperatur von 20 °C. Bei der Immobilisierung des ED-MOF-74 wird Silicon (Silres[®] MSE 100, Wacker) anstatt Böhmit (Disperal[®] Alumina, Sasol) als Bindemittel eingesetzt, da der Vergleichsversuch Hinweise ergeben hat, dass sich die CO₂-Beladung am ED-MOF-74 mit dem Bindemittel Silres[®] MSE 100 verdoppeln. Weiterhin werden die am ED-MOF-74 immobilisierten Adsorbentien mit Silicon als Bindemittel behandelt.

Immobilisierungsbeladung auf rohem Monolith bei ED-Mg-MOF-74

Die Immobilisierungsbeladung des ED-MOF-74 auf dem rohen Monolith entscheidet über die Adsorptionskapazität der CO₂ in der Adsorbensprobe. Theoretisch, je höher die Immobilisierungsbeladung des ED-Mg-MOF-74, desto mehr Aminogruppen enthalten in die Beschichtung auf die Oberfläche des Monoliths. Allerdings ist die Oberfläche des Adsorbens umso kleiner, je höher die Immobilisierungsbeladung ist, da die Poren an der Oberfläche des Monoliths aus ED-Mg-MOF-74 befüllt und dadurch die Aminogruppen und die aktiven Zentren meistens voneinander bedeckt werden. Die Diffusion des CO₂ wird dadurch in hohem Maße gehemmt. Dies führt zu einer Reduzierung der Aufnahmefähigkeit der Adsorbensprobe. Ziel des ersten Teils der Untersuchung ist es daher, die optimale Immobilisierungsbeladung des ED-Mg-MOF-74 herauszufinden.

Zunächst wurden 5 Monolithproben vorbereitet, die jeweils mit unterschiedlichen Beladungen des aktiven Stoffs immobilisiert wurden; die Immobilisierungsbeladungen des verbundenen

ED-Mg-MOF-74 variierten von 5 bis 21 Gew.-%. Die Messungen wurden unter den Standardbedingungen der Adsorption (bei 20 °C, 500 ppm CO₂) durchgeführt. Abb. 5-7 zeigt ganz wie die Prognose, dass die CO₂-Beladung an der Adsorbensprobe umso niedriger ist, je höher die Immobilisierungsbeladung des ED-Mg-MOF-74 ist. Da die Immobilisierungsbeladung des aktiven Stoffs nicht zu niedrig sein darf, wird die minimale Immobilisierungsbeladung des ED-Mg-MOF-74 auf 5 Gew.-% festgelegt und für eine optimale Beladung in den weiteren Versuchen angewendet.

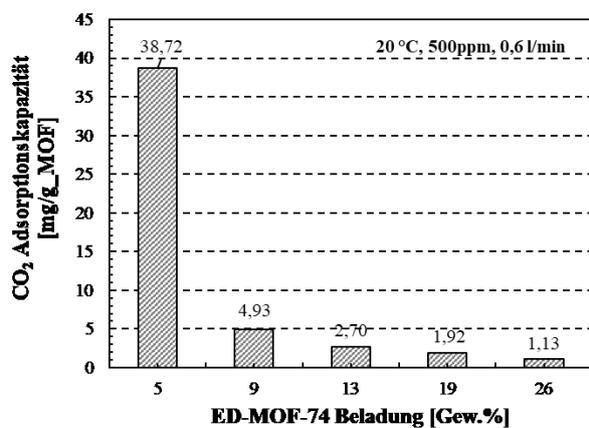


Abb. 5-7: Einfluss der Immobilisierungsbeladung des ED-MOF-74 auf die CO₂-Beladung (20 °C;500 ppm)

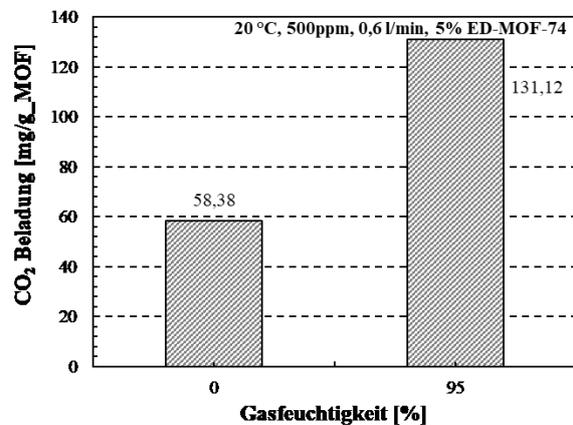


Abb. 5-8: Einfluss der Wasserbenetzung des ED-MOF-74 auf die CO₂-Beladung (20 °C;500 ppm)

Bei der Adsorption des CO₂ auf dem ED-MOF-74 findet sowohl eine Physisorption im Metallgerüst als auch eine Chemisorption am Ethylendiamin statt. Die bei der Wasserbenetzung während der Präparation zugeführten Wassermoleküle werden bei der Abtrocknungsphase wieder entfernt. Dadurch entstehen mehr Porenstrukturen auf der Oberfläche des Adsorbens als bei der trockenen Methode. Dies befördert den Physisorptionsvorgang von CO₂ und vergrößert gleichzeitig die effektive Adsorptionsoberfläche der Adsorbensprobe. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung der CO₂-Adsorptionskapazität. Daher wurde eine Wasserbenetzung bei der Präparation der Probe des Adsorbens von ED-MOF-74 durchgeführt. Die in Abb. 5-8 dargestellten Ergebnisse zeigen die positive Wirkung einer zusätzlichen Wasserbenetzung bei der Präparation auf die Aufnahmefähigkeit des Kohlendioxids. Der Adsorptionsleistung steigt von 38,72 auf 58,38 mg_{CO₂}/g_{MOF} an, was einer Erhöhung um ca. 51 % entspricht.

Einfluss der Gasfeuchtigkeit

Die Gasfeuchtigkeit ist ein wichtiger Einflussfaktor bei der direkten Abtrennung des CO₂ aus der Luft, da die Luft immer einen gewissen Feuchteanteil enthält. Die Adsorptionsleistung muss dabei von der Gasfeuchtigkeit nicht unbedingt negativ beeinflusst werden. Wie sich dies beim Mg-MOF-74s verhält, wird in der Literatur ganz unterschiedlich eingeschätzt. Laut Britt et al. verringert sich die Adsorptionskapazität des Mg-MOF-74 unter feuchten Adsorptionsbedingungen nicht ¹⁷⁵. Die Ergebnisse von Kizzie et al. lassen hingegen einen starken Rückgang der Adsorptionskapazität des Mg-MOF-74 erkennen: Je höher der relative Gasfeuchteanteil ist, desto größer ist der Verlust an Adsorptionsleistung ¹⁷⁶.

Tab. 5-1: Einfluss der Gasfeuchtigkeit auf die Adsorptionsleistung von ED-MOF-74

Beladung ED-MOF-74 [Gew.-%]	Gasfeuchtigkeit [%]	CO ₂ -Beladung [mg/g_MOF]
5	0	58,38
5	95	131,12

Um die Beständigkeit des ED-MOF-74s gegen Feuchte zu prüfen, wird die Adsorption bei einer relativen Gasfeuchtigkeit von 95 % und bei einem trockenen Gasstrom durchgeführt. Die in Tab. 5-1 dargestellten Ergebnisse zeigen den positiven Einfluss der Gasfeuchtigkeit auf die Adsorption des Kohlendioxids an ED-MOF-74. Ursache sind die funktionalen Aminogruppen. Die Adsorption des CO₂ an Amine unter feuchten Bedingungen führt über einen Mechanismus zu Hydroniumcarbamat ¹⁷⁷. Das bewirkt eine 2,26-fache CO₂-Beladung im Vergleich zur trockenen Adsorption. Das Ergebnis verifiziert, dass das ED-MOF-74 gegen Feuchte beständig ist.

Durchbruchskurven

Die Durchbruchskurven der Adsorptionsbeladungsmessung der eingesetzten synthetischen Luft wurden am Ende des Adsorbers aufgenommen. Die Steigung der Durchbruchskurve ist ein Maßstab für die Kinetik der Adsorption. Die Gasfeuchtigkeit kann nicht nur die CO₂-Beladung erhöhen, sondern zudem die Geschwindigkeit beschleunigen, mit der das CO₂ auf der Adsorbensprobe von ED-Mg-MOF-74 adsorbiert. In Abb. 5-9 werden die Durchbruchskurven von trockenem und feuchtem Gas dargestellt. Der Durchbruch beim feuchten Gas fängt 665 s später an als beim trockenen Gas, schließt allerdings deutlich früher ab. Interessant ist, dass bei der

feuchten Adsorption ein Peak auftaucht, bevor der Durchbruch erfolgt. Der Grund dafür ist, dass das ED-MOF-74 zwei Adsorptionsarten von CO_2 gestattet: die physikalische Adsorption in der Gitterstruktur und die chemische Adsorption mit den funktionalisierten Aminogruppen. In der Regel finden Physisorption und Chemisorption gleichzeitig statt, hier jedoch wird die Chemisorption durch den Zusatz relativer Gasfeuchtigkeit verzögert. Unter der feuchten Bedingung werden sowohl Wasser- als auch Kohlendioxidmoleküle physikalisch adsorbiert, wobei die Adsorption von Wasser aufgrund der kleinen Molekülgröße wesentlich schneller geschieht als die von Kohlendioxid. Dadurch wird die CO_2 -Adsorption während der Adsorption von Wasser deutlich begrenzt, was zu dem Peak führt. Nach der Adsorption des Wassers setzt dann die Chemisorption des CO_2 deutlich ein. Hier nun wirkt das Wasser als Promoter und beschleunigt den Adsorptionsvorgang des CO_2 , weil die Zwitterionen zwischen den aktiven Adsorptionsstellen in der flüssigen Form schnell transportiert werden können.^{177,178}

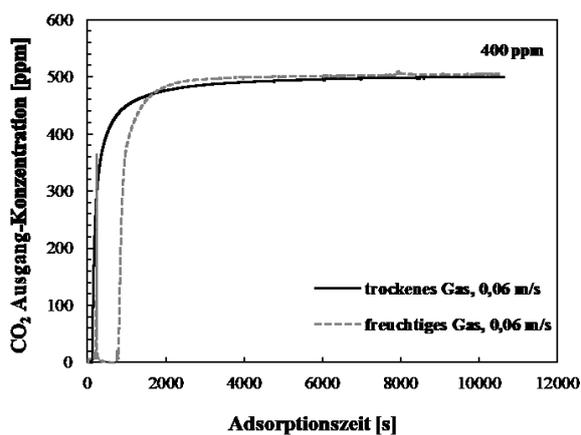


Abb. 5-9: Durchbruchkurven der CO_2 -Adsorption an ED-MOF-74 auf Monolith unter trockenen und feuchten Bedingungen

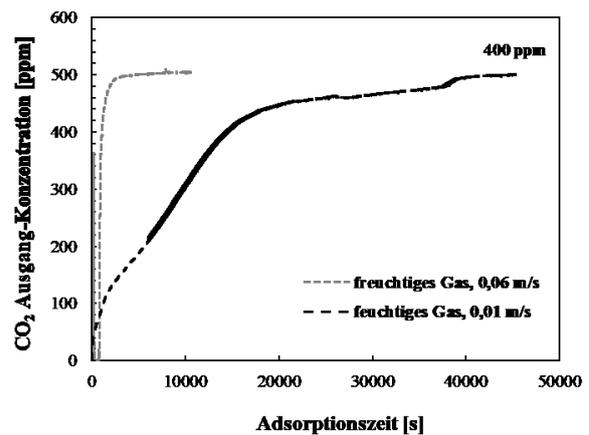


Abb. 5-10: Durchbruchkurven der CO_2 -Adsorption an ED-MOF-74 auf Monolith bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten

Andererseits beeinflusst die Gasgeschwindigkeit die Kinetik im kleinen Gasgeschwindigkeitsbereich erheblich. Wie in Abb. 5-10 zu sehen, wird der Durchbruch bei einer Gasgeschwindigkeit von 0,01 m/s extrem extendiert und dadurch die Adsorptionszeit von 1,4 bis auf 11 Stunden verlängert, da der Stofftransportvorgang durch die niedrige Gasgeschwindigkeit extrem verlangsamt wird. Zugleich erhöht sich die endliche CO_2 -Beladung aufgrund eines ausreichenden Stoffaustauschs.

5.1.5.2 Polyethylenimin (PEI)

Drei Bindemittel – Böhmit (Disperal® Alumina, Fa. Sasol), Methyl-Cellulose (Fa. Alfa Aesar) und Silicon (Silres® MSE 100, Fa. Wacker) – werden bei der Immobilisierung des PEI auf dem γ -Aluminiumoxidmonolith eingesetzt, wobei die Adsorptionsmessungen mit einer CO_2 -Konzentration von 400 ppm unter Standardbedingungen bei einer Adsorptionstemperatur von 20 °C durchgeführt werden. Anders als bei ED-Mg-MOF-74 scheint Böhmit das für PEI am besten geeignete Bindemittel zu sein. Abb. 5-11 zeigt, dass die Adsorptionsfähigkeit der mit Böhmit gebundenen PEI-imprägnierten Adsorbensprobe mit 57,65 $\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{PEI}}$ am größten ist. Böhmit kann viele Mesoporen auf der Oberfläche des Monoliths bilden, was die Kontaktfläche vergrößert und die Adsorptionsfähigkeit erhöht. Im Weiteren werden daher die PEI-Adsorbensproben mit Böhmit behandelt.

Die Adsorptionsfähigkeit von PEI wird von der Molekularstruktur stark beeinflusst. Daher wird ein Vergleichsversuch zwischen PEI mit linearen und solchem mit verzweigten Molekularstrukturen bei einer Eintrittskonzentration von CO_2 bei 500 ppm durchgeführt. Die molare Masse beträgt beim linearen PEI 800 g/mol, beim verzweigten PEI hingegen 25.000 g/mol. Wie in Abb. 5-12 zu sehen ist, ist die CO_2 -Beladung bei der linearen Molekularstruktur wesentlich höher als bei der verzweigten Struktur, da die großen Moleküle die Poren der Oberfläche des Trägermaterial blockiert haben. Dadurch ist nur ein winziger Teil des verzweigten PEI auf dem Trägermaterial imprägniert worden; die Adsorptionsbeladung ist entsprechend deutlich geringer als beim linearen PEI.

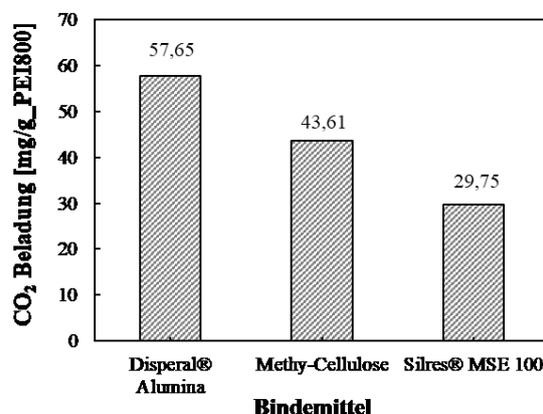


Abb. 5-11: Einfluss des Bindemittels auf PEI bei 400 ppm

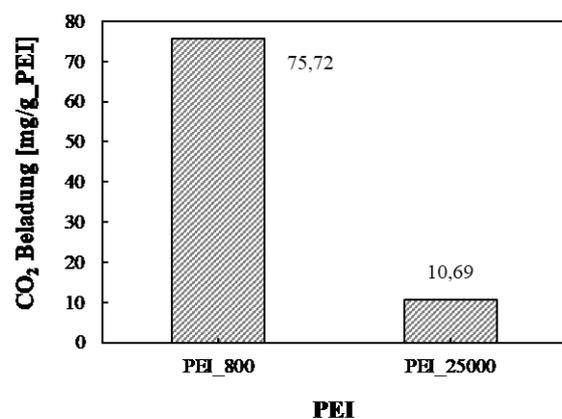


Abb. 5-12: Einfluss der Molekularstruktur des PEI auf die CO_2 -Beladung bei 500 ppm

Die maximale Immobilisierungsbeladung des PEI beträgt 16 %, allerdings lässt sich eine negative thermische Stabilität des PEI-impregnierten Adsorbens feststellen. Die Adsorbensprobe wird bei 110 °C im Abtrockenschrank verbrannt. Wie in Abb. 5-13 gezeigt, wird das Trägermaterial dabei zerstört. Grund ist die spezielle Eigenschaft des PEI, dass, wie in der Arbeit von Xu et al. ¹⁷² bestätigt wird, das PEI-Netzwerk sich bei höherer Temperatur ausdehnt und bei der niedriger Temperatur wieder zusammenzieht. Das Trägermaterial wird durch die mechanischen Spannungen zwischen Ausdehnung und Schrumpfung beschädigt oder gar zerstört. Eine schematische Darstellung des PEI-Netzwerks bei niedrigen und hohen Temperaturen findet sich in Abb. 5-14, wobei die Punkte auf die aktiven CO₂-Adsorptionsspitzen und die Kreise auf die versteckten CO₂-Adsorptionsspitzen verweisen. Im Ausdehnungszustand stehen mehr aktive CO₂-Adsorptionssitzen zur Verfügung als beim Schrumpfungszustand. Angesichts dieser Eigenschaft des PEI erscheint die CO₂-Adsorption bei hoher Temperatur besser als bei niedriger, was sich im Labor der Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen der TU Dortmund bestätigt hat.



Abb. 5-13: Thermische Stabilität des PEI-impregnierten Adsorbens

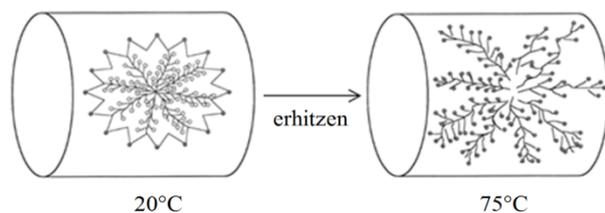


Abb. 5-14: Schematische Darstellung des Netzwerks von PEI bei niedrigen und hohen Temperaturen [178]

5.1.5.3 Tetraethylenpentamin (TEPA)

Da der keramische Monolith ohne Bindemittel mit TEPA impregniert werden könnte, wird auch diese Möglichkeit in den Vergleichsversuch aufgenommen. Aus Abb. 5-15 ist zu ersehen, dass Böhmit (Disperal® Alumina, Fa. Sasol) auch hier wie schon bei PEI am besten geeignet ist. Die optimale Beladung von TEPA für die Immobilisierung lässt sich Abb. 5-16 entnehmen; sie beträgt 16 Gew.-%.

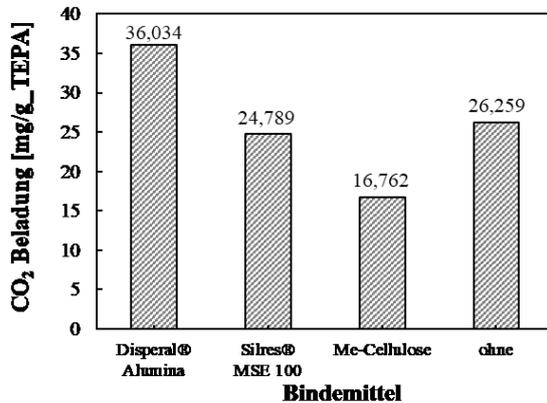


Abb. 5-15: Einfluss des Bindemittels auf TEPA
(20 °C; 400 ppm)

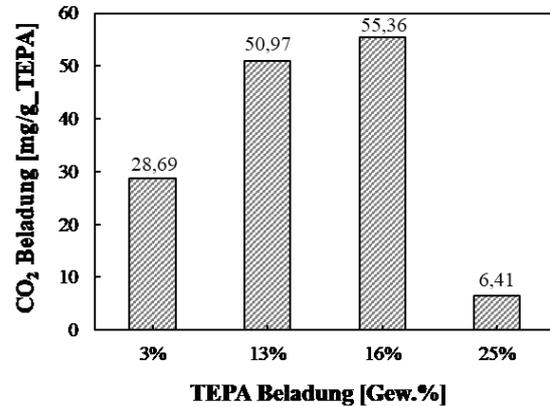


Abb. 5-16: Einfluss der Immobilisierungsbeladung
des TEPA auf die CO₂-Beladung (20 °C; 400 ppm)

Die Desorption von TEPA dauert weniger lang als bei PEI; die Desorptionszeit beträgt ca. 2 Stunden bei 110 °C. Allerdings ist der Desorptionsgrad zu niedrig: Nur 67 % des adsorbierten Kohlenstoffdioxids werden wieder desorbiert. Angesichts dieses niedrigen Desorptionsgrades wird die Immobilisierung mit dem Adsorptionsmittel TEPA nicht weiter berücksichtigt.

5.1.5.4 Lewatit® VP OC 1065

Das kugelförmige Amine-funktionalisierte Polystyrol Lewatit® VP OC 1065 wird zunächst zu Pulver zermahlen und dann nach der in Kap. 5.1.3 beschriebenen Methode für die Imprägnierung des Monolithen verwendet. Mit dem Pulver des Lewatits können jedoch maximal 3 Gew.-% auf dem Monolith aufgebracht werden, da dessen Kanäle bei einem höheren Anteil des Lewatits verstopft werden.

Der Bindemitteltest ergibt, dass das mit Methylcellulose verbundene Lewatit mit einer Leistung von 71,79 mg_{CO₂}/g_{Lewatit} bei den Messungen mit einer CO₂-Konzentration von 400 ppm in synthetischer Luft das CO₂ am besten adsorbiert. Die Ergebnisse sind in die Abb. 5-17 aufgezeichnet. Anders als die bisher betrachteten Bindemittel löst Methylcellulose sich sowohl in kaltem Wasser als auch in alkoholischen Lösungsmitteln besser als die Boemit- und Silicon-Bindemittel. Das erlaubt es, eine günstige Verbindung zwischen Lewatit und Bindemittel aufzubauen und so mehr Adsorptionsspitzen zu schaffen. Deshalb wird die CO₂-Beladung bei mit Methylcellulose gebundenem Lewatit erhöht. Aus diesem Grund wird im Weiteren Methylcellulose als Bindemittel für Lewatit-Adsorbentien angewendet.

Neben dem Bindemittel selbst ist auch das Lösungsmittel ein wichtiger Einflussfaktor für die Immobilisierung von Lewatit mit Methylcellulose, da deren Löslichkeit je nach Lösungsmittel unterschiedlich ist. Vier alkoholische Lösungsmittel und destilliertes Wasser wurden in einem Vergleichsversuch näher betrachtet. Die Durchbruchkurven in Abb. 5-18 zeigen, dass die Anwendung von destilliertem Wasser die schnellste Adsorption mit einer hohen Adsorptionsleistung bewirkt. Zwar führt auch 1-Butanol zu einer hohen Adsorptionsbeladung, die Adsorptionskinetik ist jedoch sehr langsam. Das liegt daran, dass Methylcellulose in kaltem Wasser aufgrund der großen Polarität des Wassers eine höhere Löslichkeit aufweist als in alkoholischer Lösung.

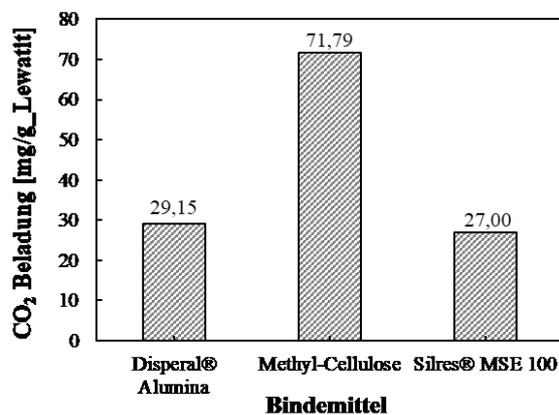


Abb. 5-17: Einfluss des Bindemittels auf Lewatit® VP OC 1065 (20 °C; 400 ppm)

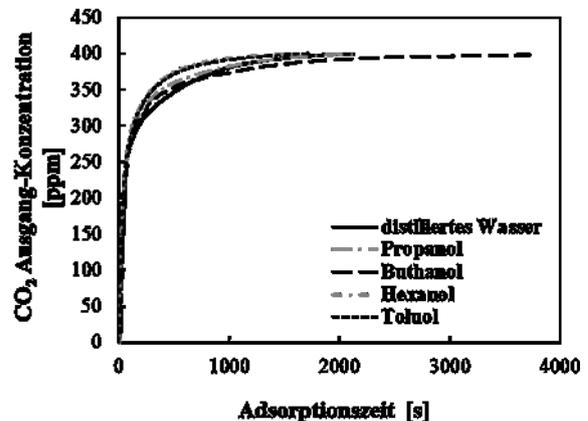


Abb. 5-18: Einfluss des Lösungsmittels auf Lewatit® VP OC 1065 (20 °C; 400 ppm)

Einfluss der Gasfeuchtigkeit

Die CO₂-Adsorption auf Lewatit® VP OC 1065 wird bei einer relativen Feuchtigkeit von 0 %, 25 %, 50 %, 75 % und 95 % untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-19 dargestellt. Analog zu den anderen getesteten Amin-Adsorbentien erhöht sich die CO₂-Beladung generell mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit bei der Adsorption durch die Bicarbonate statt durch Carbamat¹⁷⁷¹⁷⁸. Allerdings zeigt sich eine längere Adsorptionszeit aufgrund der langsamen Dissoziation des Wassers. Auch ist zu erkennen, dass die CO₂-Beladung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 % und 95 % etwas geringer ausfällt als bei 50 %. Der Grund dafür ist, dass der Desorptionvorgang bei einer relativen Feuchtigkeit von 75 % und 95 % bei gleicher Desorptionstemperatur von 110 °C unvollständig bleibt. Bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 % erreicht die

CO₂-Adsorption auf der monolithischen Lewatit-Adsorptionsprobe unter gleicher Einlassbedingung eine maximale Leistung von 183,44 mg_{CO₂}/g_{Lewatit}.

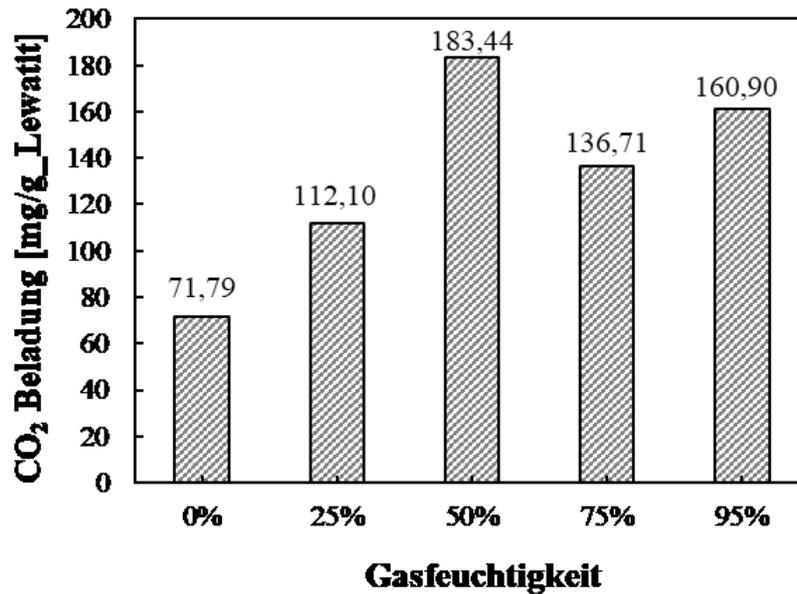


Abb. 5-19: Einfluss der Gasfeuchtigkeit von Lewatit® VP OC 1065 bei 400 ppm

5.1.5.5 Vergleich der Adsorbentien

Es werden vier ausgewählte Adsorbentien präpariert und anhand eines monolithischen Adsorbers deren Fähigkeit zur CO₂-Adsorption unter unterschiedlichen Einlassbedingungen untersucht. In diesem Abschnitt werden diese ausgewählten Adsorbentien miteinander verglichen. Das Bindemittel beeinflusst das Adsorptionsverhalten der Adsorbentien; es wird daher für jedes Adsorbens eine optimierte Kombination aus Bindemittel und Adsorbens eingesetzt. Die Adsorbentien werden mit Blick auf die Adsorptionskapazität, die Adsorptionsgeschwindigkeit, den Aufwand der Präparation der Adsorbentien, die Desorptionstemperatur und die Preise verglichen. Die Beurteilungsergebnisse sind in Tab. 5-2 aufgelistet. Angesichts der hohen CO₂-Beladung, der schnellen Kinetik, der einfachen Vorbereitungshandlung, der moderaten Desorptionstemperatur und Desorptionskinetik sowie der akzeptablen Preise wird für die weitere Forschung zum Direkt-Air-Capture-Verfahren im Festbettadsorptionsreaktor Lewatit® VP OC 1065 als das am besten geeignete Adsorbens verwendet.

Tab. 5-2: Vergleich der Adsorbentien

Adsorbens	Bindemittel	Adsorptions-kapazität	Kinetik	Aufwand der Präparation	Desorptions-temperatur	Preise
ED-MOF-74	Silres® MSE 100	–	+	–	+	–
PEI	Disperal® Alumina	•	–	+	–	–
TEPA	Disperal® Alumina	•	–	+	•	+
Lewatit® VP OC 1065	Methyl-Cellulose	+	+	+	•	+

5.2 Festbettadsorption

Neben dem monolithischen Adsorber wird die Adsorption des CO₂ aus der synthetischen Luft auch in einem Festbett-Adsorber untersucht, um das Adorbens Lewatit® VP OC 1065 zu charakterisieren. Im Folgenden wird der Versuchsaufbau vorgestellt, um danach die experimentellen Ergebnisse zusammenzufassen und zu analysieren. Anschließend wird ein Modell für die Adsorptionsgleichgewichtsisothermen sowie für den für die Experimente herangezogenen Festbett-Reaktor entworfen.

5.2.1 Experimenteller Versuchsaufbau und Analytik

Der experimentelle Aufbau, der für diese Studie entwickelt wurde, ist schematisch in Abb. 5-20 dargestellt.

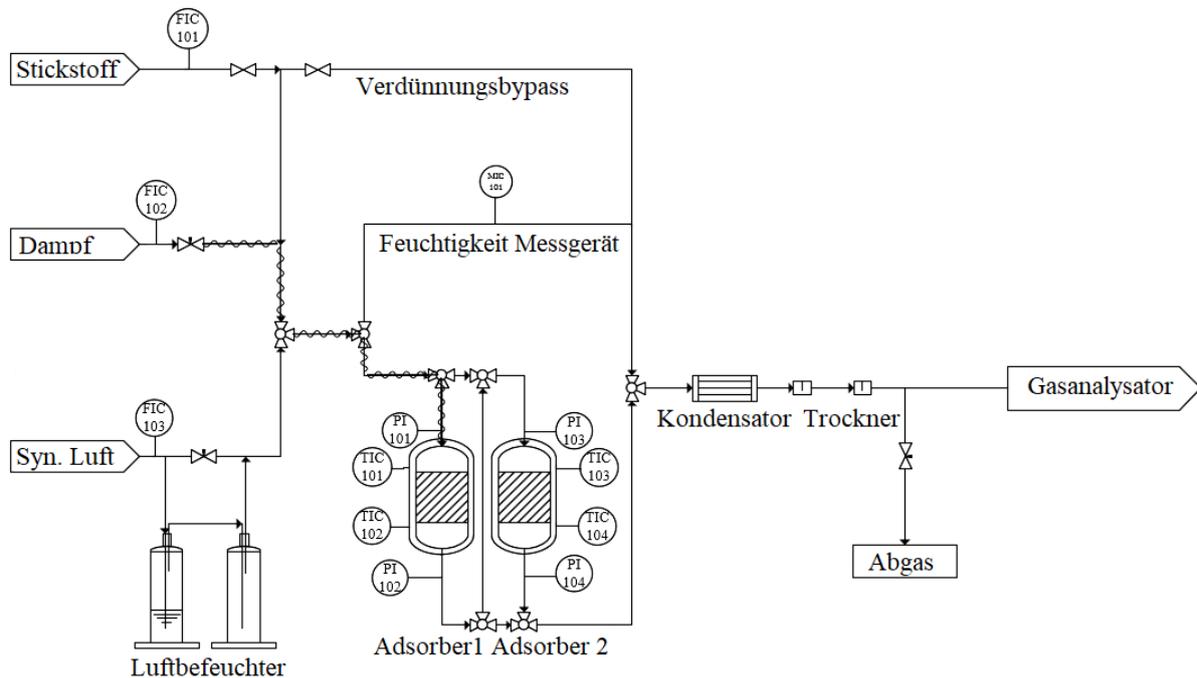


Abb. 5-20: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit Festbett-Reaktor

Das Polystyrol-basierte Ionenaustauscherharz wurde bereits in Zusammenhang mit dem monolithischen Adsorber geprüft und zeigte eine vielversprechende CO_2 -Adsorptionskapazität im DAC-Verfahren. Darüber hinaus weist es eine ausgezeichnete thermische Stabilität unter schwierigen Bedingungen auf. Es lässt sich kein thermischer Abbau der Amingruppen feststellen, wenn das Harz 50 Stunden lang Temperaturen bis zu $150\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt wird, während andere typische CO_2 -Absorptionsmittel, etwa das TEPA-imprägnierte Silica-basierte Adsorptionsmittel, ab $130\text{ }^\circ\text{C}$ eine signifikante Deaktivierung zeigen^{179,180,181}.

Das spezifische CO_2 -Adsorptionsverhalten von Lewatit® VP OC 1065 (Fa. Lanxess) wird in einer Reihe von Adsorptions- und Desorptionsexperimenten anhand von zwei maßgeschneiderten Festbett-Adsorbern mit Doppelmantel und einem Innendurchmesser von 20 mm untersucht. Synthetisierte Luft wird mit einer CO_2 -Konzentration von jeweils 200, 300, 400 und 500 ppm eingestellt. Während des Versuchs werden N_2 mit einer Reinheit von mehr als 99,999 % und ein durch den Dampfgenerator (GAK ELETTRA M210, Fa. Reverberi) erzeugter Dampf als Strippgas verwendet. Zwischen den Versuchen wird der Stickstoff wieder als inertes Spülgas benutzt. Zusätzlich dienen zwei um das Rohr für den Dampf installierte Heizbänder dazu, eine Kondensation des Dampfes im Vorfeld zu vermeiden. Ebenso wird ein Gasbefeuchter einge-

richtet, um der synthetisierten Luft Feuchtigkeit hinzuzufügen. Die Regulierung der Feuchtigkeit in der synthetischen Luft erfolgt durch die Mischung der gesättigten feuchten Luft und der trocknen Luft. Ein in den Bypass integriertes Hygrometer hilft dabei, den RH-Wert auf das gewünschte Niveau zu bringen. Jeder Gasfluss wird mit einem entsprechenden Durchflussmesser (Fa. Bronkhorst HI-TEC) steuert. Die zweischichtige Struktur des Mantels außerhalb des Reaktorbettes ermöglicht sowohl eine Erwärmung durch Silikonöl als auch eine Kühlung durch kaltes Wasser. Zwei Ölbäder (ME v.2 und MV.4, Fa. Julabo) werden den beiden Adsorbent hinzugefügt; sie dienen als externer Wärmeaustauscher, um die Betttemperatur nach Wunsch einzustellen und während der Adsorption und der Desorption die entsprechenden isothermen Bedingungen aufrechtzuerhalten. Zwei Thermometer vom Typ K werden im Bett und am Ausgang jedes Adsorbent angeordnet, während zwei Manometer während des Experiments den Einlass- und Auslassdruck messen. Die verwendeten Geräte und Apparate für die praktischen Versuche sind in Abb. 5-21 dargestellt.



Abb. 5-21: Geräte und Apparate (A: Gasanalysator, B: Temperatursensoren, C: Adsorber, D: Verdampfer)

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt wird in drei Teile untergliedert. Zunächst wird die experimentelle Adsorptionsmessung im Festbett-Adsorber durchgeführt, um den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Adsorptions- und den Desorptionsprozess bei Lewatit® VP OC 1065 zu untersuchen. Danach werden die Adsorptionsisothermen unter einer bestimmten Feuchtigkeitsbedingung gemessen. Schließlich folgt die experimentelle Untersuchung, wobei Dampf als alternative Triebkraft verwendet wird, um die Regenerationsleistungen zu erhöhen. Es wird mit der Desorption mit dem Standard-Strippgas N_2 verglichen.

5.2.2.1 Einfluss von Feuchtigkeit auf die Adsorption

Der folgende Teil widmet sich dem Einfluss der Feuchtigkeit in der synthetischen Luft auf die CO_2 -Adsorptions- und Desorptionsprozesse bei Lewatit® VP OC 1065. Die Betttemperatur

wurde konstant auf 21 °C während der Adsorption und auf 103 °C während der Desorption eingestellt, während die relative Feuchtigkeit von 0 bis 100 % mit einem Intervall von 25 % variiert wurde. Die am Ausgang des Adsorbers gemessene CO₂-Konzentration wurde dann gemäß der bereits eingeführten Methode analysiert und ausgewertet.

Die ausgewerteten Ergebnisse sind in Tab. 5-3 aufgelistet. Offensichtlich wurde die Adsorptionsleistung durch die dem Einlassgas zugeführte relative Feuchte verstärkt. Mit steigendem Anteil der relativen Feuchtigkeit erhöht sich die Adsorptionsbeladung des CO₂, allerdings verlängert sich dabei die Ad- und Desorptionsdauer stark. Der Förderungseffekt der Feuchtigkeit auf die Adsorptionsbeladung lässt sich durch den Mechanismus der wässrigen CO₂-Adsorption sehr gut erklären, da Wasser als eine Base bei der Adsorption wirkt. Es ermöglicht jeder Aminogruppe des Adsorbens, äquivalent CO₂ zu adsorbieren. Die erhöhte Ad- und Desorptionsdauer ist auf die zunehmende Adsorptionsmenge zurückzuführen; es wird mehr Zeit benötigt, um das Gleichgewicht und die vollständige Desorption zu erreichen. Allerdings kann aus den beschränkten Messdaten keine klare Schlussfolgerung zu dem Zusammenhang zwischen der Adsorptionsmenge und der Adsorptionsdauer gezogen werden, da die Wechselwirkung bei der CO₂/H₂O-Co-Adsorption relativ kompliziert ist. Insofern sind weitere Informationen über die Kinetik und das thermodynamische Gleichgewicht erforderlich. Die maximale Adsorptionsbeladung von 0,929 mmol/g ergab sich bei der relativen Feuchtigkeit von 100 % rH, was eine Steigerung der Adsorptionsbeladung um mehr als 70 % im Vergleich zur Adsorption mit trockener Luft (0 % rH) bedeutet.

Tab. 5-3: Experimentelle Ergebnisse bei unterschiedlicher relativer Feuchtigkeit

Relative Feuchtigkeit [% rH]	Adsorptionskapazität [mol/kg]	Desorptionskapazität [mol/kg]	Adsorptionsdauer [h]	Desorptionsdauer [h]	Rückgewinnungsrate [%]
0	0,543	0,466	1,5	0,72	86
25	0,583	0,551	1,84	1,06	94
50	0,678	0,624	2,24	1,06	92
75	0,752	0,744	2,42	1,36	99
100	0,929	0,910	3,03	1,68	98

Die Durchbruchkurven zu den oben beschriebenen Adsorptionsmessungen bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit werden in Abb. 5-22 gezeigt. Eine schlagartige CO_2 -Konzentrationspitze im Ausgang wurde am Anfang des Adsorptionsprozesses bei einem Einlassgas mit 100 % relativer Feuchtigkeit beobachtet. Dieses Phänomen kann mit der schnellen physischen Adsorption von Wasser in den Mesoporen am Adsorbens erklärt werden, da dies eine plötzliche Porenblockierungswirkung hat, die provisorisch die Zugänglichkeit aufseiten der Aminogruppe für CO_2 senkt. Zur Sicherheit wurde eine zusätzliche Adsorptionsmessung bei 100 % relativer Feuchtigkeit durchgeführt; die beiden Ergebnisse stimmen mit einer kleinen Abweichung von ungefähr 2 % in der Adsorptionskapazität in hohem Maße überein.

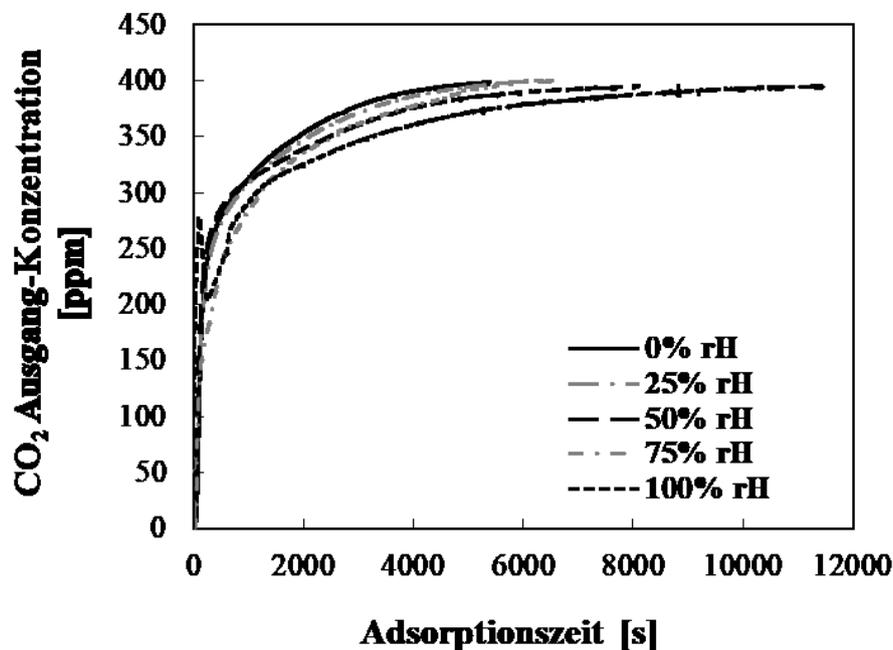


Abb. 5-22: Adsorptionsdurchbruchkurve für CO_2 bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeitsbedingungen (400 ppm, 21 °C)

5.2.2.2 Einfluss von Feuchtigkeit auf Adsorptionsisotherm

Die isothermen Messungen der CO_2 -Adsorption von Lewatit® VP OC 1065 wurden sowohl für ein trockenes als auch für ein für Deutschland typisches Feuchtigkeitsniveau mit einer relativen Feuchtigkeit von 75 % bei 25, 35, 45 und 75 °C ausgeführt, wobei der Partialdruck des CO_2 im Einlassgas von 200 bis 500 ppm variierte. Das Ziel isothermer Messungen ist es, die CO_2 -Adsorptionsleistung des Lewatits zu vergleichen, um den Einfluss der Feuchte auf die

Adsorption zu untersuchen. Die experimentellen Adsorptionsbeladungsdaten sind für die mathematische Anpassung des Isothermmodells wichtig, die in Kapitel 6.1.1 vorgestellt wird.

Die intuitive grafische Darstellung in Abb. 5-23 gibt eine Übersicht über alle Isothermen bei verschiedenen Temperaturen. Die befüllten Symbole stehen für eine nasse, die lediglich umrandeten Symbole für eine trockene Adsorption. Aufgrund einer exothermen Reaktion der Adsorption des CO_2 durch das Ionenaustauschharz adsorbiert das CO_2 bevorzugt bei niedriger Temperatur. Das lässt sich durch die Versuchsdaten bei jedem Partialdruck unabhängig vom Einfluss der Feuchte nachweisen. Je höher der Partialdruck des CO_2 ist, desto größer ist die Gleichgewichtsadsorptionsbeladung, da mehr CO_2 in der zu adsorbierenden Gasphase für die Adsorption verfügbar ist. Generell wurde die Adsorptionsleistung des Lewatits durch die Feuchtigkeit im Einlassgas verbessert: Es lässt sich eine Steigerung der Adsorptionskapazität um mehr als 15 % für alle Messungen unter der Feuchtigkeitsbedingung mit 75 % relativer Feuchtigkeit im Vergleich zur trockenen Luftadsorption beobachten. Ebenso fällt auf, dass die Erhöhung der Adsorptionskapazität durch Feuchtigkeit bei niedriger Temperatur größer ist als bei hoher Temperatur. Zum Beispiel besteht eine Steigerung der Beladung um mehr als 45 % für alle bei 25 °C, während die durchschnittliche Steigerung der Adsorptionskapazität für die Messungen bei 75 °C nur ungefähr 30 % beträgt. Das liegt an der exothermen Eigenschaft der Adsorptionsreaktion von H_2O und CO_2 .

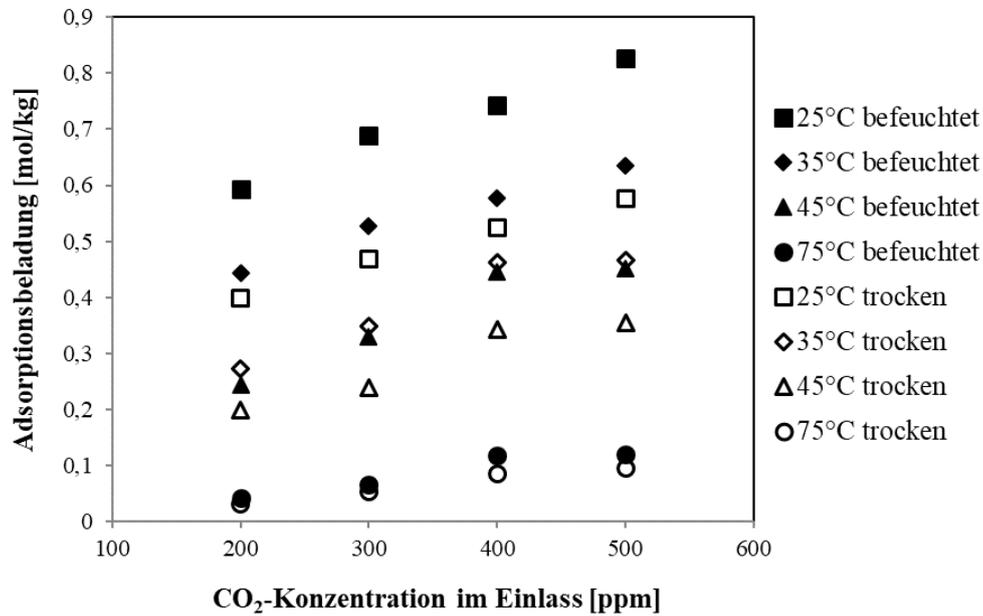


Abb. 5-23: Experimentelle isotherme Daten der trockenen und nassen CO₂-Adsorptionsprozesse

Des Weiteren zeigt sich eine typische Durchbruchskurve beim nassen und beim trockenen Adsorptionsprozess bei 25 °C bei einer CO₂-Konzentration von 400 ppm im Einlassgas, wie Abb. 5-24 illustriert. Gegenüber der glatten Durchbruchskurve des trockenen Adsorptionsprozesses führt die zusätzliche Feuchte durch die physikalische Adsorption des Wassers ans Lewatit zu einer wellenförmigen Adsorptionsdurchbruchskurve. Die Neigung der Durchbruchskurve für den trockenen Adsorptionsprozess ist etwas steiler als bei der nassen Adsorption. Dies verweist auf eine langsamere Kinetik, die bei einer Beteiligung von Wasser infolge der Streuung und der Moleküldiffusionsprozesse in der Massenübertragung entsteht. Dass die Durchbruchskurve bei der nassen Adsorption stärker gestreckt ist, kommt einerseits durch den Anstieg der Gleichgewichtadsorptionskapazität und andererseits durch die langsame Kinetik aufgrund der Porenblockierung infolge der Wasseradsorption.

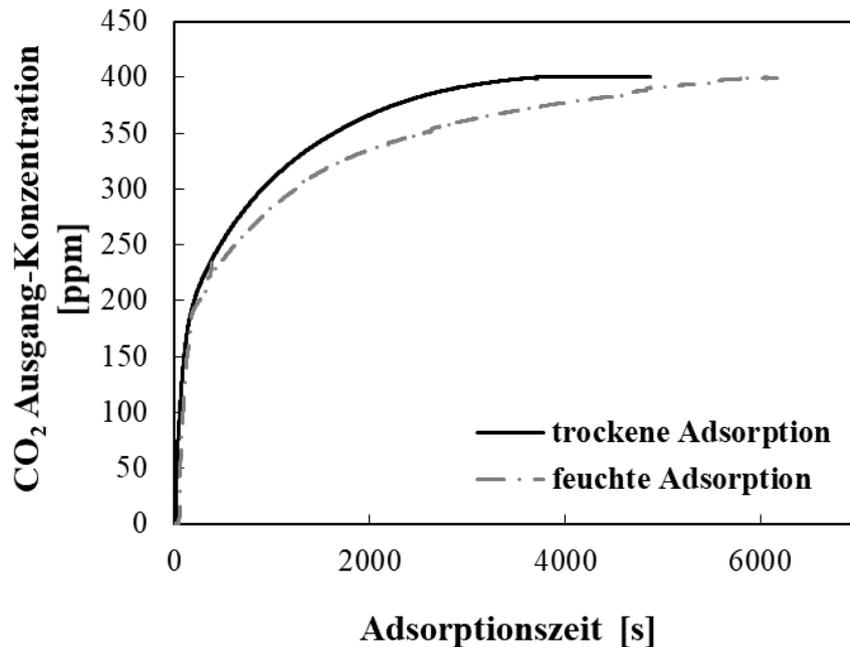


Abb. 5-24: Experimentelle Adsorptionsdurchbruchkurven bei trockener und feuchter Adsorption (Anfangskonzentration des CO₂ von 400 ppm, 25 °C)

5.2.2.3 Einfluss von Stripping-Gas auf Desorption

Der Desorptionsprozess entscheidet über den Energieverbrauch des komplexen DAC-Prozesses. In diesem Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Stripping-Gase auf den Regenerationsprozess betrachtet. Zwei Adsorptionsbetten wurden mit der Lewatit-Probe befüllt. Nach der parallel ausgeführten Adsorption mit einem Partialdruck des CO₂ von 400 ppm im Einlassgas wurde die Regeneration des Adsorbens separat durchgeführt, wobei die Adsorptionstemperatur variierte. Ein Adsorptionsbett wurde mit trockenem N₂ mit einem Durchfluss von 3 l/min bei 105 °C desorbiert, das andere mit dem Dampf in identischer Durchflussmenge, jedoch mit einer Beigabe von 0,2 l/min N₂ als Trägergas regeneriert. Ziel der Zugabe von Trägergas war es, das Prozessgas nach der Kondensation des Dampfs weiter in den Gasanalysator zu treiben.

Wie Abb. 5-25 zeigt, kommt es sehr früh zu einer schmalen Spitze der Konzentration des CO₂ bei der Dampf-Desorption aufgrund der hohen Intensität der Ausspülung, während ein breites Plateau im Konzentrationsverlauf beim Desorptionsprozess mit N₂ verzögert auftritt. Grund für diese prominente Kinetik bei der Dampfdesorption ist die Wechselwirkung zwischen dem Dampf und dem Amine-basierten Adsorbens. Wasser ist anders als Stickstoff hier nicht nur ein Trägergas, sondern reagiert mit dem durch die Adsorption von CO₂ gebildeten Carbamat

(RNHCOO⁻) gemäß dem im Folgenden dargestellten Reaktionsmechanismus¹⁸². Das Carbamat bekommt vom Wassermolekül ein Proton und reagiert zum Zwitterion, gibt aber in einer Gleichgewichtsreaktion das adsorbierte CO₂ rasch wieder ab. Außerdem bietet Dampf während der Desorption aufgrund der gegenüber N₂ höheren spezifischen Wärmekapazität mehr Wärme. Dadurch begünstigt er die Regeneration des Adsorbens.

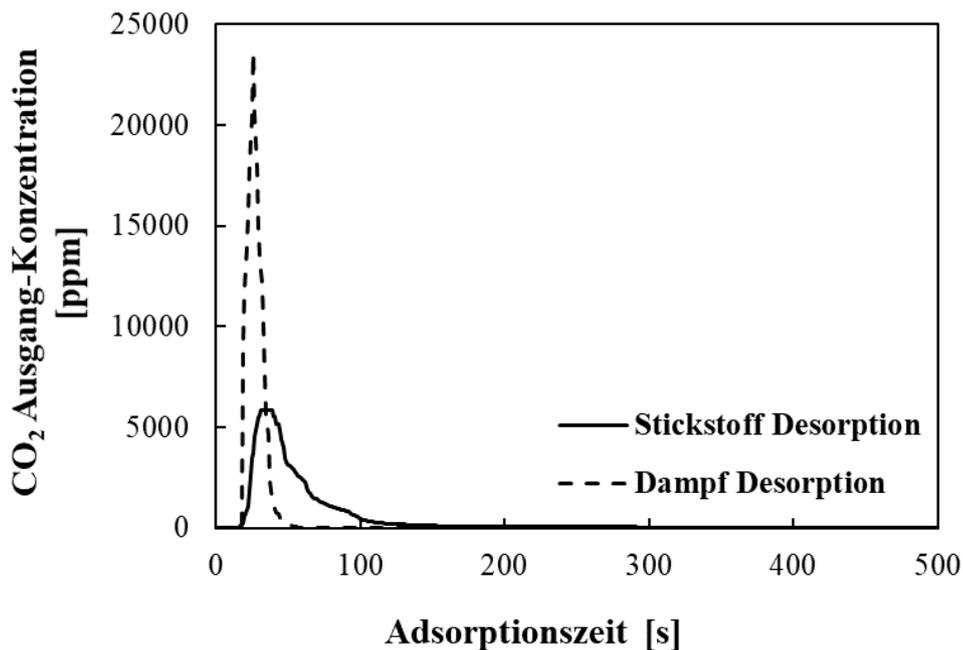


Abb. 5-25: CO₂-Vergleich der Verlaufskurve der Wasserdampf- und der N₂-Desorption

Die jeweilige Desorptionszeit und Wiederherstellungsrate wurden ausgewertet und sind in Tab. 5-4 aufgelistet. Ein hervorragendes Regenerationsverhalten zeigt sich bei der Dampfdesorption in Bezug auf eine intensive Ausspülung mit kurzer Desorptionsdauer sowie hoher Wiederherstellungsrate. Der mit dem Dampf verbundene Regenerationsprozess vollzog sich bei dem verwendeten Lewatit® von 0,5 g innerhalb von 3 Minuten, während dies bei der N₂-Desorption 40 Minuten dauerte. Die Desorptionsdauer ist deutlich kürzer als die im letzten Abschnitt beschriebene Adsorptionsdauer von 1 bis 2 Stunden, da die Kinetik der Desorption bei hoher Temperatur wesentlich schneller ist als bei niedriger Temperatur. Die Wiederherstellungsrate der Dampfdesorption kann bis zu 99,5 % erreichen, was 5 Prozentpunkte über jener der N₂-Desorption liegt.

Tab. 5-4: CO₂-Desorption mit Dampf und N₂

Adsorptions- temperatur [K]	Dampf		N ₂	
	Desorptions- dauer [s]	Rückgewinnungs- rate [%]	Desorptions- dauer [s]	Rückgewin- nungsrate [%]
298,15	138	99.5	2581	94.6
308,15	123	98.8	1136	90.7
318,15	114	95.5	1225	89.1
348,15	65	97.5	263	89.1

5.3 CO₂-Methanisierung in Pilotanlage

Die Sabatier-Reaktion beschreibt die Methanisierung des Kohlendioxids. Es handelt sich um eine stark exotherme Reaktion, die eine gewisse nutzbare Abwärme liefern kann. In diesem Abschnitt werden die Thermodynamik und die Kinetik der Sabatier-Reaktion untersucht. Zur Katalyse der Methanisierungsreaktion sind die nickelbasierten Katalysatoren aufgrund der günstigen Preise sehr intensiv untersucht worden, allerdings müssen die meisten in hohen Temperatur- und Druckbereichen ausgeführt werden.^{155,183} Aus Sicht der Thermodynamik ist die exotherme Sabatier-Reaktion im niedrigen Temperaturbereich weitaus günstiger¹⁵⁴. Die kostspieligeren Ruthenium-basierten Katalysatoren weisen im Gegensatz zu den nickelhaltigen Katalysatoren höhere Aktivitäten bei gleichzeitig höheren Selektivitäten bezüglich CH₄ und trotzdem schnelle Reaktionsraten bei niedrigen Temperaturen von 200 °C bis 300 °C auf.^{146,150,157} In der vorliegenden Arbeit wird ein Ru/Al₂O₃-Katalysator für die CO₂-Methanisierungsreaktion ausgewählt.

Um die optimalen Betriebsbedingungen für die Methanisierung mit einem Ru/Al₂O₃-Katalysator herauszufinden, wird der Einfluss von Temperatur, Druck, CO₂/H₂-Verhältnis, Verweilzeit sowie Aktivierungszeit auf den Umsatz und die Selektivität in einem Festbettreaktor anhand der Methode der statistischen Versuchsplanung untersucht. Die Reaktionsenthalpie sowie die Gleichgewichtskonstante werden anhand der Daten aus dem VDI-Wärmeatlas bei Standardbedingungen ermittelt. Mit dem Potenzansatz aus der Arbeit von Lunde et al.¹⁵³ lässt sich die Kinetik der CO₂-Methanisierungsreaktion auf dem Ru/Al₂O₃-Katalysator beschreiben. Nach

der Anpassung des exponentiellen Parameters n im Potenzansatz werden die Aktivierungsenergie, der Stoßfaktor und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt.

5.3.1 Versuchsaufbau und Analytik

Die experimentellen Versuche der Methanisierung von CO_2 werden mit einem Gewicht von 30,4 g und einem 5-Gew.-%-Ru/ Al_2O_3 -Katalysator (Fa. Sigma-Aldrich), wobei zur Vermeidung eines Hot-Spots der Katalysator mit inerten Glasperlen in einem Volumenverhältnis von 1 : 1 verdünnt wird, in einem Festbettreaktor mit einem Innendurchmesser von 2,1 cm in einer Miniplant-Anlage des Lehrstuhls CVT an der TU Dortmund durchgeführt. Das Verfahrensfließbild der Anlage ist unten in Abb. 5-26 dargestellt. Der Durchfluss von gasförmigen Edukten wird mithilfe von Durchflussregelventilen (Fa. Bronkhos) gesteuert. Der Druck im Reaktor wird durch die im Verfahrensfließbild als V10, V14, V18 und V21 bezeichneten Ventile sowie zwei Sensoren, die mit LabVIEW® gesteuert werden, nach Wunsch eingestellt.

Der Reaktor ist mit einem Heizmantel ausgestattet, wobei die Temperaturregelung über einen PID-Regler erfolgt und die Temperatur mit LabVIEW® überwacht wird. Bevor die Reaktionsgase in den Festbettreaktor eingeführt werden, werden sie im Rohr vor dem Reaktor mittels einer 7 m langen elektronischen Heizschlange (Fa. Hillesheim) vorgeheizt.

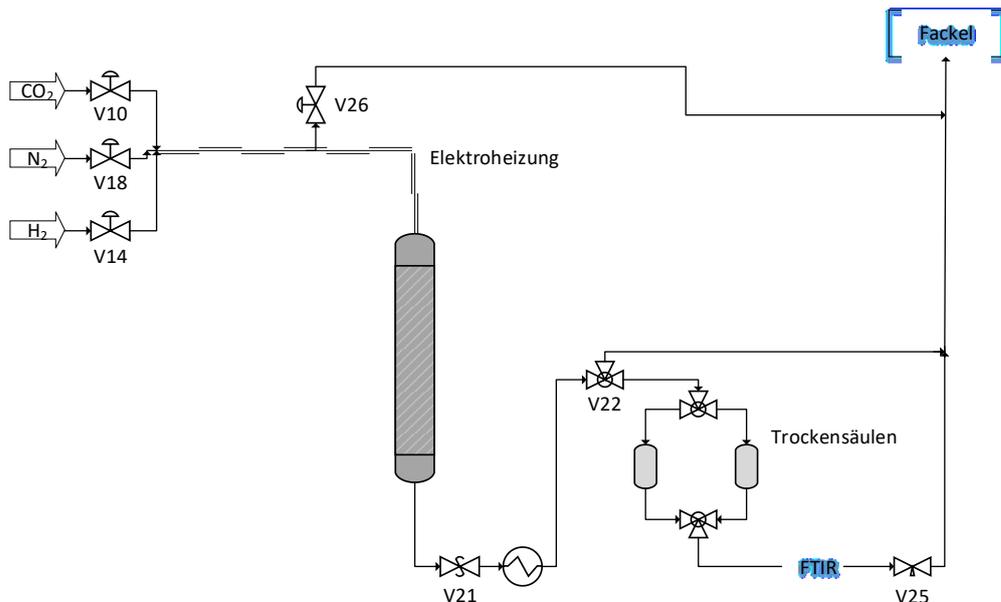
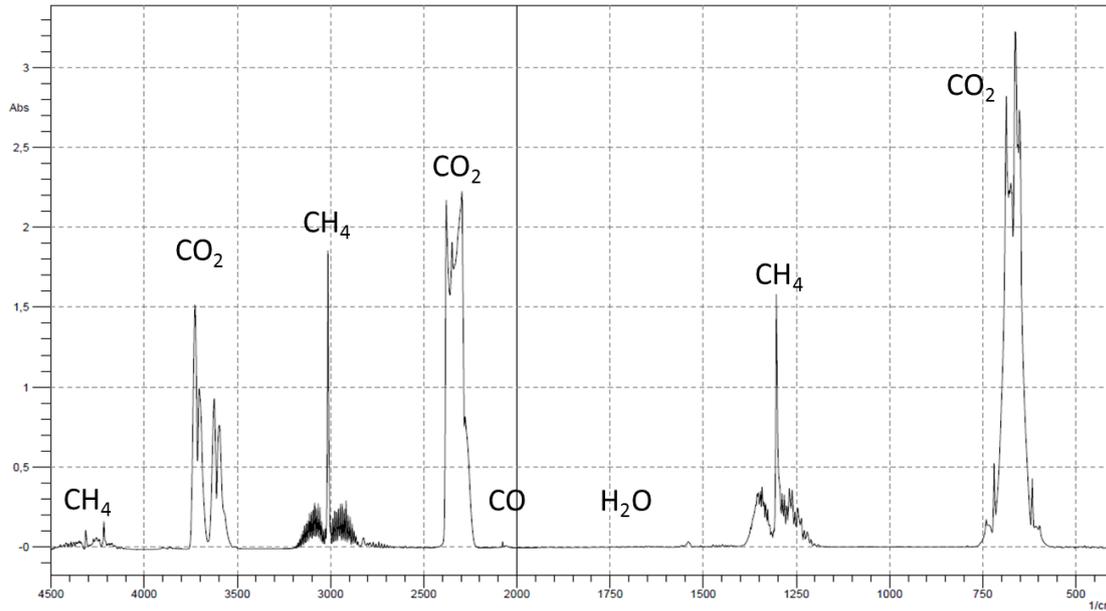


Abb. 5-26: Fließbild der Miniplant-Anlage zur CO_2 -Methanisierung

Aufgrund der Verdeckung des Wassers im IR-Spektrum anderer Reaktionskomponenten ist das Nebenprodukt Wasser im Analysator nicht vorgesehen. Daher wird das Wasser durch einen Kondensator und einen mit Zeolith 3A gefüllten Wasseradsorber von den Reaktionskomponenten vor dem Analysator abgetrennt. Hierbei wurde Zeolith 3A mit einer Porengröße von 0,30 nm ausgewählt, damit außer dem Wasser keine anderen Reaktionskomponenten mitadsorbiert werden. Zur Sicherheit wird direkt bei der Fackel ein Sicherheitsventil V26 eingebaut, um den Druck in der Leitung schnell abbauen zu können.

Analytik

Die Analyse der Reaktionskomponenten erfolgt anhand einer Online-Messung mittels eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers (FTIR) (Fa. Shimadzu) mit einem deuterierten L-Alanin-dotierten Triglycinsulfat-(DLaTGS-)Detektor. Dabei wird die Dipolmomentänderung erfasst, die durch die Schwingung im Molekül beispielweise von CO₂, CH₄ und CO bei der Adsorption von Infrarotstrahlung entsteht. Deshalb können zweiatomige Moleküle wie H₂ und N₂ in einem solchen Verfahren nicht detektiert werden. Die zeitlichen Messungen im FTIR werden über das Makro geregelt. Eine Verschiebung der Basislinie im IR-Spektrum entsteht aufgrund des schwankenden Durchflusses nach dem Reaktor bei der Messung der Reaktionen bei einem höheren Druck. Dies wird durch das hinter dem FTIR eingebaute Ventil V25 beseitigt, wodurch der Druck im Analysator stabilisiert werden kann. Ein typisches Spektrum des FTIR zeigt Abb. 5-27. Nach den Kalibrierungen des FTIR wird der Volumenanteil der Komponente aus der Größe der Peakfläche berechnet.

Abb. 5-27: IR-Absorptionsspektrum von CO₂, CH₄, CO und H₂O

Statistische Versuchsplanung

Anhand einer geeigneten statistischen Versuchsplanung lässt sich der Einfluss aller wichtigen Parameter auf die Thermodynamik und Kinetik der Methanisierungsreaktion mit einem reduzierten Versuchsumfang effektiv und systematisch untersuchen. Hierbei ist ein zu großer oder zu kleiner Abstand zwischen den einzelnen Stufen zu vermeiden, da sonst der Zusammenhang entweder schlecht zu beschreiben oder mit einer Verdeckung des Effekts der Zufallsstreuung zu rechnen ist.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wird in dieser Arbeit ein vollständiger faktorieller Versuchsplan mit fünf Faktoren verwendet, um eine ausreichende Datenmenge zu gewinnen, die für eine Anpassung des kinetischen Ansatzes erforderlich ist. Gemäß Gl. 5-3 ergeben sich 32 Versuche in einem vollständigen faktoriellen Versuchsplan, wobei N_{Vers} der Versuchsanzahl und f_{FS} der Anzahl der Faktorstufen entspricht.

$$N_{Vers} = 2^{f_{FS}} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Im Gegensatz zur Kinetik wird ein fraktionell faktorieller Versuchsplan für die Untersuchung der Thermodynamik aufgestellt, um den Versuchsaufwand zu reduzieren. Die Versuchsanzahl

N_{Vers} wird nach Gl. 5-4 bestimmt, wobei gemäß dem Taschenbuch Versuchsplanung [38] die Anzahl der Faktorstufen f_{FS} mit einem Wert von 5 und die Anzahl der Zuordnung h_{Zu} mit einem Wert von 1 anzunehmen ist. Um die Standardabweichung zu ermitteln, werden 4 Mittelpunktversuche geplant, statt alle Versuche zu wiederholen. Der statistische Versuchsplan für die Parameteruntersuchung und die eingestellten Durchflüsse sind im Anhang A in Tab. A-3 und Tab. A-4 aufgelistet.

$$N_{Vers} = 2^{f_{FS} - h_{Zu}} \quad \text{Gl. 5-4}$$

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die statistischen Versuchspläne durchgeführt und ausgewertet. Der Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Prozessdruck, CO_2/H_2 -Volumen-Mischverhältnis, Durchfluss sowie Aktivierungszeit des Katalysators im Festbettreaktor wird mittels eines statistischen Versuchsplans in einer Parameterstudie untersucht. Damit kann er mit einer ausreichenden Sicherheit und Genauigkeit bei einer minimalen optimierten Anzahl an Versuchen beschrieben werden. Einen Überblick über die Faktoren und Faktorstufen des Versuchsplanes gibt Tab. 5-5. Um die exotherme Reaktionswärme schnell abzutransportieren und die Bildung eines Hot-Spots zu vermeiden, werden die Reaktionsgase stets mit einem Inertgas aus Stickstoff in einem Mischungsverhältnis von 1 : 10 verdünnt.

Tab. 5-5: Faktoren und Faktorstufen des Versuchsplans zur Parameteruntersuchung

Faktor		-1	0	1
A	Temperatur [°C]	240	300	340
B	Überdruck [bar]	0	5	10
C	gesamter Durchfluss [l/min]	0,5	1	1,5
D	CO_2/H_2 -Verhältnisse	1 : 4	1 : 6	1 : 8
E	Aktivierungszeit des Katalysators [min]	30	60	90

Die ausgewerteten Effekte der untersuchten Faktoren auf den Umsatz der Methanisierung des CO_2 sind in Abb. 5-28 zu sehen. Unter den fünf Einzelfaktoren besitzen A (Temperatur), B

(Druck), C (Durchfluss) und D (CO_2/H_2 -Verhältnis) signifikante Effekte. Davon haben A, B und D einen positiven Effekt, während C einen negativen Effekt aufweist. Die Methanisierung wird am stärksten vom Druck beeinflusst. Faktor E (Aktivierungszeit des Katalysators) zeigt in dieser Versuchsreihe insignifikanten Einfluss auf den Umsatz der Methanisierung des CO_2 . Grund dafür ist, dass das Versuchsintervall zu groß ausgewählt wurde. In der weiteren Diskussion wird der Faktor E nicht weiter mitdiskutiert.

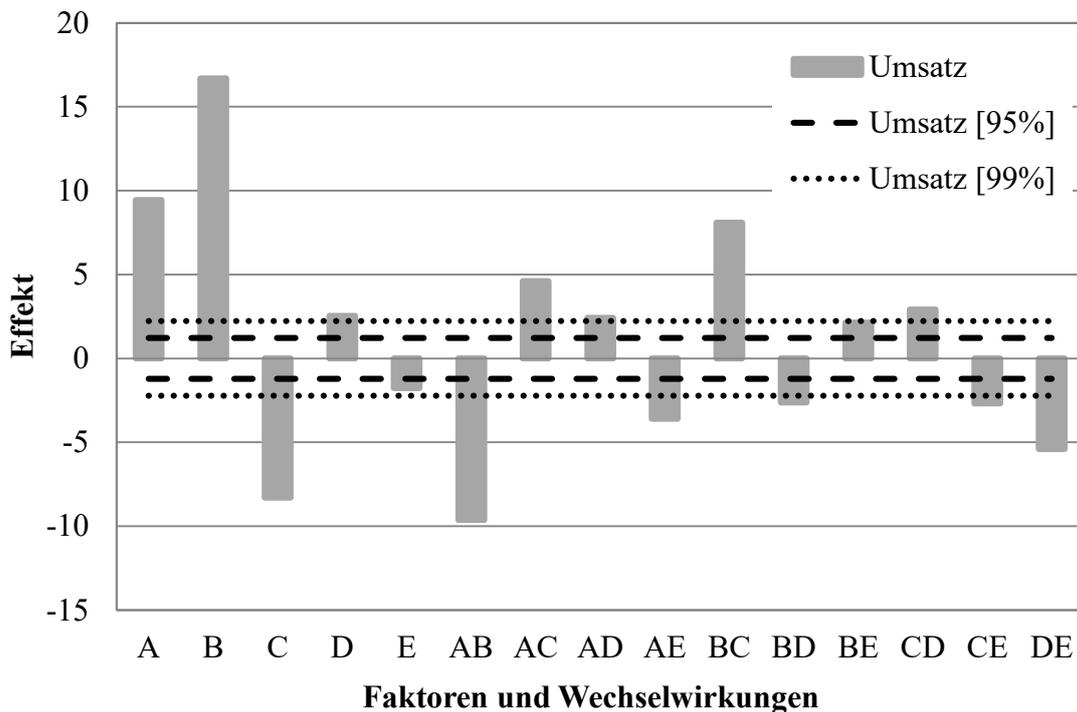


Abb. 5-28: Auswertung der Effekte der Faktoren und ihrer Wechselwirkungen auf den Umsatz (Temperatur (A), Drucks (B), Durchflusses (C), CO_2/H_2 -Verhältniss (D) und Zeit der Aktivierung (E))

Im vorgegebenen Temperaturbereich von 240 bis 340 °C zeigt sich eine Steigerung des Umsatzes bei einer Erhöhung der Temperatur (A). Das deutet darauf hin, dass die exotherme Methanisierungsreaktion in diesem Temperaturbereich kinetisch gehemmt ist. Es wird von diesen Experimenten bestätigt, dass bei Temperaturen bis 340 °C keine Nebenprodukte (CO) entstehen.

Der positive Effekt von Faktor B (Druck) und D (CO_2/H_2 -Verhältnis) lässt sich mit der Theorie von Le Châtelier erklären, insofern die volumenverkleinernde Reaktion durch eine Erhöhung des Drucks die Reaktion begünstigt und durch die Zugabe eines Edukts Wasserstoff das Gleichgewicht auf Produktseite verschoben wird.

Der negative Effekt von Faktor C (Durchfluss) verweist hingegen auf eine Senkung des Umsatzes bei einem erhöhten Gesamtdurchfluss. Grund ist hier, dass die Strömungsgeschwindigkeit mit einer Vergrößerung des Durchflusses ansteigt, wodurch sich die Verweilzeit der Komponenten im gleichen Reaktor verkürzt. Dies führt dazu, dass das Reaktionsgleichgewicht nicht erreicht wird und so der Umsatz sinkt.

Insgesamt lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Einzelfaktoren A bis D signifikante Effekte aufweisen, die die Grenze des 99%igen Konfidenzbereichs überschreiten. Der Effekt der jeweiligen Einzelfaktoren im Rahmen des Variierungsbereichs dieser Arbeit ergibt folgende Reihenfolge:

B (Druck) > A (Temperatur) > C (Durchfluss) > D (CO₂/H₂-Verhältnis) > E (Zeit der Aktivierung)

Neben den Einzelfaktoren wurden die Wechselwirkungen zwischen den Einzelfaktoren mit signifikanten Effekten betrachtet. Zunächst sind in Abb. 5-29 die Wechselwirkungen zwischen dem stärksten Einflussfaktor B (Druck) und allen weiteren signifikanten Einflussfaktoren dargestellt.

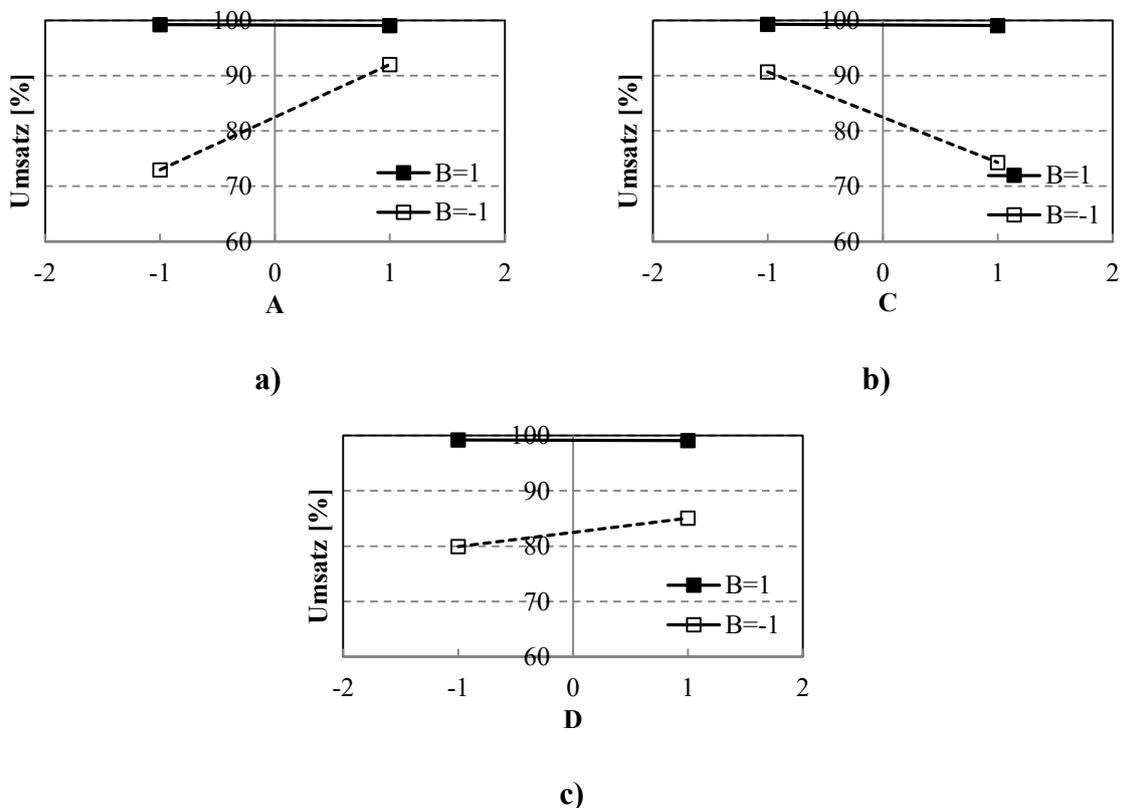
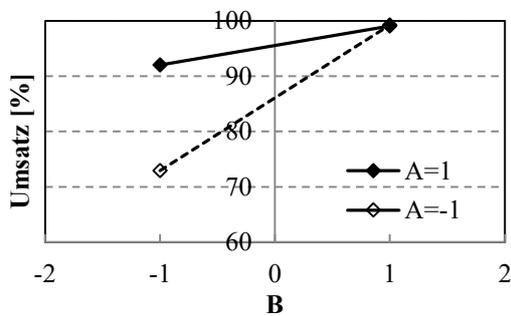
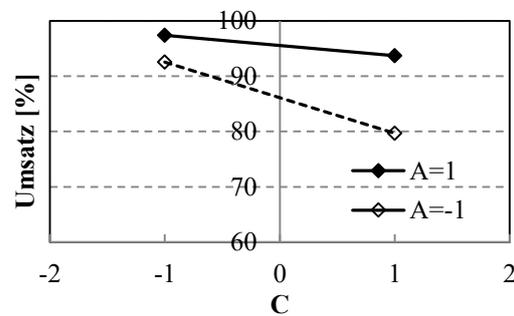


Abb. 5-29: Wechselwirkung zwischen den signifikanten Einflussfaktoren a) Temperatur (A) und Druck (B), b) Durchfluss (C) und Druck (B), c) CO₂/H₂-Verhältnis (D) und Druck (B)

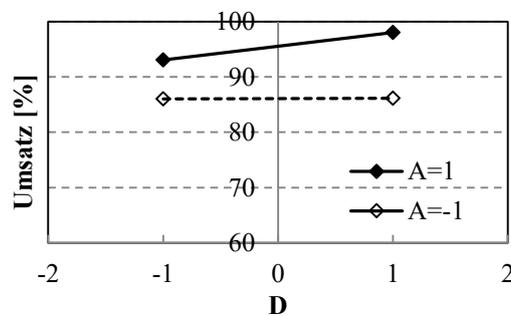
Dabei lässt sich beobachten, dass bei höheren Drücken, genauer einem Überdruck von 10 bar (B1), alle weiteren Einflussfaktoren wie Temperatur, Durchfluss oder ein Überschuss an H_2 keinen Einfluss auf den Umsatz aufweisen. Allein eine Erhöhung des Drucks auf 10 bar kann somit das Reaktionsgleichgewicht effektiv auf die Produktseite verschieben und zu einem fast vollständigen Umsatz führen. Dies bestätigt die Aussage, dass gemäß dem von Lunde et al.¹⁵³ beschriebenen kinetischen Ansatz (vgl. Kap. 4.2.3) höhere Partialdrücke der Komponenten die Kinetik der Reaktion beeinflussen. Dagegen zeigen sich bei niedrigeren Drücken unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem jeweiligen Einflussfaktor und dem Druck, bei denen ein Potenzial für die Erhöhung des Umsatzes besteht. Eine erhöhte Temperatur und ein verstärkter Überschuss an H_2 ermöglichen es, einen höheren Umsatz zu erzielen. Allerdings wird bei niedriger Temperatur die Sabatier-Reaktion thermodynamisch begünstigt, während durch die kinetische Hemmung bei niedrigem Druck kein hoher Umsatz erreicht wird. Darüber hinaus führt ein verringerter Durchfluss zu einer längeren Verweilzeit und damit zu einer längeren Kontaktzeit für die Reaktanden auf der Oberfläche des Katalysators, wodurch den Umsatz erhöht wird.



a)



b)



c)

Abb. 5-30: Wechselwirkung zwischen den signifikanten Einflussfaktoren a) Druck (B) und Temperatur (A), b) Durchfluss (C) und Temperatur (A), c) CO_2/H_2 -Verhältnis (D) und Temperatur (A)

In Abb. 5-30 sind die Wechselwirkungen zwischen dem zweitstärksten Einflussfaktor A (Temperatur) und den weiteren signifikanten Einflussfaktoren B (Druck), C (Durchfluss) und D (CO_2/H_2 -Verhältnis) abgebildet. Die Wechselwirkung zwischen Druck (B) und Temperatur (A) wurde bereits in Abb. 5-29 dargestellt und anschließend aufgeklärt. Generell lässt sich in Abb. 5-30 eine deutliche Temperaturabhängigkeit erkennen. Eine hohe Temperatur fördert einen hohen Umsatz. Analog zur Wechselwirkung zwischen dem Faktor Durchfluss und dem Faktor Druck führt einerseits ein niedrigerer Durchfluss aufgrund der größeren Verweilzeiten zu höheren Umsätzen (siehe Abb. 5-30 b)). Andererseits ist zu beobachten, dass der Einfluss des Durchflusses bei niedrigeren Temperaturen stärker ist als bei höheren. Bei höheren Temperaturen ist die Reaktion kinetisch begünstigt; die Reaktion läuft so schnell ab, dass die Verweilzeit einen vergleichsweise geringen Einfluss hat. Im Gegensatz dazu zeigt sich eine auffällige Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffüberschuss (D) und der Temperatur (A) einzig im hohen Temperaturbereich (siehe Abb. 5-30 c)). Da die kinetische Hemmung bei höheren Temperaturen schwächer wird, kann der Umsatz durch die Zugabe von Wasserstoff nach dem Le-Châtelier-Prinzip gesteigert werden.

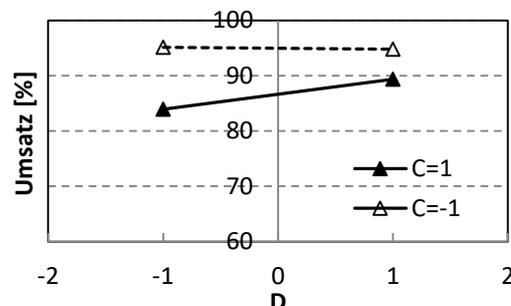


Abb. 5-31: Wechselwirkung zwischen den Faktoren Durchfluss (C) und CO_2/H_2 -Verhältnis (D)

Schließlich ist die Wechselwirkung zwischen Faktor C (Durchfluss) und Faktor D (CO_2/H_2 -Verhältnis) in Abb. 5-31 zu sehen. Analog wie bereits in Abb. 5-29 und Abb. 5-30 verhindert ein großer Durchfluss die Methanisierung infolge der kurzen Verweilzeit im Reaktionsprozess. Allerdings wird der Umsatz bei großen Durchflüssen durch eine Erhöhung des Wasserstoffüberschusses aufgebessert. Dies deutet an, dass H_2 für die Beschreibung der Kinetik möglicherweise relevant ist, was mit der Aussage von Traa et al.¹⁸⁴ zu den kinetischen Untersuchungen

mit Ru/TiO₂ übereinstimmt. Demgegenüber wirkt sich der Wasserstoffüberschuss bei kleineren Durchflüssen nur in geringem Maße auf den Umsatz aus.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachzuweisen, wurde bei den 4 Wiederholungsversuchen am Mittelpunkt eine Fehleranalyse ausgeführt. Die Standardabweichung und die relativen Fehler sind in Tab. 5-6 aufgelistet. Hier wird eine gute Reproduzierbarkeit nachgewiesen.

Tab. 5-6: Fehleranalyse des Versuchsplans zur Parameteruntersuchung

Mittelwert des Umsatzes	98,88
Varianz	0,58
Standardabweichung	0,76
Standardabweichung vom Mittelwert	0,38
Relative Fehler [%]	0,77

Die Kinetik der Methanisierungsreaktion wurden durch einen Potenzansatz beschrieben und mit vier vollständigen Versuchsplänen untersucht. Die Modellparameter des kinetischen Ansatzes wurden ermittelt. Die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie wurden bei Standardbedingungen theoretisch ermittelt und ergaben -165 kJ/mol und -172,5 J/molK. Infolgedessen wurde das Gleichgewichtskonstante nach der van't Hoff'schen Gleichung von $8,17 \cdot 10^{19}$ berechnet. Die Aktivierungsenergie wurde aus dem Arrheniusplot auf von 46,86 kJ/mol ermittelt. Mit dieser Aktivierungsenergie ergab sich k_0 zu $0,49 \text{ mol/kg}_{\text{kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,45}$.

Im Vergleich zu Literaturquellen von Lunde et al. und Kwak et al. ist die ermittelte Aktivierungsenergie etwas niedriger. Lunde et al.¹⁵³ berichten von einer Aktivierungsenergie von 70 kJ/mol, und Kwak et al.¹⁸⁵ von 62 kJ/mol. In der folgenden Modellierung von Methanisierungsreaktor wurden die Kinetikdaten aus der Literatur von Lunde übernommen.

6 Modellierung und Simulation

6.1 CO₂-Adsorber

In diesem Kapitel wird ein mathematisches Modell für die Simulation des Festbettadsorptionsprozesses mithilfe des Modellierungswerkzeugs Aspen Custom Modeler® (ACM) von Aspen Technology Inc. erstellt, um das Verhalten des Adsorbers zu verstehen und so die Leistung des Trennprozesses vorhersagen zu können. Das mathematische Modell ist in der Lage, eine vollständige Reihe von Konzentrationen sowie Temperaturen für jeden Zeitpunkt und jeden Ort entlang des Adsorbers zu berechnen und die wichtigen Leistungsindikatoren wie Produktivität und Energiebedarf vorherzusagen. Das Modell für den Adsorptionsprozess umfasst die Wärme- und Massenbilanz sowie die Kinetik und die Gleichgewichtsisothermen.

6.1.1 Gleichgewichtsisothermen-Modell

Zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts werden üblicherweise die Freundlich-, die Langmuir-Freundlich-, die Unilan- und die Toth-Isotherme herangezogen. Aufgrund der beschränkten CO₂-Konzentration in der Luft können die Freundlich- und die Langmuir-Freundlich-Isotherme ausgeschlossen werden, da mit ihnen keine genaue Beschreibung für die Modellierung sehr geringer Partialdrücke möglich ist¹⁸⁶. Die Unilan-Isotherme eignet sich zur Modellierung von Gleichgewichten physikalischer Adsorption beispielweise an Zeolithen und Aktivkohle. Zur Modellierung der chemischen Adsorption von CO₂ wird oft die Toth-Isotherme eingesetzt.¹⁸⁷

6.1.1.1 Einzelkomponenten-Adsorptionsisothermen

In dieser Arbeit wurden die Gleichgewichtsisothermen für die CO₂-Adsorption in trockener Luft an Lewatit® VP OC 1065 mit dem temperaturabhängigen Toth-Modell (Gl. 6-1 bis 6-4) beschrieben.

$$q_{CO_2}(T_{ads}, p_{CO_2}) = n_s(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_{CO_2}}{(1 + (b(T) \cdot p_{CO_2})^{t(T)})^{1/t(T)}} \quad \text{Gl. 6-1}$$

$$b(T) = b_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{ads,CO_2}}{R \cdot T_0} \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right) \quad \text{Gl. 6-2}$$

$$t(T) = t_0 + \alpha \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad \text{Gl. 6-3}$$

$$n_s(T) = n_{s,0} \cdot \exp\left(\chi \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right) \quad \text{Gl. 6-4}$$

Die Parameter der Toth-Isotherme werden mit den experimentellen Daten der Trockenadsorptionsisothermen aus Kap. 5.2.2 angepasst und sind im Anhang B in Tab. B-1 aufgelistet. Die Parameteranpassung erfolgt nach der Methode von Do¹⁸⁷ in MATLAB, wobei die Referenztemperatur T_0 der Toth-Parameter 353 K beträgt.

Vier modellierte Adsorptionsisothermen wurden jeweils unter der Temperatur von 20°C, 35°C, 45°C und 75°C mit den experimentellen Isotherme-Daten in Abb. 6-1 verglichen. Mit einem R-Quadrat-Wert von 99,54 % erlaubt dieser Parametersatz eine wesentlich exaktere Beschreibung des CO₂-Adsorptionsgleichgewichts bei einem Partialdruck von 200 bis 500 ppm.

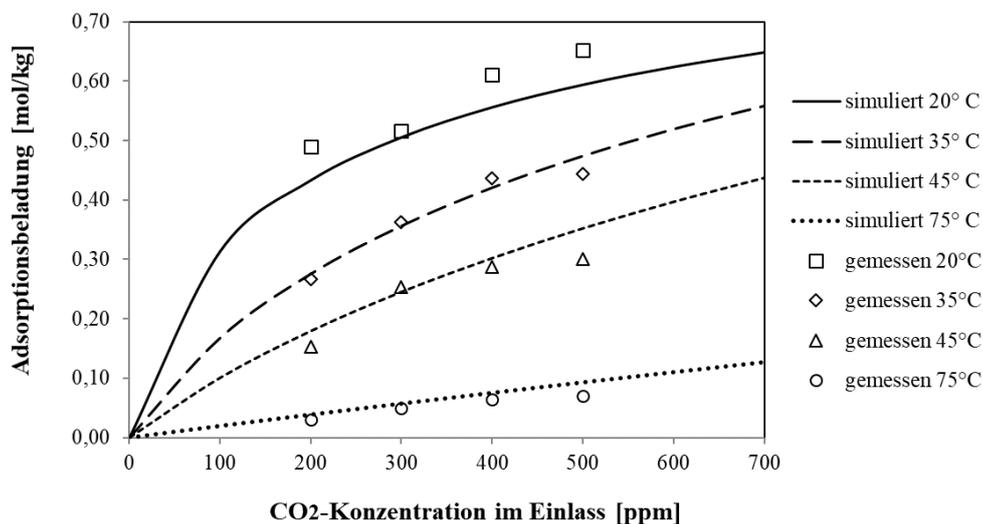


Abb. 6-1: Angepasstes Toth-Isothermenmodell für das CO₂-Adsorptionsgleichgewicht in trockener Luft

6.1.1.2 Co-Adsorption von Kohlendioxid und Wasser

Wie sich in den vorangehenden experimentellen Versuchen zur CO₂-Adsorption an Lewatit® VP OC 1065 unter feuchten Bedingungen in Kap. 5.2.2 gezeigt hat, werden das kinetische Verhalten der CO₂-Adsorption und die CO₂-Beladung von der Co-Adsorption von Wasser relativ stark beeinflusst. Im Gegensatz zur CO₂-Adsorption wird die Wasseradsorption an Lewatit® VP OC 1065 durch die Co-Adsorption von CO₂ nicht beeinflusst¹³⁹.

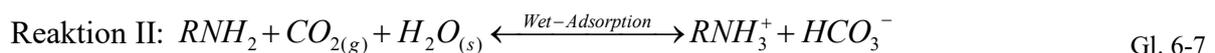
Die Daten zu den Wasseradsorptionsisothermen sind der Literatur entnommen¹³⁹ und wurden als Polynomgleichung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit wie folgt in Gl. 6-5 angepasst:

$$q_{H_2O}(rH) = 9.775 \cdot rH^2 + 2.956 \cdot rH + 1.049 \quad \text{Gl. 6-5}$$

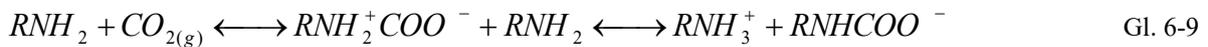
Das gekoppelte Co-Adsorptionsverhalten von CO₂ und H₂O wird anhand der experimentellen Messdaten aus Tab. 5-3 mittels empirischer Verstärkungsamplitudenfaktoren simuliert, wobei diese nur im Fall der hier betrachteten Luftfeuchtigkeit von 75 % rH gültig sind.

6.1.2 Kinetik-Modell

Bei der kinetischen Modellierung der CO₂-Adsorption wird angenommen, dass die Lewatit®-Adsorbentien kugelförmige Pellets sind. Innerhalb der Pellets treten an den Aminstellen drei verschiedene Reaktionen gleichzeitig auf, wie aus Gl. 6-6 bis 6-8 ersichtlich ist. Bei einem Trockenadsorptionsprozess kommt es nur zur ersten Reaktion, während bei einer Beteiligung von Wasser das CO₂ in zwei verschiedenen Mechanismen adsorbiert werden kann, die in der ersten und zweiten Reaktion gezeigt werden:



Die erste Reaktion wird häufig durch einen Zwitterionen-Mechanismus gemäß Gl. 6-9 beschrieben, wie er bereits in Kap. 4.1.3 erwähnt wurde.



Diese drei Reaktionen koppeln miteinander, was eine genaue Simulation des CO₂-Adsorptionsprozesses unter Wassereinfluss äußerst schwierig macht. Eine frühe Studie zum Reaktionsmechanismus haben Lee et al.¹⁸⁸ vorgestellt. Sie basiert auf dem mit Amin imprägnierten mesopörsen Adsorbens NETL-32D unter Verwendung von TGA-Adsorptionsdaten. Das folgende kinetische Modell wird unter Verwendung eines ähnlichen Schemas entwickelt, wobei zunächst die Gleichgewichtsparameter für die CO₂-Adsorption in der ersten und zweiten Reaktion und die Gleichgewichtskonstanten in der dritten, der Wasserphysisorption, angepasst werden, um die bei dem untersuchten Ionenaustauscherharz gemessenen Daten den für diese Arbeit relevanten Prozessbedingungen anzunähern. Da jedoch die Kinetik der Wasserphysisorption im Falle eines Lewatit®-Adsorbens unbekannt ist, wird angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstanten die gleichen sind, wie sie Lee et al. für NETL-32D angegeben haben¹⁸⁸.

6.1.2.1 Modellannahmen und Gleichungen

Die Massenbilanz der Gasphase wird in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponente i über die Zeitachse hergeleitet. Sie umfasst den Stofftransportterm bei der Porendiffusion und den Adsorptionsterm und ist in Gl. 6-10 dargestellt.

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial t} = D_{e,i} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{pi}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right) + G_i, \quad i = [0],[1],[2] \quad \text{Gl. 6-10}$$

Aufgrund der durchschnittlichen Porengröße auf der Oberfläche des Adsorbens von etwa 25 nm, umfassen die Stoffübergangsmechanismen der Adsorptivmoleküle bei einer Porendiffusion sowohl die molekulare Diffusion als auch die Knudsen-Diffusion. Der effektive Porendiffusionskoeffizient kann dann nach Yang¹⁸⁹ wie in Gl. 6-11 berechnet werden, wobei sich der Knudsen-Diffusionskoeffizient wie folgt in Gl. 6-12 ergibt.

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \cdot \left(\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{Kn,i}} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 6-11}$$

$$D_{Kn,i} = \frac{d_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8R \cdot T_p}{\Pi \cdot M_{w,i}}} \quad \text{Gl. 6-12}$$

Für die Massenbilanz der festen Adsorbens-Phase wird angenommen, dass alle Komponenten nur durch Reaktion kumuliert werden.

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial t} = G_i, \quad i = [3],[4],\dots,[7] \quad \text{Gl. 6-13}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der drei Adsorptionsreaktionen (I: trockene CO₂-Adsorption; II: CO₂-Nassadsorption; III: H₂O-Physisorption) wird unter Verwendung folgender kinetischen Ausdrücke (Gl. 6-14 bis Gl. 6-16) modelliert, wobei angenommen wird, dass sich die beteiligten Spezies ideal verhalten¹⁸⁸.

$$R_I = \frac{\partial C_{p,5}}{\partial t} = \frac{A_I \cdot T_g}{Am_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A-I}}{R \cdot T_g}\right) \cdot \left(C_{p,1} \cdot R \cdot T_g \cdot C_{p,3}^2 - \frac{C_{p,4} \cdot C_{p,5}}{K_I} \right) \quad \text{Gl. 6-14}$$

$$R_{II} = \frac{\partial C_{p,7}}{\partial t} = \frac{A_{II} \cdot T_g}{Am_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A-II}}{R \cdot T_g}\right) \cdot \left(C_{p,1} \cdot R \cdot T_g \cdot C_{p,3} \cdot C_{p,6} - \frac{C_{p,4} \cdot C_{p,7}}{K_{II}} \right) \quad \text{Gl. 6-15}$$

$$R_{III} = \frac{\partial C_{p,6}}{\partial t} = A_{III} \cdot T_g \cdot \exp\left(-\frac{E_{A-III}}{R \cdot T_g}\right) \cdot \left(C_{p,2} R \cdot T_g - \frac{C_{p,6}}{K_{III}} \right) \quad \text{Gl. 6-16}$$

Die von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtskonstanten werden wie folgt (Gl. 6-17) beschrieben:

$$K = \frac{\exp\left(\frac{T_g \cdot \Delta S - \Delta H}{R \cdot T_g}\right)}{P_{tot}} \quad \text{Gl. 6-17}$$

Die Konzentrationen im Adsorbens werden unter isothermen Bedingungen unter der Annahme gleicher Temperaturbedingungen in der Gasphase und der festen Phase modelliert.

6.1.2.2 Anfangs- und Randbedingungen

Randbedingungen:

An der äußeren Oberfläche des Adsorbens, i.e. $r = r_p$:

$$D_{e,i} \cdot \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = k_{g,i} \cdot (C_{g,i} - C_{p,i}), \quad i = [0],[1],[2] \quad \text{Gl. 6-18}$$

In der Mitte des Adsorbens, i.e. $r = 0$:

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = 0, \quad i = [0],[1],[2] \quad \text{Gl. 6-19}$$

Die Korrelationen für den externen Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten durch den Film sind wie folgt:

$$\text{Sh}_i = \frac{d_p \cdot k_{g,i}}{D_{e,i}} = 2.0 + 1.1 \cdot \text{Sc}_i^{1/3} \text{Re}^{0.6} \quad \text{Gl. 6-20}$$

Die Anfangskonzentration von Amin im Adsorbens wird nach dem von Veneman¹⁸¹ angegebenen Wert eingestellt. Die angewendeten Parameter sind im Anhang B in Tab. B-2 beigefügt:

$$C_3 = \text{Am}_0, \text{ wenn } t = 0 \text{ und } r \in (0^+, r_p) \quad \text{Gl. 6-21}$$

$$C_{pi} = 0, \quad i = [1][2][4], \dots, [7], \text{ wenn } t = 0 \text{ und } r \in (0^+, r_p) \quad \text{Gl. 6-22}$$

$$C_{P[0]} = C_{N_2,0}, \text{ wenn } t = 0 \text{ und } r \in (0^+, r_p) \quad \text{Gl. 6-23}$$

6.1.2.3 Simulationsergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt wird das Basisszenario eines Adsorptionsprozesses unter den Bedingungen einer CO₂-Anfangskonzentration von 400 ppm in N₂ bei konstanter Temperatur von 21 °C in verschiedener Feuchtigkeit simuliert. Die Gleichgewichtsparameter des kinetischen Modells finden sich im Anhang B in Tab. B-3.

Wie in Abb. 6-2 zu sehen ist, zeigt der Verstärkungseffekt der Feuchtigkeit auf die Adsorption von CO₂ an dem Lewatit®-Adsorbens in den Modellierungsergebnissen die gleiche Tendenz wie die Ergebnisse aus den Experimenten. Die Gleichgewichtsbeladung mit CO₂ steigt mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit im Einsatzgas, wobei sich die Adsorptionszeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts aufgrund der erhöhten Adsorptionskapazität ebenfalls verlängert.

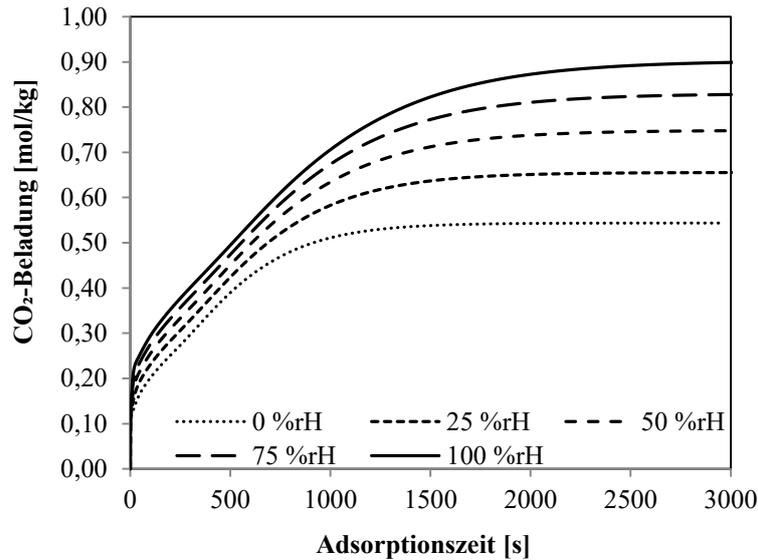


Abb. 6-2: Durchbruchskurve der CO₂-Adsorption bei einer CO₂-Anfangskonzentration von 400 ppm und einer Adsorptionstemperatur von 21 °C mit unterschiedlicher Feuchtigkeit

Bei der Anwesenheit von Wasser kann das CO₂ bei der Adsorption über zwei mögliche Übergangsprodukte, Carbamat und Bicarbonat, am Amine-funktionalisierten Adsorbens gebunden werden. Als Beispiel wird der CO₂-Adsorptionsprozess bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 25% rH simuliert; die Ergebnisse sind in Abb. 6-3 und Abb. 6-4 dargestellt.

Es lässt sich in allen Konzentrationsprofilen von Carbamat, Bicarbonat und adsorbiertem Wasser ein scharfer Peak an der äußeren Schicht des Adsorbenspartikels, wo der Radius r gleich wie der Partikelradius r_p ist, beobachten. Erklärt werden kann dies mit der direkten Exposition in der hohen Adsorptionsmittelkonzentration an der Filmgrenze. Dies führt zu einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit und einem großen Verbrauch an CO₂ in der Gasphase am Anfang der äußeren Schicht des Adsorbenspartikels. Während das Produkt akkumuliert, verschiebt sich die Reaktion in die rücklaufende Richtung. Das so gebildete Carbamat/Bicarbonat wird wieder verbraucht, bis das Reaktionsgleichgewicht erreicht ist. Da die Gasmoleküle langsam in das Pellet

diffundieren, steigt die Gasphasenkonzentration entlang des Partikelradius von außen nach innen an. Danach beginnen die Reaktionen innerhalb des Pellets. Die Bildung von Bicarbonat wird nicht durch die Wasserphysorption, sondern durch die langsame Diffusion von Gasmolekülen in den Poren begrenzt, da die Wasserphysorption eine schnelle Kinetik aufweist.

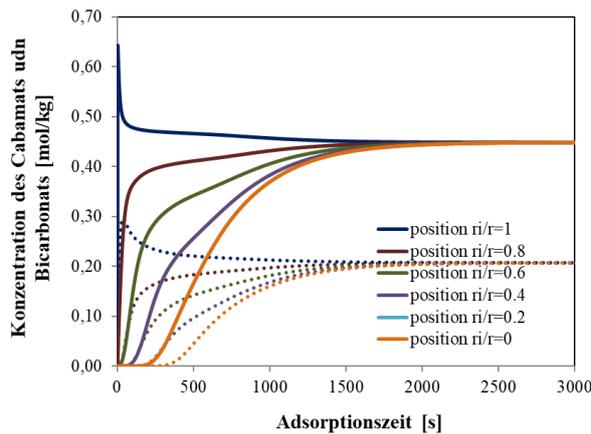


Abb. 6-3: Zeitlicher Konzentrationsablauf des gebildeten Carbamats und Bicarbonats

Position nach Farbe sortiert, durchgezogene Linien für Carbamat, gepunktete Linien für Bicarbonat (CO_2 -Konzentration = 400 ppm mit 25 % relativer Feuchtigkeit bei Adsorptionstemperatur = 21 °C)

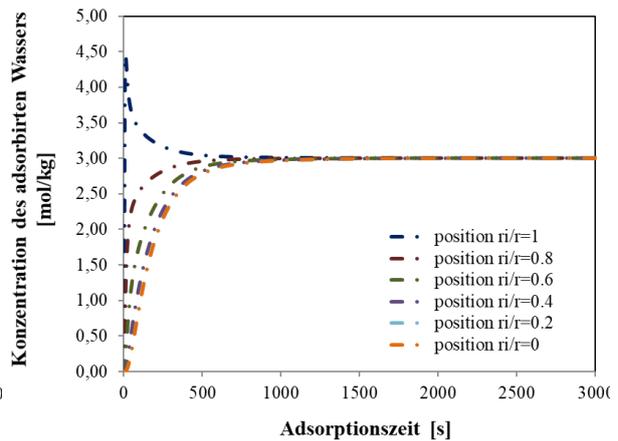


Abb. 6-4: Zeitlicher Konzentrationsablauf des adsorbierten Wassers

Position nach Farbe sortiert (CO_2 -Konzentration = 400 ppm mit 25 % relativer Feuchtigkeit bei Adsorptionstemperatur = 21 °C)

Während der Simulation wird, wie in Abb. 6-5 und Abb. 6-6 zu beobachten ist, bei einer höheren relativen Feuchtigkeit das Carbamat beim Adsorptionsprozess deutlich weniger gebildet; allerdings wird die Bildung von Bicarbonat stärker gefördert. Dies kann für die Mechanismen der Zwitterionen¹⁴⁵ bei der CO_2 -Adsorption am Amin-Adsorbens bei einer Beteiligung von Wasser bestätigt werden und die Erklärung für die anhaltende Erhöhung der Adsorptionskapazität bei einer höheren Luftfeuchtigkeit sein.

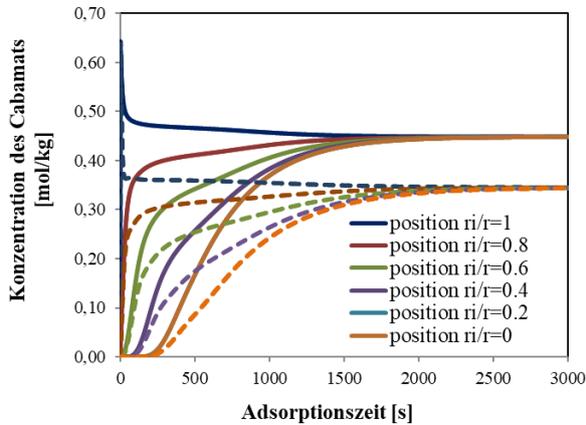


Abb. 6-5: Zeitlicher Konzentrationsablauf des gebildeten Carbamats

Position nach Farbe sortiert, durchgezogene Linien für 25 % rH, gestrichelte Linien für 75 % rH.

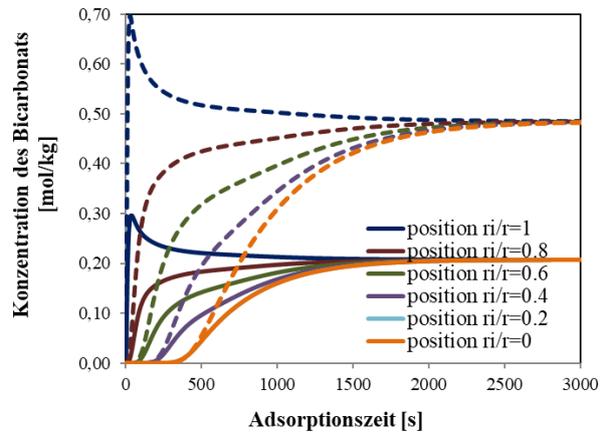


Abb. 6-6: Zeitlicher Konzentrationsablauf des gebildeten Bicarbonats

Position nach Farbe sortiert, durchgezogene Linien für 25 % rH, gestrichelte Linien für 75 % rH.

Wenn die Adsorptionstemperatur auf 75 °C ansteigt, wird die Bildung von Carbamat sowohl für die Adsorption ohne Feuchtigkeit als auch für jene bei 25 % rH Feuchtigkeit verhindert. Das Adsorptionsgleichgewicht wird wie erwartet schneller erreicht als bei niedrigeren Temperaturen. Aufgrund der Begrenzung der Adsorption von Wasser bei hohen Temperaturen ist der Verstärkungseffekt der Feuchtigkeit begrenzt. Dies stimmt mit den Ergebnissen vorheriger isothermer Experimente überein.

6.1.3 Festbett-Adsorber-Modell

6.1.3.1 Modellannahmen und Gleichungen

Um das Potenzial des Adsorbens Lewatit® VP OC 1065 zur Abscheidung des CO₂ aus der Luft zu analysieren, wurden dynamische Durchbruchexperimente unter den folgenden Annahmen simuliert:

- ideale Gasphase
- N₂ als inertes Trägergas
- konstante physikalische Eigenschaften des Adsorbens im Bett
- Linear-Driving-Force-(LDF-)Modell
- sphärische Partikelgeometrie
- Druckverlust ist vernachlässigt
- Adsorbens als adsorbatfrei bei der Zeit null

Massenbilanz der Gasphase

Die Massenbilanz der Gasphase wird mit einer Differenzialgleichung beschrieben, die einen Akkumulationsterm, einen axialen Dispersionsterm, einen Konvektionsterm und einen Stoffübergangsterm von der Gas- zur Festphase einschließt:

$$\varepsilon_b \cdot \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = \varepsilon_b \cdot D_{z,i} \cdot \frac{\partial^2 C_{g,i}}{\partial z^2} - u_{g,s} \cdot \frac{\partial(C_{g,i})}{\partial z} - \psi_{ads} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t}, \quad i = [0],[1],[2] \quad \text{Gl. 6-24}$$

Massenbilanz der Festphase

Um die Massenbilanz der Festphase zu beschreiben, wird das Modell der linearen Antriebskraft (LDF) angewendet. Dabei wird angenommen, dass die von der Gasphase in die Festphase übertragenen Gasmoleküle sofort adsorbiert werden.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{LDF,i} \cdot (q_i^{eq} - q_i), \quad i = [1],[2] \quad \text{Gl. 6-25}$$

Der Stoffübergangskoeffizient k_{LDF} von CO₂ wird als einstellbarer Parameter zur Anpassung an die gemessenen Daten modelliert; dieser Koeffizient wird für H₂O und CO₂ als identisch angenommen.

Energiebilanz der Gasphase

Die Energiebilanz der Gasphase im Festbett unter den adiabatischen Bedingungen umfasst die Wärmespeicherung in der Gasphase über die Zeit, die axiale Wärmeableitung, die Wärmekonvektion durch den Gasstrom und die Wärmeübertragung vom Gas- auf den Feststoff:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\lambda_{g,z}}{C_{p,g} \cdot \rho_g} \frac{\partial^2(T_g)}{\partial z^2} - u_{g,s} \cdot \frac{\partial(T_g)}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b) \cdot a_p \cdot k_{fs}}{\varepsilon_b \cdot C_{p,g} \cdot \rho_g} \cdot (T_g - T_s) \quad \text{Gl. 6-26}$$

Energiebilanz der Festphase

Die Energieakkumulation in der Festphase ergibt sich einerseits durch die Wärmeübertragung zwischen der Gas- und der Festphase und andererseits durch die in der exothermen Adsorptionsreaktion freigesetzte Wärme:

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = -\frac{a_p \cdot k_{fs}}{C_{p,s} \cdot \rho_s} \cdot (T_g - T_s) - \frac{1}{C_{p,s}} \cdot \sum_i \Delta H_i \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad \text{Gl. 6-27}$$

6.1.3.2 Anfangs- und Randbedingungen

Zur Lösung der Differenzialgleichungen werden Danckwerts Randbedingungen angewendet.

Gasstrom

$$D_{z,i} \cdot \frac{\partial(C_{g,i})}{\partial z} \Big|_{z=0} = -u_{g,s} \cdot (C_{g,i} \Big|_{z=0^-} - C_{g,i} \Big|_{z=0}) \quad \text{Gl. 6-28}$$

$$\frac{\partial(C_{g,i})}{\partial z} \Big|_{z=H_{Festbett}} = 0 \quad \text{Gl. 6-29}$$

Gastemperatur

$$\lambda_{g,z} \cdot \frac{\partial(T_g)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\rho_g \cdot u_{g,s} \cdot C_{p,g} \cdot (T_g \Big|_{z=0^-} - T_g \Big|_{z=0}) \quad \text{Gl. 6-30}$$

$$\frac{\partial(T_g)}{\partial z} \Big|_{z=H_{Festbett}} = 0 \quad \text{Gl. 6-31}$$

Anfangsbedingungen

$$C_{g,i} = 0 \quad i = [1],[2] \quad t = 0, \quad z \in (0^+, H_{Festbett}) \quad \text{Gl. 6-32}$$

$$C_{g,i} = C_{N_2,0} \quad i = [0] \quad t = 0, \quad z \in (0^+, H_{Festbett}) \quad \text{Gl. 6-33}$$

$$T_g = T_{g,0} \quad t = 0, \quad z \in (0^+, H_{Festbett}) \quad \text{Gl. 6-34}$$

$$T_s = T_{s,0} \quad t = 0, \quad z \in (0^+, H_{Festbett}) \quad \text{Gl. 6-35}$$

$$q_i = 0 \quad i = [0],[1],[2], \quad t = 0 \quad \text{Gl. 6-36}$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad i = [0], \forall t \quad \text{Gl. 6-37}$$

Der axiale Dispersionskoeffizient wird anhand der von Ruthven abgeleiteten Korrelation berechnet ¹²⁶.

$$D_{disp,z,i} = 0.73 \cdot D_{m,i} + \frac{u_{g,s} \cdot d_p}{2 \cdot \varepsilon_b \cdot \left(1 + 9.49 \cdot \frac{\varepsilon_b}{\text{Re} \cdot Sc_i} \right)} \quad \text{Gl. 6-38}$$

Unter der Annahme einer Analogie zwischen Wärmeübertragung und Stoffübertragung wird die effektive Wärmeleitfähigkeit der Gasphase auf der Basis der axialen Dispersion berechnet:

$$\lambda_{g,z} = C_{p,g} \cdot \rho_g \sum_{i=0}^2 (D_{z,i} \cdot y_i) \quad \text{Gl. 6-39}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient wird aus derselben Korrelation (Gl. 6-39) durch die Nusselt-Zahl wie im Kinetik-Modell berechnet.

6.1.4 Simulationsergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden zunächst die isothermen Durchbruchkurven für die Adsorption des CO₂ aus der trockenen Luft simuliert, wobei eine Simulationsreihe für die feste Einlasskonzentration des CO₂ von 400 ppm bei variierten Adsorptionstemperaturen und eine andere für die variierte Einlasskonzentration des CO₂ bei der festen Adsorptionstemperatur von 25 °C durchgeführt wird. Danach wird der Verstärkungseffekt der Luftfeuchtigkeit durch die Einführung der empirischen Verbesserungsfaktoren bei der Berechnung der Gleichgewichtskapazität von CO₂ betrachtet. Der Stoffübergangskoeffizient wird an die experimentellen Messungen angepasst. Die Modellierung des Adsorbers erfolgt sowohl unter isothermen als auch unter adiabatischen Bedingungen. Die Adsorptionswärme wird hier für CO₂ und H₂O gleichermaßen als konstant angenommen.

6.1.4.1.1 Simulierung isothermer Durchbruchkurven bei trockener Adsorption

Einfluss des Partialdrucks des CO₂ auf den Stoffaustauschprozess

Zuerst wurde der Einfluss des Partialdrucks des CO₂ auf den Stoffaustauschprozess bei trockener Adsorption untersucht. Der Adsorptionsprozess wurde bei einer festen Temperatur von 25 °C unter unterschiedlichem Partialdruck des CO₂ simuliert und der Stoffübergangskoeffizient für jede CO₂-Konzentration am Eingang angepasst. Abb. 4-21 zeigt den Vergleich der simulierten und der gemessenen Durchbruchkurven für das Adsorbens von Lewatit® VP OC 1065 bei unterschiedlichen Partialdruckbedingungen im isothermen Adsorber. Die Mess- und die Simulationsergebnisse stimmen in hohem Maße überein, wobei die simulierten Ergebnisse der Stoffübergangskoeffizienten bei einem Partialdruck des CO₂ von 200 ppm, 300 ppm und 500 ppm den Wert von 0,00085 1/s, 0,001 1/s und 0,0015 1/s haben.

Darüber hinaus geht aus Abb. 6-7 hervor, dass der Stoffübergangskoeffizient mit der CO₂-Konzentration am Eingang des Adsorptionsprozesses variiert. Er erhöht sich mit steigender CO₂-Konzentration, da der Stoffübergangswiderstand für ein mesoporöses Adsorbens hauptsächlich aus Film- und Makroporenwiderständen besteht.

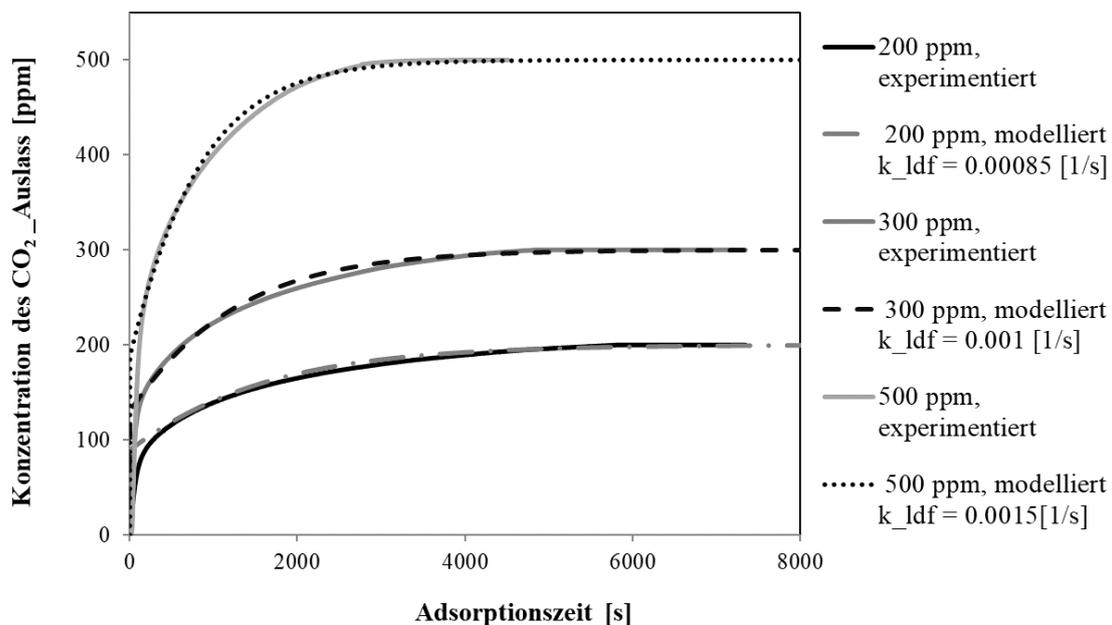


Abb. 6-7: Vergleich der unter isothermen Bedingungen modellierten und gemessenen Durchbruchkurven ohne Feuchtigkeit bei einer Adsorptionstemperatur von 25 °C

Einfluss der Adsorptionstemperatur auf den Stoffaustauschprozess

Die Untersuchung des Einflusses der Adsorptionstemperatur auf den Stoffaustauschprozess wird mit dem gleichen Verfahren bei einem festen CO_2 -Partialdruck von 300 ppm bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wie in Abb. 6-8 zu beobachten ist, erhöht sich der Stoffaustausch mit steigender Temperatur. Das heißt, je höher die Adsorptionstemperatur ist, desto schneller vollzieht sich der Stoffaustausch. Dies liegt daran, dass die Gasmoleküle sich bei hoher Temperatur schneller bewegen und sich dadurch die molekulare Diffusionsfähigkeit erhöht. Die Mess- und die Simulationsergebnisse weisen eine große Übereinstimmung auf.

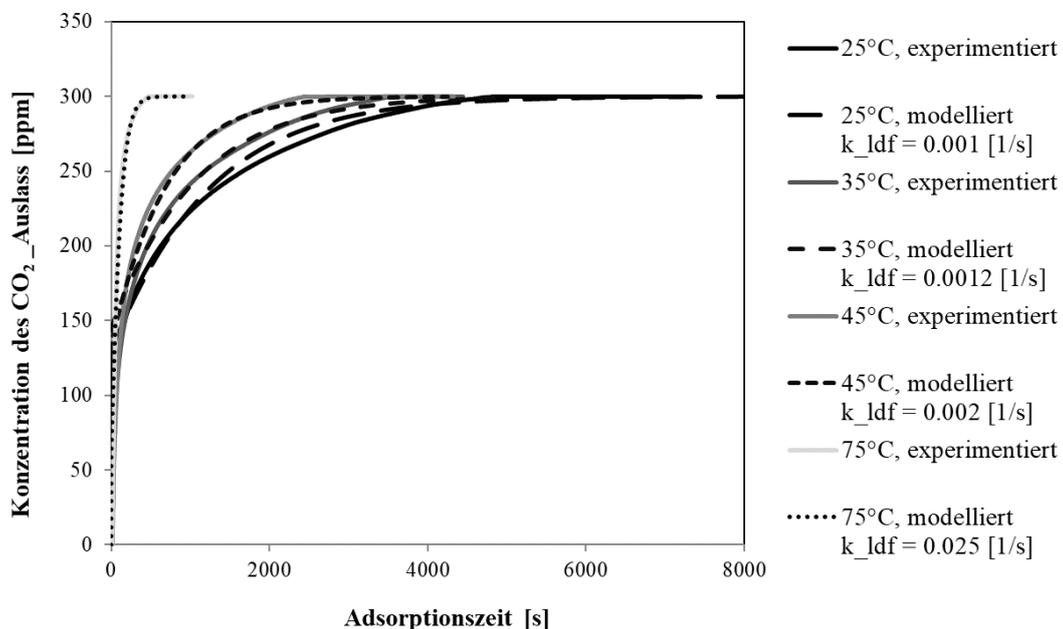


Abb. 6-8: Vergleich der unter isothermen Bedingungen modellierten und gemessenen Durchbruchkurven ohne Feuchtigkeit bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen

6.1.4.1.2 Simulierung isothermer Durchbruchkurven bei feuchter Adsorption

Die Durchbruchkurven bei einer feuchten Adsorption wurden unter Zugabe einer relativen Feuchtigkeit von 75 % im Eingang bei einer Temperatur von 25 °C in einem isothermen Adsorber simuliert. Hier diente der CO_2 -Partialdruck von 500 ppm als Beispiel; die simulierten und die experimentell beobachteten Durchbruchkurven bei feuchter und trockener Adsorption werden in Abb. 6-9 gemeinsam dargestellt. Die Adsorptionskapazität unter der feuchten Bedin-

gung in der Simulation wird mittels der empirischen Verstärkungsamplitude aus den experimentellen Arbeiten berechnet. Das simulierte Adsorptionsverhalten unter einer relativen Feuchtigkeit von 75 % weicht leicht vom experimentellen Ergebnisse ab. Die Erhöhung der Gesamtadsorptionskapazität und die Verringerung der Stoffübergangsrate durch die Zugabe von Feuchtigkeit werden reflektiert.

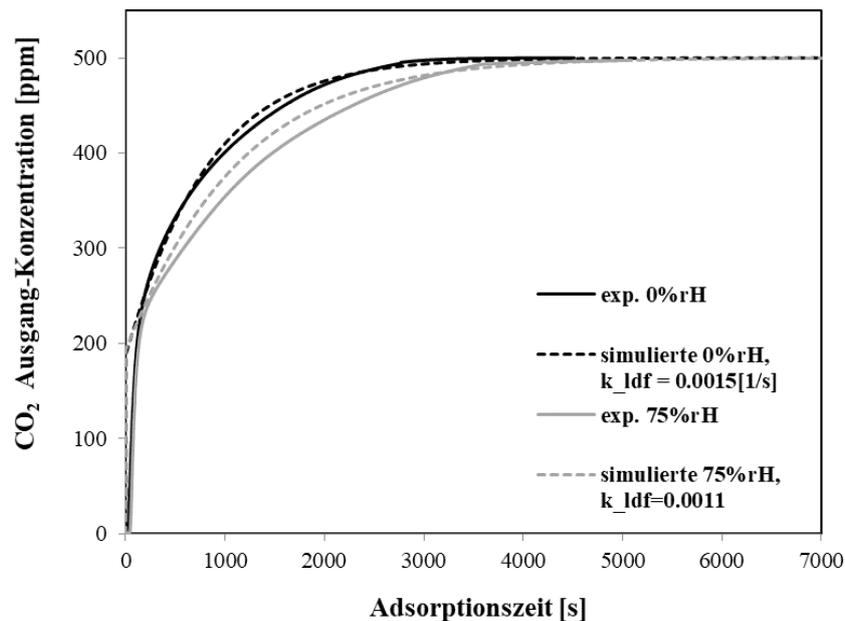


Abb. 6-9: Vergleich der unter isothermen Bedingungen modellierten und gemessenen Durchbruchkurven mit 0 % und 75 % relativer Feuchtigkeit bei einem Partialdruck von 500 ppm und einer Adsorptionstemperatur von 25 °C

6.1.4.1.3 Simulierung der Adsorption unter adiabatischen Bedingungen

Einfluss der Konzentration auf das Temperaturprofil

Um den Einfluss des Partialdrucks des CO_2 auf das Temperaturprofil bei trockener Adsorption in einem adiabatischen Adsorber zu untersuchen, wurde analogisch der Adsorptionsprozess bei einer festen Temperatur von 25 °C mit unterschiedlichem Partialdruck des CO_2 simuliert. Dabei wurde der zuvor angepasste Stoffübergangskoeffizient herangezogen.

Die Temperaturprofile der Gas- und der Festphase bei der Adsorption bei unterschiedlichem Partialdruck sind in Abb. 6-10 dargestellt. Wie daraus hervorgeht, gibt es aufgrund des schnellen Wärmetransports keinen großen Unterschied zwischen der Durchschnittstemperatur der Gas- und der Festphase. Die Temperaturspitzen treten zu Beginn des Adsorptionsprozesses

nach 30 bis 40 Sekunden aufgrund der geringen Belastung des festen Adsorbens auf, was auf eine größere treibende Kraft der Adsorption hinweist. Analog zum Temperaturprofil zeigt sich in Abb. 6-11 bei der Adsorptionsrate zu Beginn der Adsorption eine Spitze. Nach Gl. 4-10 kommt es am Anfang der Adsorption zu einer großen Adsorptionsrate und dadurch zu einer großen Menge an Adsorptionswärme. Der Temperaturspitzenwert steigt mit dem Partialdruck, da eine höhere Konzentration zu einer höheren Adsorptionsrate und damit zu mehr Wärmefreisetzung führt.

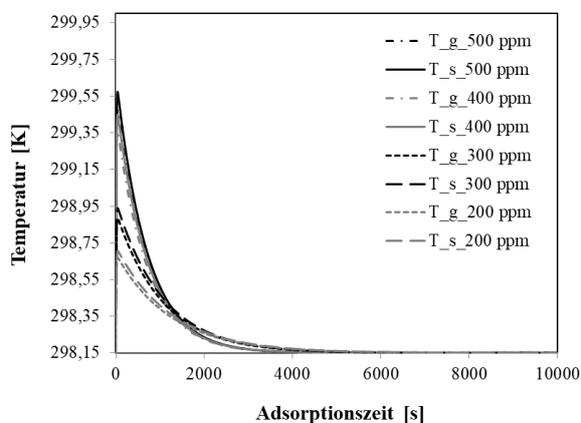


Abb. 6-10: Vergleich der Temperaturprofile von Gas- und Festphase bei der trockenen Adsorption und einer Adsorptionstemperatur von 25 °C unter unterschiedlichem Partialdruck in einem adiabatischen Adsorber

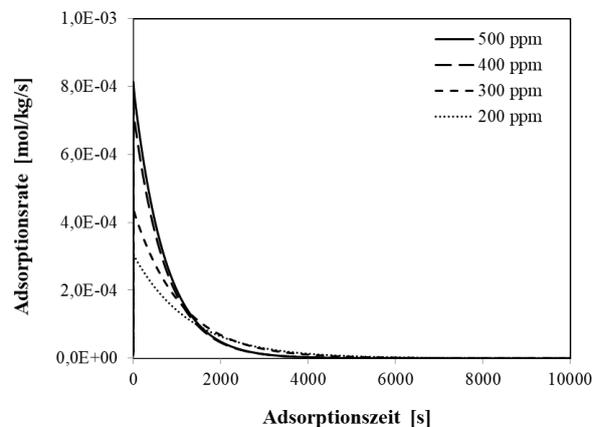


Abb. 6-11: Vergleich der Adsorptionsraten bei der trockenen Adsorption und einer Adsorptionstemperatur von 25 °C unter unterschiedlichem Partialdruck in einem adiabatischen Adsorber

Einfluss der anfänglichen Adsorptionstemperatur auf das Temperaturprofil

Die Temperaturprofile für den trockenen adiabatischen Adsorptionsprozess unter verschiedenen anfänglichen Adsorptionstemperaturbedingungen wurden mit einem festen Partialdruck des CO₂ von 300 ppm simuliert. Wie Abb. 6-12 zeigt, manifestiert sich ein größerer Temperaturanstieg zu Beginn des adiabatischen Adsorptionsprozesses unter einer höheren anfänglichen Adsorptionstemperatur. Das ist hauptsächlich auf einen extrem großen Stoffübergangskoeffizienten zurückzuführen. Doch wird bei einer höheren anfänglichen Adsorptionstemperatur nur eine geringe Menge an CO₂ adsorbiert, da die Adsorption durch das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt ist. Die in Abb. 6-13 dargestellten Adsorptionsraten lassen in der Simulation analog zum Temperaturprofil einen Peak zu Beginn des adiabatischen Adsorptionsprozesses

erkennen; je höherer die Temperatur ist, desto schärfer ist der Peak. Die Adsorptionsrate erreicht bei einer CO₂-Konzentration von 300 ppm und einer Anfangstemperatur von 75 °C einen maximalen Wert von 0,001 mol/kg/s. Dieser Wert ist sogar höher als der für die Adsorption bei einer CO₂-Konzentration von 500 ppm bei 25 °C, wie Abb. 6-11 zeigt.

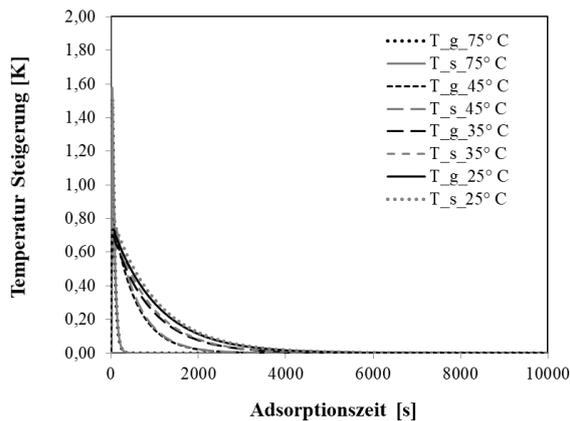


Abb. 6-12: Vergleich der Temperaturprofile von Gas- und Festphase bei der trockenen Adsorption unter unterschiedlicher Adsorptionstemperatur in einem adiabatischen Adsorber

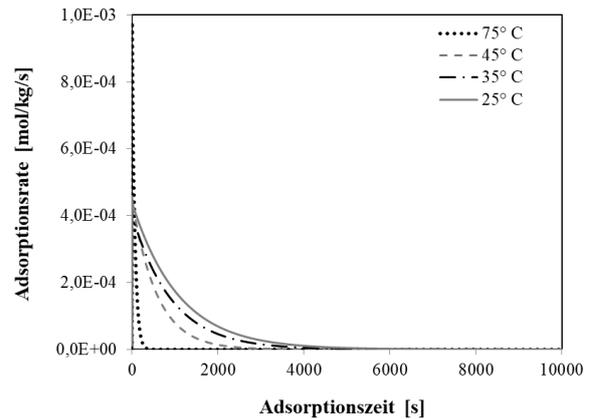


Abb. 6-13: Vergleich der Adsorptionsraten bei der trockenen Adsorption unter unterschiedlicher Adsorptionstemperatur in einem adiabatischen Adsorber

Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Temperaturprofil

Die Temperaturprofile für den nassen adiabatischen Adsorptionsprozess wurden mit einem festen Partialdruck des CO₂ von 400 ppm bei einer anfänglichen Adsorptionstemperatur von 25 °C simuliert. Wie in Abb. 6-14 zu sehen, steigt die Temperatur hier zu Beginn des Adsorptionsprozesses dramatisch auf einen maximalen Wert von 303,6 K an, während bei der trockenen Adsorption eine Spitzentemperatur von 299,5 K erreicht wird. Es lässt sich auch kein großer Unterschied zwischen der Durchschnittstemperatur der Gas- und jener der Festphase beobachten. Der erhöhte Temperatureinstieg ist mit der dazugekommenen Wasseradsorption zu erklären, durch die im Adsorptionsprozess eine erhebliche Wärmemenge freigesetzt wird. In

Abb. 6-15 sind die Adsorptionsbeladungen von CO₂ und H₂O sowie die entsprechenden Adsorptionsraten dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Wasseradsorption den Adsorptionsprozess deutlich dominiert und wesentlich schneller und stärker als die CO₂-Adsorption wirkt. Sowohl die von der Wasseradsorption freigesetzte Wärme als auch das Wassermolekül selbst bedingen eine schnellere Adsorptionsrate und Adsorptionsbeladung bei der CO₂-Adsorption.

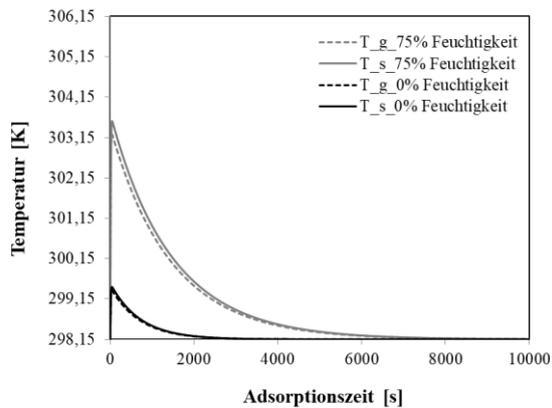


Abb. 6-14: Vergleich der Temperaturprofile von Gas- und Festphase bei der trockenen und der nassen Adsorption bei einer Anfangsadsorptions-temperatur von 25 °C in einem adiabatischen Adsorber

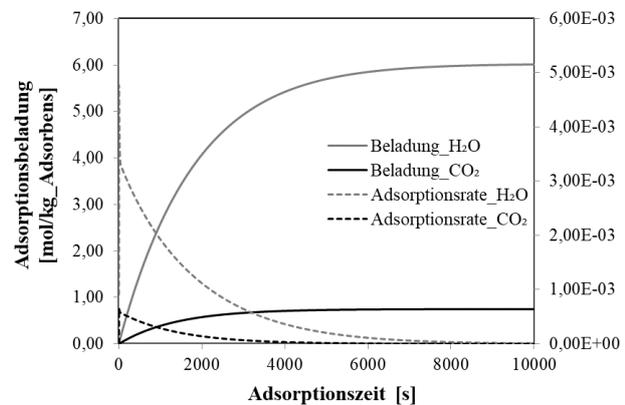


Abb. 6-15: Adsorptionsbeladungen und Adsorptionsraten von Wasser und Kohlendioxid bei der nassen Adsorption mit 75 % rH bei einer Anfangsadsorptions-temperatur von 25 °C in einem adiabatischen Adsorber

6.2 Integrierter Gesamtprozess

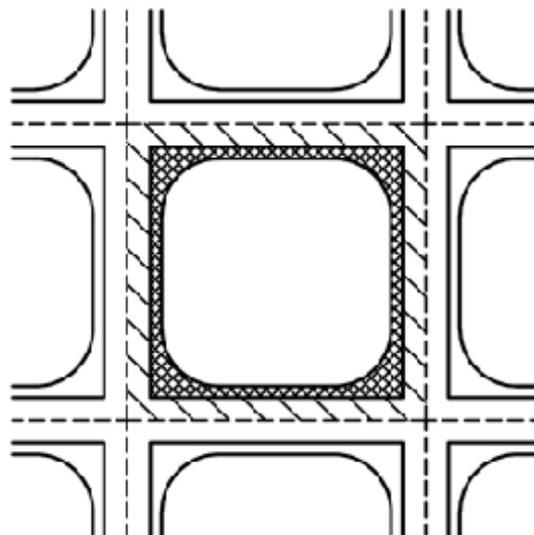
Um die nachteilige Eigenschaft eines intensiven Energiebedarfs bei der Regeneration der Adsorbentien im DAC-Verfahren auszugleichen, wurde ein integrierter Gesamtprozess durch die Koppelung des DAC-Prozesses mit einem wärmeliefernden Methanisierungsprozess konzipiert. Hierbei wird das durch Adsorption an einem festen Aminsorbens von Tetraethylenpentaamin (TEPA) auf dem Trägermaterial Polymethylmethacrylat (PMMA) aus der Luft gewonnene CO_2 als Ausgangsmaterial für die Methanisierung verwendet. Ein extrem großer Luftstrom ist für die Abscheidung von CO_2 aus der Luft angesichts der geringen Konzentration des CO_2 in der Luft von ca. 400 ppm erforderlich. Aufgrund des geringen Druckabfalls entlang des Bettes wird für das Modell ein monolithischer Adsorber mit Wabenstruktur gegenüber dem herkömmlichen Festbett-Adsorber gewählt. Die Regeneration der Adsorbentien wird durch einen Temperaturwechsel realisiert und die erforderliche Desorptionstemperatur und -wärme werden aus der Methanisierungsreaktion anhand eines Rutheniumkatalysators mit einer Beladung von 5 Gew.-% auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geliefert. Als Kompromiss zwischen der Reaktionskinetik und dem Gleichgewicht der Methanisierungsreaktion wird die Methanisierungstemperatur zwischen 230 und 350 °C untersucht. Ein hoher Druck verschiebt das Gleichgewicht auf die Produktseite; entsprechend wird der Methanisierungsüberdruck zwischen 0 und 10 bar untersucht. Bevor das

erzeugte SNG in das Gasnetzwerk eingespeist werden kann, muss eine Dehydratation durch Adsorption mit Zeolith 3A stattfinden.

6.2.1 Modellierung des monolithischen Adsorbers

6.2.1.1 Kinetische Modelle und Annahmen

Im integrierten Gesamtprozess wird das kinetische Modell des monolithischen Adsorbers mit dem Single-Channel-Modell (Abb. 6-16) beschrieben. Unter der Annahme, dass keine radialen Konzentrations- und Geschwindigkeitsgradienten über den Querschnitt des Monoliths gegeben sind, wurde ein Kanal des Monoliths für den gesamten monolithischen Adsorber modelliert. Dabei wurde der radiale Temperaturgradient als sehr gering angenommen, da der keramische monolithische Adsorber ein nahezu adiabates Verhalten aufweist.¹⁹⁰



▨ Monolithischer Träger ▩ Adsorbens-Schicht

Abb. 6-16: Schematische Darstellung des Single-Channel-Modells¹⁹¹

Angenommen wurde auch eine sehr schnelle Kinetik des Adsorptionsschritts. Die Stoff- und die Energiebilanz der festen Phase wurden transient formuliert, wobei die radialen Konzentrations- und Temperaturgradienten vernachlässigt wurden. Die Filmwiderstände für den Stoff- und Energietransport zwischen Gasphase und Feststoff wurde mit der globalen Sherwood- und der Nusselt-Zahl korreliert. Die Definitionen der Kennzahlen finden sich im Anhang B in Tab. B-4. Weitere Annahmen sind:

- ideale Gase
- eindimensionales Dispersionsmodell für Stoff- und Energiebilanz der Gasphase
- runder Kanal für die Gasphase
- die Gasphase pseudostationär
- laminare Strömung
- Linear-Driving-Force-(LDF-)Modell

6.2.1.2 Gleichungen im Adsorber

Die Stoff- und Wärmetransportvorgänge im monolithischen Adsorber zwischen der Gasphase und der Festphase werden durch die folgenden erforderlichen partiellen Differenzialgleichungen beschrieben.

6.2.1.2.1 Massenbilanz

Massenbilanz in der Gasphase

Die Stoffbilanz der Gasphase umfasst die axiale Stoffdispersion, die Konvektion und die Adsorptionsreaktion, wobei die axiale Koordinate enddimensioniert wird.

$$\frac{1}{L^2} D_{\text{disp},i} * A_q * c_{g,\text{ges}} \frac{d^2 y_{\text{CO}_2}}{dZ^2} = \frac{1}{L} \frac{dy_{\text{CO}_2}}{dZ} * \dot{n}_{\text{ges}} + \frac{1}{L} y_{\text{CO}_2} * \frac{d\dot{n}_{\text{ges}}}{dZ} + \frac{1}{L} \frac{1}{dZ} * d\dot{n}_{\text{Ads}} \quad \text{Gl. 6-40}$$

Randbedingungen:

$$y_{\text{CO}_2}|_{z=0} = y_{\text{CO}_2,\text{ein}} \quad \text{Gl. 6-41}$$

$$\left. \frac{dy_{\text{CO}_2}}{dZ} \right|_{z=1} = 0 \quad \text{Gl. 6-42}$$

Massenbilanz im Feststoff – LDF-Modell

In der Stoffbilanz des Adsorbens wird der radiale Konzentrationsgradient in einem LDF-Modell nicht berücksichtigt.

$$\dot{N}_{\text{Pore}} = \frac{D_{\text{ads,eff}}}{S_{\text{Ads}}/2} * c_{g,\text{ges}} * (y_{\text{CO}_2}^* - y_{\text{CO}_2,\text{Ads}}(q)) \quad \text{Gl. 6-43}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\dot{N}_{\text{Ads}} * M_{\text{CO}_2}}{S_{\text{Ads}} * \rho_{\text{Adsorbens}}} \quad \text{Gl. 6-44}$$

Randbedingungen:

$$y_{\text{CO}_2}|_{r=0} = y_{\text{CO}_2}^* \quad \text{Gl. 6-45}$$

$$\left. \frac{\partial y_{\text{CO}_2}}{\partial r} \right|_{r=S_{\text{ads}}} = 0 \quad \text{Gl. 6-46}$$

Stofftransport im Grenzfilm

Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich über die Sherwood-Zahl bestimmen, die mit der Reynolds- und der Schmidt-Zahl für laminare Strömungen korreliert ¹⁹².

$$\beta = \frac{Sh * D_{\text{CO}_2, \text{eff}}}{d_H} \quad \text{Gl. 6-47}$$

$$Sh = 3,66 * \left(1 + 0,095 * \frac{d_H}{L} * Re * Sc\right)^{0,45} \quad \text{Gl. 6-48}$$

Stofftransport in den Poren des Adsorbens

Beim Stofftransport in porösen Feststoffen werden nach Hayes et al. ¹⁹¹ die Knudsen-Diffusion und die molekulare Diffusion berücksichtigt.

Der Porendiffusionskoeffizient kann unter Verwendung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten und des molekularen Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

$$\frac{1}{D_{\text{pore}, \text{CO}_2}} = \frac{1}{D_{m, \text{CO}_2}} + \frac{1}{D_{Kn, \text{CO}_2}} \quad \text{Gl. 6-49}$$

Der effektive Diffusionskoeffizient im Adsorbens kann über den Porendiffusionskoeffizienten gemäß dem Parallel-Pore-Modell berechnet werden.

$$D_{\text{ads}, \text{eff}, \text{CO}_2} = \frac{\varepsilon * D_{\text{pore}, \text{CO}_2}}{\tau} \quad \text{Gl. 6-50}$$

6.2.1.2.2 Energiebilanz

Energiebilanz in der Gasphase

Die Energiebilanz in der Gasphase lässt sich mit der folgenden Gl. 6Abb. 6-161 beschreiben, wobei die axiale Koordinate enddimensioniert wird:

$$\frac{1}{L^2} \frac{\lambda_{disp}}{\rho * c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \frac{1}{L} u \frac{\partial T}{\partial Z} + \frac{4}{D_H} \frac{\alpha}{c_{ges} * c_p} (T_s - T_g) = 0 \quad \text{Gl. 6-51}$$

Randbedingungen:

$$T|_{Z=0} = T_{ein} \quad \text{Gl. 6-52}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial Z} \right|_{Z=1} = 0 \quad \text{Gl. 6-53}$$

Energiebilanz im Feststoff

Die Energiebilanz für die Adsorbens-Schicht und den Trägermonolith ist folgender Gl. 6Abb. 6-164 dargestellt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{L^2} \lambda_{s,av} * \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \dot{n}_{Ads} * |\Delta H_{Ads}| * \frac{1}{A_q * L * dZ} + \alpha (T_g - T_s) * \frac{\pi * d_H}{A_q} \\ = \rho_{s,av} * c_{p,s,av} * \frac{\partial T}{\partial t} \end{aligned} \quad \text{Gl. 6-54}$$

Randbedingungen:

$$Z = 0 \text{ und } Z = 1: \frac{\partial T_s}{\partial Z} = 0 \quad \text{Gl. 6-55}$$

Energietransport im Grenzfilm

Analog zur Massenbilanz wird der Wärmeübergangskoeffizient über die Nusselt-Zahl bestimmt, die mit der Reynolds- und der Prandtl-Zahl für laminare Strömungen in Kanälen korreliert¹⁹².

$$\alpha = \frac{Nu * \lambda_g}{d_H} \quad \text{Gl. 6-56}$$

$$Nu = 3,66 * (1 + 0,095 * \frac{d_H}{L} * Re * Pr)^{0,45} \quad \text{Gl. 6-57}$$

6.2.1.3 Druckverlust

Der Druckverlust wird unter Verwendung der folgenden Gl. 6Abb. 6-16 berechnet, wobei der Reibungsfaktor f sich für laminare Strömungen über Gl. 6Abb. 6-169 ermitteln lässt¹⁹².

$$\frac{1}{L} \frac{dp}{\rho} + \frac{1}{L} v * \frac{dv}{dZ} + 2f \frac{v^2}{D_H} = 0 \quad \text{Gl. 6-58}$$

$$f = \frac{16}{Re_{d_H}} = 16 * \frac{\mu}{u \rho d_H} \quad \text{Gl. 6-59}$$

6.2.2 Triebkraft in den Adsorber

Aus Sicht der ökologischen und ökonomischen Betrachtung ist es nicht sinnvoll, mechanische Energie als Triebkraft einzusetzen. Alternativ könnte die Nutzung des Windes oder der thermischen Restwärme nach der Desorption zum Erzeugen eines Kamineffekts von praktischer Bedeutung sein. Für eine Nutzung des Windes als Triebkraft müssen Ventilatoren vor dem Adsorber montiert werden, um bei Windstille oder schwachem Wind einen kontinuierlichen und ausreichenden Luftstrom für den CO₂-Adsorptionsprozess sicherstellen zu können.

Der Druckverlust ist für das Design des monolithischen Adsorbers von großer Bedeutung. Die zulässigen Werte für den Kanaldurchmesser und die Gasgeschwindigkeiten im monolithischen Adsorber hängen von dem maximalen tolerierten Druckverlust ab. Dieser wird vorliegend anhand der Winddaten von Cuxhaven¹⁹³ in Norddeutschland, wo zwei Drittel der Zeit der Wind als alleinige Triebkraft für den Luftstrom durch den monolithischen Adsorber eingesetzt werden darf, unter vielen Annahmen grob berechnet; er sollte in den monolithischen Kanälen nicht größer als etwa 23 Pa sein.

6.2.3 Modellierung des Methanisierungsreaktors

Zur Modellierung des Methanisierungsreaktors erstellen bereits andere Forschende unterschiedliche kinetische Modelle der Sabatier-Reaktion. Für nickelbasierte Katalysatoren werden kinetische Ansätze der CO₂-Methanisierung sowohl mit der effektiven Kinetik ohne Betrachtung des Einflusses der Gleichgewichtskonstanten^{158,159} als auch mit der intrinsischen Kinetik unter Einbeziehung des Gleichgewichtseinflusses¹⁹⁴ angegeben. Für einen Ruthenium- und Rhodium-basierten Katalysator wird häufig eine effektive Kinetik ohne Berücksichtigung des Reaktionsgleichgewichts angegeben.^{148,195}

6.2.3.1 Modellauswahl und Annahmen

Im integrierten Gesamtprozess wird das kinetische Modell des Methanisierungsreaktors mit dem eindimensionalen, pseudohomogenen Plug-Flow-Modell ohne Dispersion nach Lunde et al.¹⁹⁶ beschrieben, Letzteres wird bereits experimentell in einem 235-cm³-Reaktor validiert und stimmt mit den experimentellen Ergebnissen gut über. In dieser Arbeit wird der gleiche Katalysator wie bei Lunde et al.^{148,153}, jedoch mit 5 Gew.-% Ruthenium auf einem γ -Al₂O₃-Träger im Methanisierungsreaktor verwendet. Deswegen wird diese pseudohomogene-Kinetik nach Lunde et al.¹⁵³ ohne weitere Anpassungen für die Simulation des Methanisierungsreaktors eingesetzt.

Es wird angenommen, dass kein Stoff- und Wärmetransport im Inneren der Ruthenium-basierten Katalysatorpellets im Modell zu betrachten ist. Die Gültigkeit dieser Annahme wird von Lunde et al. bestätigt, insofern ihnen zufolge die Methanisierungsreaktion nur in einer Schicht von 0,1 mm an der verwendeten Katalysator-Pellet-Oberfläche stattfindet¹⁴⁸. Dies zeigen auch Rasterelektronenmikroskopie-(REM-)Bilder des Katalysators aus den experimentellen Versuchen dieser Arbeit. Die Annahme, dass dispersive Effekte auf den Stoff- und Energietransport vernachlässigt werden können, wird mit Formeln aus der Fachliteratur überprüft. Darüber hinaus bestehen folgende Annahmen:

- adiabater Rohrbündelreaktor
- rekuperative Kühlung
- ideale Gase
- keine Nebenreaktion

6.2.3.2 Gleichungen des Methanisierungsreaktormodells

6.2.3.2.1 Stoffbilanz

Mithilfe der Reaktionsrate von Lunde¹⁹⁶ wird die CO₂-Bilanz entlang der axialen Koordinate mit Gl. 6-60 beschrieben.

$$\frac{1}{A_q} * \frac{\partial \dot{n}_{CO_2}}{\partial z} = \frac{k_R}{R * T} * \exp\left(\frac{E_A}{R * T}\right) * (p_{CO_2}^n * p_{H_2}^{4n} - \frac{p_{CH_4}^n * p_{H_2O}^{2n}}{K_{eq}(T)}) \quad \text{Gl. 6-60}$$

Randbedingung:

$$\dot{n}_{CO_2}|_{z=0} = \dot{n}_{CO_2, \text{ein}} \quad \text{Gl. 6-61}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{eq} der Sabatier-Reaktion beschreibt die Temperaturabhängigkeit und wird durch eine Korrelation von Lunde¹⁹⁶ in Gl. 6-62 beschrieben.

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\left(\frac{1}{1,987}\right) * \left(\frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 * \ln(T) + 0,00557 * T\right) + 33,165\right) \quad \text{Gl. 6-62}$$

Die Stoffmenge der übrigen Komponenten im Methanisierungsreaktor (CH₄, H₂O, H₂) wird durch die stöchiometrische Kopplung an den CO₂-Umsatz mit Gl. 6-63 berechnet.

$$\dot{n}_j = \dot{n}_{j,0} + \nu_j * X * \dot{n}_{CO_2,0} \quad \text{Gl. 6-63}$$

Der CO₂-Umsatz ergibt sich aus Gl. 6Abb. 6-1664.

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2,0}} \quad \text{Gl. 6-64}$$

6.2.3.2.2 Energiebilanz

In der Energiebilanz des Fluids entlang der axialen Reaktorkoordinate wird der Einfluss der effektiven Wärmeleitung, der Wärmeleitung im Festbettreaktor, der Reaktionswärme und der Wärmeübertragung durch die Reaktorwand berücksichtigt.

$$\left[A_q * \Delta z * \lambda_{a,eff} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] - \dot{n}_{ges} * c_{p,g} * \Delta z * \frac{\partial T}{\partial z} + \Delta X_{CO_2} * \dot{n}_{CO_2,0} * (-\Delta H_R) - \frac{T - T_U}{R_{th,ges}} = 0 \quad \text{Gl. 6-65}$$

Randbedingung:

$$T|_{z=0} = T_{ein} \quad \text{Gl. 6-66}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad \text{Gl. 6-67}$$

Wärmeübertragung durch die Reaktorwand

Der durch die Reaktorwand übertragene Wärmestrom ist mit der Temperatur im Reaktor und in der Umgebung sowie dem thermischen Gesamtwiderstand gemäß Gl. 6-68 korreliert. Der thermische Gesamtwiderstand im Modell des adiabaten Betriebsmodus mit rekuperativer Kühlung umfasst den konvektiven Widerstand zwischen Reaktorinhalt und Reaktorwand, den Wärmeleitwiderstand durch die Reaktorwand und den konvektiven Widerstand der Wärmeübertragung an das Kühlmedium. Die Berechnung des thermischen Widerstands erfolgt nach dem VDI-Wärmeatlas ¹⁶⁴:

$$\dot{Q} = \frac{T - T_U}{R_{th,ges}} \quad \text{Gl. 6-68}$$

$$R_{th,ges} = \sum R_{th,i} = R_{th,\alpha,innen} + R_{th,\lambda,Reaktorwand} + R_{th,\alpha,Kühlmedium} \quad \text{Gl. 6-69}$$

Der Wärmeleitwiderstand der Reaktorwand wird nach dem VDI-Wärmeatlas für den Wärmefluss durch eine Zylinderschale ¹⁶⁴ berechnet:

$$R_{th,\lambda,Reaktorwand} = R_{th,\lambda,Zylinder} = \frac{1}{2 * \pi * \lambda_{Material} * L} \ln\left(\frac{r_{außen}}{r_{innen}}\right) \quad \text{Gl. 6-70}$$

Die konvektiven Widerstände zwischen Reaktorinhalt und Reaktorwand werden gemäß dem Wärmeatlas ¹⁶⁴ mit Gl. 6-70 bestimmt:

$$R_{th,\alpha} = \frac{1}{\pi * d * dz * \alpha} \quad \text{Gl. 6-71}$$

Nach Branan ¹⁹⁷ wird der thermische Widerstand des konvektiven Übergangs von der Reaktorwand zum Kühlmedium mit $6,6 * 10^{-4} m^2 K/W$ angenommen.

Wärmeleitung im Festbettreaktor

Die Wärmeleitung im Festbettreaktor bezieht die effektive radiale und axiale Wärmeleitung im Reaktor ein. Diese setzen sich aus der Wärmeleitung im Gas und im Feststoff zusammen und ergeben sich nach Gl. 6-72 und Gl. 6-73 wie folgt ¹⁹¹:

$$\lambda_{r,eff} \cong \lambda_{r,s} + \lambda_{r,f} \quad \text{Gl. 6-72}$$

$$\lambda_{a,eff} \cong \lambda_{a,s} + \lambda_{a,f} \quad \text{Gl. 6-73}$$

Die axiale und die radiale Wärmeleitung über die feste Phase werden aufgrund der Pelletform des Katalysators als identisch angenommen. Berechnet werden sie über die Wärmeleitfähigkeit von Gas und Feststoff sowie den Faktor B nach Gl. 6-74. Faktor B ergibt sich mit Gl. 6-75 aus der Porosität der Festbettschüttung.

$$\lambda_{r,s} = \lambda_{a,s} = \frac{2 * \lambda_g (1-\varepsilon)^{0,5}}{\left(1 - \left(\lambda_g * \frac{B}{\lambda_p}\right)\right)^2} * \ln\left(\frac{\lambda_p}{B * \lambda_f}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{\left(1 - \left(\frac{\lambda_g B}{\lambda_p}\right)\right)} \quad \text{Gl. 6-74}$$

$$B = 1,25 * \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{10/9} \quad \text{Gl. 6-75}$$

Die axiale und die radiale Wärmeleitung über die Gasphase werden nach der Korrelation mit der Péclet-Zahl bezogen auf den Energietransport in axialer und radialer Richtung wie folgt bestimmt ¹⁹¹:

$$\lambda_{a,g} = \frac{G * c_{p,g} * d_P}{Pe_{Heat,a,g}} \quad \text{Gl. 6-76}$$

$$\lambda_{r,g} = \frac{G * c_{p,g} * d_P}{Pe_{Heat,r,g}} \quad \text{Gl. 6-77}$$

Druckverlust

Der Druckverlust wird unter Verwendung der folgenden in Gl. 6-78 dargestellten Korrelation nach Ergun berechnet, wobei der Reibungsfaktor f sich über Gl. 6-79 ermitteln lässt¹⁹⁸.

$$-\frac{\partial p}{\partial z} = f * \rho_g * u_{LR}^2 * /d_P \quad \text{Gl. 6-78}$$

$$f = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} * [a + \frac{b * (1 - \varepsilon)}{Re}] \quad \text{Gl. 6-79}$$

Die Porosität ε der Festbetschüttung resultiert aus Gl. 6-80.

$$\varepsilon = 0,38 + 0,073 * [1 + \frac{(\frac{d_{Reaktor}}{d_P} - 2)^2}{(\frac{d_{Reaktor}}{d_P})^2}] \quad \text{Gl. 6-80}$$

6.2.4 Prozessvarianten

6.2.4.1 CO₂-Desorption durch Methan-Rückführung

Die erste Variante besteht in der Verwendung des Teilstroms aus dem Methanisierungsreaktor und des zugeführten Feed-Gases des Wasserstoffs als Strippgas für die Desorption von CO₂ aus dem monolithischen Reaktor. Es wird verdünnt, um das gewünschte leicht überstöchiometrische Verhältnis von CO₂ zu H₂ zu erhalten, und als Reaktionsgas vorbereitet. Der rückführende Teilstrom des Produktgases dient zum einen als Wärmequelle für die Desorptionswärme, zum anderen verdünnt er das Feed-Gas aus CO₂ und H₂. Dabei kann die Zusammensetzung der Gas-komponenten im Produktgas nach der Methanisierungsreaktion kontrolliert werden, um die Gasnetzspezifikation, besonders die Einschränkung für Wasserstoff auf weniger als 5 % , für die Einspeisung zu erfüllen. Darüber hinaus verhindert die Verdünnung des Feed-Gases mit dem Teilstrom des Produktgases, dass sich im Methanisierungsreaktor ein Hot-Spot bildet.

Nach der Desorption mit dem Produktgas erreicht der Reaktorfeed eine CO_2 -Konzentration von etwa 2,5 %. Nach der Methanisierung des CO_2 wird das Produktgas auf etwa 200 °C abgekühlt und in den Adsorptionstrockner eingeführt, um das bei der Sabatier-Reaktion entstehende Wasser aus dem Produktgas bis auf weniger als 40 mg Wasser pro kg Erdgas¹⁶¹ abzutrennen. Danach wird ein Teilstrom des Produktgases zur Desorption des CO_2 aus der DAC-Anlage im Kreis gefahren und der Rest in das Erdgasnetz eingespeist. Bei dieser Variante muss nach der Desorption mit dem Kreislaufgas extra ein Methan-Reinigungsschritt eingebaut werden, damit während des Prozesses kein Methan in die Luft entweicht. Das vereinfachte Blockdiagramm der ersten Variante des Gesamtprozesses ist in Abb. 6-17 dargestellt.

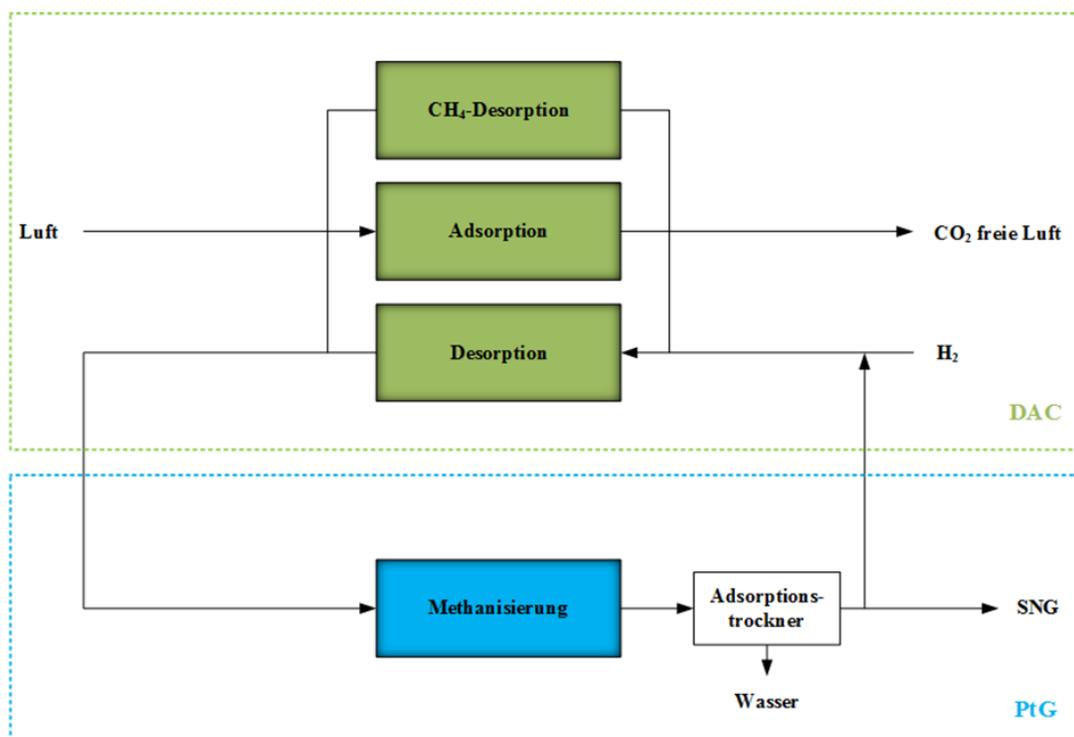


Abb. 6-17: Blockdiagramm der ersten Variante des Gesamtprozesses – Desorption durch Methan-Rückführung

6.2.4.2 CO_2 -Desorption durch Wasserdampf

In der zweiten Variante erfolgt die Desorption des CO_2 aus dem monolithischen Reaktor mit dem Wasserdampf statt dem zurückgeführten Produktgas. Durch den Wasserdampf lässt sich das Risiko einer Methan-Emission in die Atmosphäre vermeiden. Das erspart die zusätzlichen Methanreinigungsschritte. Des Weiteren entfällt die Explosionsgefahr, die bei der Mischung von Erdgas und Wasserstoff entstehen könnte. Der Wasserdampf muss vor der Methanisierung

durch einen Adsorptionstrockner oder einen Entgaser abgetrennt werden, um den Volumenstrom im Reaktor zu verringern. Seine Abscheidung vor dem Methanisierungsreaktor begünstigt ferner die Sabatier-Reaktion auf Produktseite.

Der Wasserdampf kann durch einen Dampferzeuger mit einer Wärmeintegration intern im Prozess bereitgestellt und das Wasser nach der Abtrennung vom Entgaser recycelt werden. Alternativ kann der Wasserdampf kommerziell bezogen werden, jedoch fallen dann zusätzliche Entsorgungskosten für das abzutrennende Wasser an und es geht eine gewisse Flexibilität bei der Standortwahl verloren. Das vereinfachte Blockdiagramm der zweiten Variante des Gesamtprozesses ist in Abb. 6-18 dargestellt.

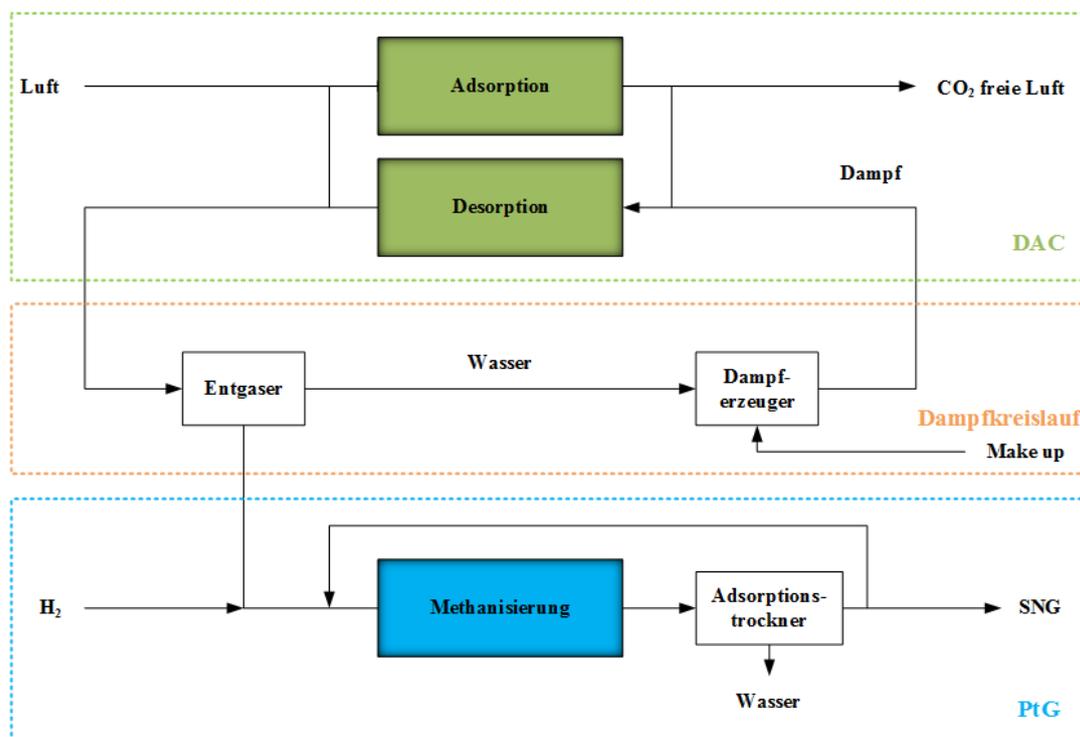


Abb. 6-18: Blockdiagramm der zweiten Variante des Gesamtprozesses – Desorption durch Wasserdampf

6.2.5 Weiter Optionen

6.2.5.1 Wasserabscheidung

Im Erdgasnetz ist es möglich, dass sich bei hohen Pipelinedrücken ein Gashydrat bildet. Daher muss der Wasseranteil möglichst gering gehalten werden. Die Erdgasnetzspezifikationen schränken den Wasseranteil am Einspeisungsgas auf 40 mg Wasser pro kg Erdgas ein. Das

impliziert, dass eine Wasserabscheidungseinheit erforderlich ist, bevor das Produktgas des Methanisierungsreaktors in das Erdgasnetz eingespeist wird, um das bei der Sabatier-Reaktion entstandene Wasser abzutrennen.¹⁶¹ Die Kopplung von DAC-Anlage und CO₂-Methanisierungsreaktor stellt jedoch besondere Anforderungen an die Wasserabtrennung hinsichtlich der Selektivität, da vermieden werden muss, dass reagierter Wasserstoff sowie CO₂ und Methan im Gasstrom verbleiben.

Flash ist die herkömmliche Methode der Wasserabscheidung bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck. Allerdings verbleiben hier bei moderaten Bedingungen noch etwa 2 Vol.-% Wasser im Gas. Aufgrund des hohen Energiebedarfs bei einer weitergehenden Abtrennung des Wassers wird diese Methode in der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt. Vielmehr wird der Molekularsieb Zeolith 3A wegen seiner hohen Selektivität im Hinblick auf Wasser und seiner Einsatzfähigkeit bei hohen Temperaturen im Vergleich zu Silica-Gel als geeignetes Trocknungsmittel für die Wasserabscheidung eingesetzt.^{199,200} Der starker Trenneffekt von Zeolith 3A ergibt sich aus der Kontrolle der Molekülgröße und der Polarität. Im Produktgas ist nach der Methanisierung die Molekülgröße von Methan und Kohlendioxid größer als die von Wasser, sodass beide Moleküle nicht in Zeolith 3A diffundieren können. Zwar kann das kleine Molekül des Wasserstoffs in die Poren des Molekularsiebs gelangen, es wird aber wegen seiner unpolaren Eigenschaft nicht oder viel schwächer an das Sieb gebunden.¹⁸⁶ Zeolith 3A wird von Farag et al.²⁰¹ als Trockenmittel zur Trocknung von Erdgas verwendet.

Tab. 6-1: Eigenschaften der Komponenten des Produktgases der Sabatier-Reaktion¹⁸⁶

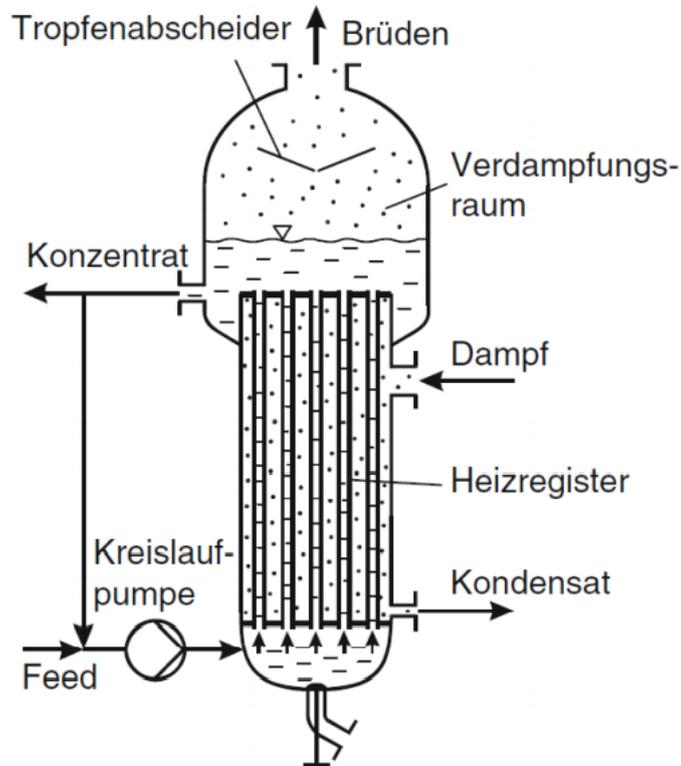
Komponente	Kritischer Durchmesser [Å]	Polarität
CH ₄	4	nein
H ₂ O	2,6	ja
CO ₂	2,8	leicht polarisierbar
H ₂	2,4	nein

Um einen kontinuierlichen Ablauf zu gewährleisten, werden drei mit runden Zeolith-3A-Partikeln von 2 mm Durchmesser befüllte Festbett-Adsorber (im Adsorptions- und Desorptionsmodus sowie als Reserve) als Adsorptionstrockner zur Wasserabscheidung hinter der Methanisierungsreaktion entworfen. Sie sind nach der Short-Cut-Methode von Bathen et al.¹²⁵ modelliert.

Die Adsorption wird bei 200 °C und die Desorption bei 300 °C mit einem Teilstrom des heißen Produktgases aus dem Methanisierungsreaktor durchgeführt. Anschließend wird das Wasser aus Kreislaufgas in einem Flash auskondensiert.

6.2.5.2 Kondensator und Dampferzeuger

Die Kondensatoren und Verdampfer sind eine Art Wärmeüberträger, in denen ein Phasenübergang stattfindet. Häufig werden dafür Rohrbündelwärmeüberträger verwendet. Bei Kondensatoren ist der Wärmeübergang an durchströmten Rohren besser als in denselben; entsprechend lässt man das zu kondensierende Medium im Mantelbereich strömen. Ein Rohrbündelverdampfer mit Zwangsumlauf besteht aus einem Rohrbündel, einem darüber senkrecht angeordneten Verdampfungsraum und einer Kreislaufpumpe. Die Verdampfung findet im Verdampfungsraum statt. Eine schematische Darstellung eines Rohrbündelverdampfers mit Zwangsumlauf findet sich in Abb. 6–19. Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α wurde bereits in Kap. 4.3.2 vorgestellt.

Abb. 6-19: Schematische Darstellung eines Rohrbündelverdampfers mit Zwangsumlauf²⁰²

6.2.5.3 Kompressor

Die Berechnungen im Kompressor-Modell erfolgen nach Branan¹²⁵. Die wichtigen Gleichungen sind dabei die folgenden:

Isentrope Ausgangstemperatur des Gasgemisches:

$$\frac{T_{ein}}{T_{aus,isentrop}} = \left(\frac{p_{ein}}{p_{aus}}\right)^{\kappa-1/\kappa} \quad \text{Gl. 6-81}$$

Erforderliche Leistung des Kompressors:

$$P_{real} = \dot{n}_{g,ges} * (h_{aus,real} - h_{ein}) \quad \text{Gl. 6-82}$$

6.2.5.4 Wärmetauscher-Modell

Die zu- oder abzuführende Wärmeleistung für die gegebenen Temperaturdifferenzen und Gasströme wird im Wärmetauscher-Modell mittels Aspen Properties berechnet.

6.2.6 Simulationsergebnisse

Als Simulationstool für die gesamten Prozesssimulationen dient der Aspen Custom Modeler V7.2 (ACM) von Aspen Technologies, Inc. Die Prozesse werden stationär modelliert, wobei „Uniquac with ideal gas and Henry’s law“ als die thermodynamische Berechnungsmethode eingesetzt wird. Der gesamte Prozess wird generell in zwei Varianten – CO₂-Desorption durch Methan-Rückführung und CO₂-Desorption durch Wasserdampf – simuliert.

6.2.6.1 CO₂-Desorption durch Methan-Rückführung

Durch die Rückführung des synthetischen Methans in den Desorptionsvorgang ist es möglich, die Abwärme des Methanisierungsprozesses direkt für die endotherme Desorption des CO₂ zu nutzen. Das produzierte SNG wird mit Wasserstoff gemischt und als Stripppgas für die Desorption eingesetzt. Dabei ist eine Emission von Methan in die Luft strikt zu vermeiden. Aus diesem Grund muss ein zusätzlicher Reinigungsprozess für den Adsorber nach der Desorption vorgesehen werden.

6.2.6.1.1 Methanisierung ohne Produktrückführung

Der Gesamtprozess wird zunächst unter der Bedingung analysiert, dass keine Produktrückführung stattfindet und ein absoluter Druck von 1,3 bar im Methanisierungsreaktor gegeben ist. Hier wird zuerst ausschließlich der Methanisierungsprozess betrachtet. Die Erfüllung der Erdgasspezifikationen für die Einspeisung in das Erdgasnetz gilt als Hauptkriterium, um den Prozess beurteilen zu können. Die Temperaturen werden von 250 bis 350 °C mit einem Intervall von 20 °C variiert. Ebenso wird das Verhältnis zwischen H₂ und CO₂ im Eingang des Reaktors mit 4 : 1, 4,2 : 1, 4,4 : 1 und 4,6 : 1 überschüssig variiert. Der Umsatz an CO₂, die Zusammensetzung des SNG aus dem Methanisierungsreaktor und die benötigte Katalysatormenge werden ermittelt. Dabei können die Erdgasspezifikationen mit maximal 5 mol % von H₂ nicht bei jeder Kombination eingehalten werden, sodass diese Prozessvariante ohne Methan-Rückführung verworfen wird.

6.2.6.1.2 Methanisierung mit Produktrückführung

Durch eine gewisse Rückführungsrate des Produktgases nach dem Abtrockner könnte der Volumenanteil des CO₂ am Eingang des Methanisierungsreaktors erhöht werden. Dadurch ließen

sich der Umsatz und die Zusammensetzung des Produktgases am Ausgang des Methanisierungsreaktors verbessern und steuern. Weiterhin müssen der Methanisierungsreaktor sowie die Reaktionsparameter optimiert werden.

6.2.6.1.2.1 Reaktoroptimierung

Zuerst wird die Reaktorlänge von 2 m auf 4 m erhöht, da die Verweilzeit einen direkten Einfluss auf den Umsatz hat. Je länger die Verweilzeit ist, desto vollständiger reagieren die Reaktanden, wodurch der Umsatz erhöht wird. Die Temperaturen werden von 250 bis 350 °C und das Verhältnis H_2/CO_2 am Eingang des Reaktors von 4 : 1 bis 4,6 : 1 variiert. Die Ergebnisse zu den zwei Reaktorlängen bei einem Molenanteil des CO_2 von 3 % und mit einem H_2/CO_2 -Verhältnis von 4,6 : 1 am Eingang des Reaktors sind in Abb. 6-20 dargestellt. Sie illustrieren beispielhaft den Einfluss der Reaktorlänge auf die Methanisierung und den entsprechenden Umsatz.

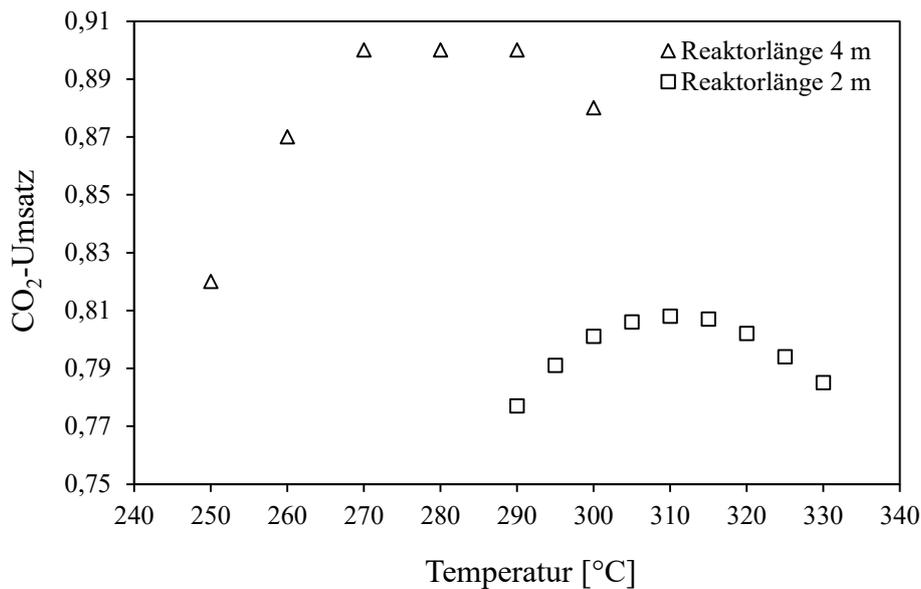


Abb. 6-20: Einfluss der Reaktorlänge auf den Umsatz

In beiden Reaktoren zeigt sich das typische Umsatz-Temperatur-Verhältnis für eine exotherme Reaktion, wie sie in Kap. 4 bereits erwähnt wurde. Allerdings liegt der maximale Umsatz in beiden Reaktoren in einem unterschiedlichen Temperaturbereich. Mit der längeren Verweilzeit besteht das thermodynamische Gleichgewicht bei einer Temperatur von 280 °C, ca. 30 °C weniger als im 2 m langen Reaktor. Zudem erhöht sich der Umsatz durch die Verlängerung um 11,4 %. Das heißt, die Methanisierungsreaktion ist im Reaktor mit der Reaktorlänge von 2 m noch stark kinetisch gehemmt.

Um den Methanisierungsreaktor weiter zu optimieren, wird der absolute Druck für die Sabatier-Reaktion im 4-m-Reaktor von 1,3 bar auf 10 bar erhöht. Gemäß dem Prinzip von Le Châtelier wird dadurch die Reaktion auf Produktseite begünstigt. Die Analyse erfolgt analog zur Optimierung der Reaktorlänge mit denselben Prozessparametern. Die Ergebnisse zu den beiden absoluten Drücken von 1,3 bar und 10 bar bei einem Volumenanteil des CO₂ von 3 % und mit einem Verhältnis H₂/CO₂ von 4,6 : 1 am Eingang des Reaktors werden in Abb. 6-21 dargestellt und als ein Beispiel für den Einfluss des absoluten Drucks im Methanisierungsreaktor auf den Umsatz illustriert.

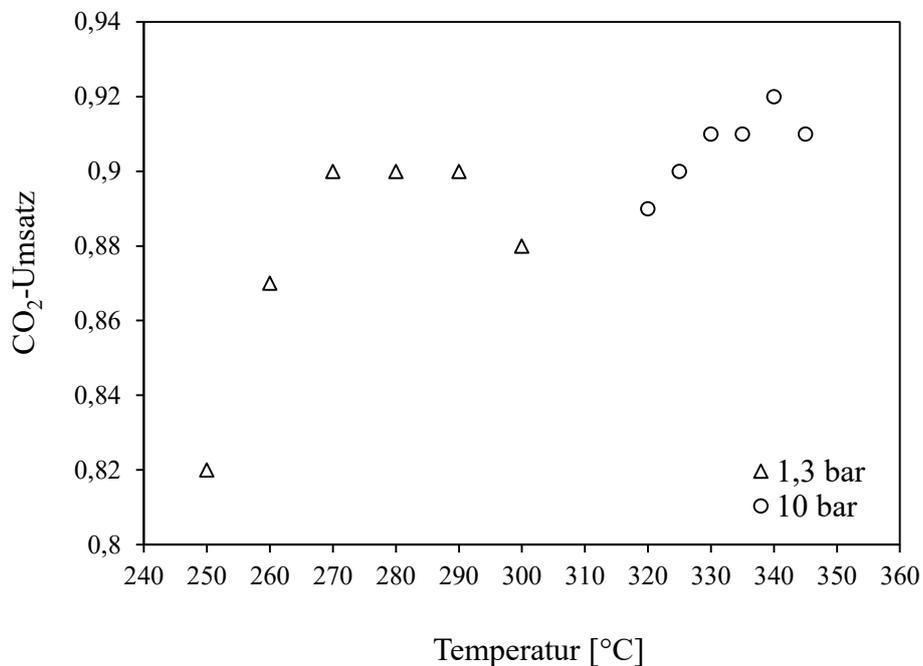


Abb. 6-21: Einfluss des absoluten Drucks im Methanisierungsreaktor auf den Umsatz

Wie zuvor schon wird der optimale Temperaturbereich für den maximalen Umsatz durch die Erhöhung des absoluten Drucks verschoben. Der maximale Umsatz an CO₂ ergibt sich bei einem absoluten Druck von 10 bar bei ca. 340 °C, im Falle von 1,3 bar bei 280 °C. Durch die Erhöhung des absoluten Drucks wird der Umsatz an CO₂ nur um 2,2 % gesteigert. Das heißt, dass der erhöhte absolute Druck wenig Einfluss auf den Umsatz des CO₂ im 4 m langen Methanisierungsreaktor hat. Allerdings hat er starke Auswirkungen auf den Katalysatorverbrauch. Die durch die Simulation ermittelte Katalysatormenge ist in Tab. 6-2 angegeben.

Tab. 6-2: Katalysatorverbrauch bei der Methanisierung im Reaktor mit 4 m Länge

Temperatur [°C]	absoluter Druck [bar]	Katalysatormenge [kg]
300 °C	1,3	5228,7
	10	675,2
310 °C	1,3	5320
	10	687
320 °C	1,3	5411,2
	10	698,7
330 °C	1,3	5502,4
	10	710,5
340 °C	1,3	5593,6
	10	722,3
350 °C	1,3	5684,9
	10	734,1

Der Katalysatorverbrauch wird durch die Erhöhung des absoluten Drucks von 1,3 auf 10 bar um 87 % reduziert. Das liegt daran, dass die Reaktion im Reaktor durch den erhöhten Druck beschleunigt wird und dies wiederum zu einer Reduzierung des Katalysatorverbrauchs führt. Aus Gründen der Kostenersparnis wird daher der absolute Druck im Prozess auf 10 bar erhöht.

6.2.6.1.2.2 Optimierte Prozessparameter

Bei der Festlegung der Reaktionstemperatur im Methanisierungsreaktor gilt einerseits die Erfüllung der Erdgasspezifikationen als eines der Hauptkriterien. Andererseits wird die Ausnutzung der Prozesswärme der Methanisierung umso effizienter, je höher die Reaktionstemperatur im Methanisierungsreaktor ist. Die maximale Konzentration an CO₂ am Eintritt des Methanisierungsreaktors wird durch mehrere Simulationen ermittelt. Durch die Produktrückführung mit einem Rückführungsverhältnis von 17,76 wird eine maximale Eingangskonzentration des CO₂ von 4,5 % erreicht. Der gesamte Molenstrom am Eintritt des Methanisierungsreaktors liegt im

stationären Betrieb bei 34,27 mol/s. Als optimale Reaktorbedingungen für die Methanisierung werden eine Reaktortemperatur von 350 °C, ein absoluter Druck von 10 bar und ein H₂/CO₂-Verhältnis von 4,6 : 1 festgelegt. Unter diesen Reaktionsbedingungen lässt sich eine erforderliche Katalysatormenge des 5-Gew.-%-Ruthenium/Al₂O₃-Katalysators von 397 kg ermittelt. Der Molenstrom des CO₂ für die Adsorption wird anhand der Kohlenstoffbilanz berechnet und beträgt 1,45 mol/s. Analog ergibt sich der Stoffmengenstrom von H₂ mit 5,84 mol/s durch die Wasserstoffbilanz. Ein vereinfachtes Fließbild der optimierten Methanisierung mit Angabe der Prozessparameter ist in Abb. 6-22 dargestellt.

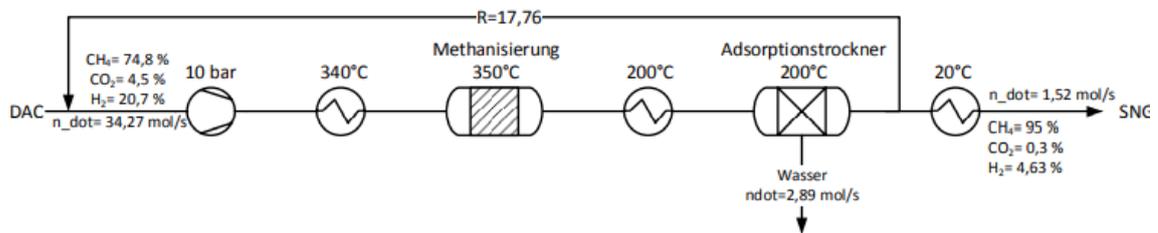


Abb. 6-22: Fließbild der optimierten Methanisierung

6.2.6.2 CO₂-Desorption durch Wasserdampf

Die CO₂-Desorption durch die Methan-Rückführung erlaubt es, Synergieeffekte effizient auszunutzen. Sie birgt aber auch gewisse Risiken einer Emission des Methans in die Atmosphäre und erfordert daher einen gesonderten Reinigungsprozess nach der CO₂-Desorption. Alternativ bietet die CO₂-Desorption durch Wasserdampf die Möglichkeit, diese Risiken zu vermeiden. Die Desorptionstemperatur mit Wasserdampf muss zwischen minimal 100 °C und maximal 150 °C begrenzt werden, weil über 150 °C die Adsorbentien thermisch instabil werden und unter 100 °C der Wasserdampf auskondensiert. Die Temperatur am Ausgang des Desorbers wird auf 105 °C festgelegt. Für den Teil des DAC werden für beide Desorptionsvarianten – Desorption durch Methan-Rückführung und Desorption durch Wasserdampf – gleiche Voraussetzungen und Parameter angenommen. Es wird von einer CO₂-Konzentration in der Luft von 400 ppm ausgegangen, die sich durch die Adsorption auf 100 ppm reduziert, sowie von einem Desorptionswirkungsgrad des ausgelegten Desorbers von 90 %. Die Gasgeschwindigkeit im Adsorber beträgt 6 m/s; sie wird hauptsächlich durch den Wind aufrechterhalten und bei Bedarf durch zusätzliche Gebläse unterstützt. Der Wasserstoff wird zusammen mit Wasserdampf in

den Desorptionsprozess eingeleitet, weil einerseits der Wasserstoff dadurch vorgeheizt wird und andererseits dies zu einer Reduzierung des Wasserdampfbedarfs führt. In Abb. 6-23 ist ein vereinfachtes Fließbild für die Desorption mit Wasserdampf mit Angaben anhand wichtiger Parameter zu sehen.

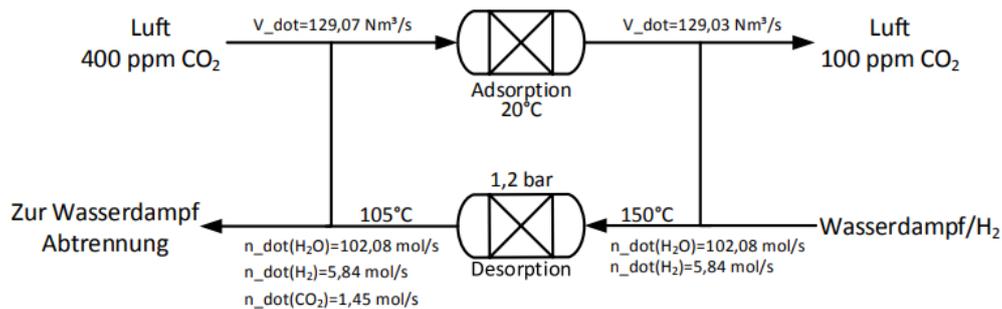


Abb. 6-23: Fließbild der CO₂-Desorption mit Wasserdampf

6.2.6.2.1 Abtrennung des Wasserdampfes durch einen Entgaser

Nach dem Desorptionsprozess muss das Wasser vom Prozessgas abgetrennt werden. Aufgrund des großen Bedarfs an Wasserdampf ist die Abtrennung des Wassers durch einen Adsorptionstrockner mit Zeolith 3A nicht mehr geeignet, da dies zu einem erhöhten Bedarf an Adsorbens führen würde. Alternativ kann das Wasser durch einen Kondensator und einen Entgaser effektiv dem Prozessgas entzogen werden.

Aus dem Desorber wird das Gemisch aus Wasserdampf, CO₂ und H₂ zunächst in den Kondensator eingeführt, wo ein Großteil auskondensiert. Danach wird der Rest des Gasgemischs in den Entgaser geleitet. Der Entgaser wird mit einem Druck von 1,2 bar und der zugehörigen Siedetemperatur von Wasser betrieben. Es wird angenommen, dass CO₂ und H₂ vollständig im Entgaser vom Wasser abgetrennt werden. Die Dampfmenge und die Geometrie des Entgasers werden nach der variierten Desorptionszeit t_{Des} simuliert. Der für die Desorption erforderliche Wärmestrom lässt sich entsprechend ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tab. 6-3 aufgelistet.

Tab. 6-3: Parameteranalyse der Wasserdampfabtrennung durch einen Entgaser

t_{Des} [h]	\dot{Q}_{Des} [kW]	$\dot{n}_{\text{Dampf}+\text{H}_2}$ [mol/s]	d_{Ent} [m]	V_{Ent} [m ³]
0,5	490	317	1,54	0,93
1	274	178	1,15	0,52
1,5	202	131	0,98	0,38
2	166	108	0,88	0,31

Die Desorptionszeit t_{Des} hat einen starken Einfluss auf die Dampfmenge. Wird sie von 0,5 Stunden auf 2 Stunden verlängert, reduziert sich der Bedarf an Molenstrom von Wasserdampf und Wasserstoff um ca. 66 % von 317 mol/s auf 108 mol/s. Dadurch verringert sich das benötigte Volumen des Entgasers proportional. Es wird festgelegt, dass die in den Entgaser eingeleitete Gasmenge an CO₂ und H₂ konstant bleibt. Das aus dem Entgaser abgetrennte Wasser wird anschließend in einem Verdampfer bei 150 °C verdampft. Der erneut erzeugte Wasserdampf wird mit dem H₂ gemischt und dem nächsten Desorptionsvorgang zugeführt. Dadurch bildet sich ein interner Dampfkreislauf, der in Abb.6-24 anhand eines Fließbildes mit Angabe der Parameter dargestellt ist.

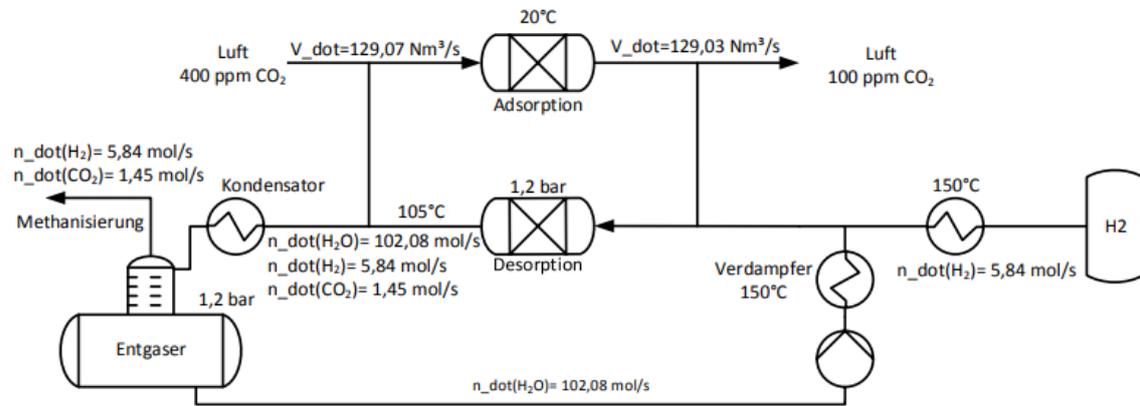


Abb. 6-24: Fließbild des internen Dampfkreislaufs für $t_{\text{Des}} = 2 \text{ h}$

Die Desorption durch Wasserdampf wird der Desorption durch Rückführung des Methanproduktgases vorgezogen, da hier nicht das Risiko einer Freisetzung von Methan in der Atmosphäre besteht. Daher werden die energetischen und wirtschaftlichen Analysen im folgenden Kapitel nur für die Variante der Desorption durch Wasserdampf durchgeführt.

7 Analyse des Gesamtprozesses

DAC und PtG sind beides Prozesse, die technisch machbar sind und die Umwelt schonen. Um ihre energetische Effizienz zu erhöhen und sie wirtschaftlich zu machen, werden sie energetisch integriert. Dies erfolgt in diesem Kapitel auf der Basis der in Kap. 6.2.4 entworfenen Gesamtprozesse anhand einer Pinch-Analyse.

7.1 Pinch-Analyse

Die Pinch-Analyse ist eine wichtige Methode der energetischen Prozessintegration. Das Anlagendesign kann anhand der Pinch-Methode im Rahmen der minimalen jährlichen Gesamtkosten optimiert werden. Zudem wird es dadurch ermöglicht, den Energieeinsatz zu minimieren und die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen.²⁰³

Zur prozessinternen Energieintegration des Gesamtprozesses von DAC-PtG wird zunächst die Pinch-Analyse durchgeführt, um die Temperaturniveaus der Utilities sowie deren Leistungen festlegen zu können. Vor allem werden all kalten und heißen Ströme mit Angabe der Temperaturen beim Ein- und Austritt, der Wärmeströme sowie der Wärmekapazitäten in Tab. 7-1 aufgelistet. Dabei gelten die Ströme, die Wärmeleistungen aufnehmen, als kalte Ströme und die, die Wärmeleistungen abgeben, als heiße Ströme.

Tab. 7-1: Daten der kalten und heißen Ströme

Bezeichnung	T_ein [°C]	T_aus [°C]	\dot{W} [kW/K]	\dot{Q} [kW]
kalte Ströme				
Heater	52,7	310	0,17	-44,7
HEX2	200,2	340	1,54	-215,1
HEX5	20	150	0,17	-22,1
Verdampfer_l	104,8	104,8	0	0
Verdampfer_lv	104,8	104,8	-	-14728,4
Verdampfer_v	104,8	150,0	12,43	-561,6

Bezeichnung	T_ein [°C]	T_aus [°C]	\dot{W} [kW/K]	\dot{Q} [kW]
heiße Ströme				
Cooler_v	300	116,4	0,28	52,1
Cooler_vl	116,4	116,4	–	123,8
Cooler_l	116,4	52,7	0,39	24,8
HEX1_v	149,3	142,9	12,72	80,7
HEX1_vl	142,9	142,9	–	14014,6
HEX1_l	142,9	104,8	31,38	1195,8
HEX3	350,2	201,5	1,49	221,1
HEX4	201,5	20	0,06	10,9
Reaktor	350	350,2	887,64	221,2

Anschließend werden alle kalten und heißen Ströme jeweils addiert und in ein Temperatur-Leistungs-Diagramm übertragen. Die addierten Summenkurven – die Hot- und die Cold Composite Curve – sind in Abb. 7-1 zu sehen. Die kalten Ströme werden von der gestrichelten, die heißen von der durchgezogenen Linie angezeigt.

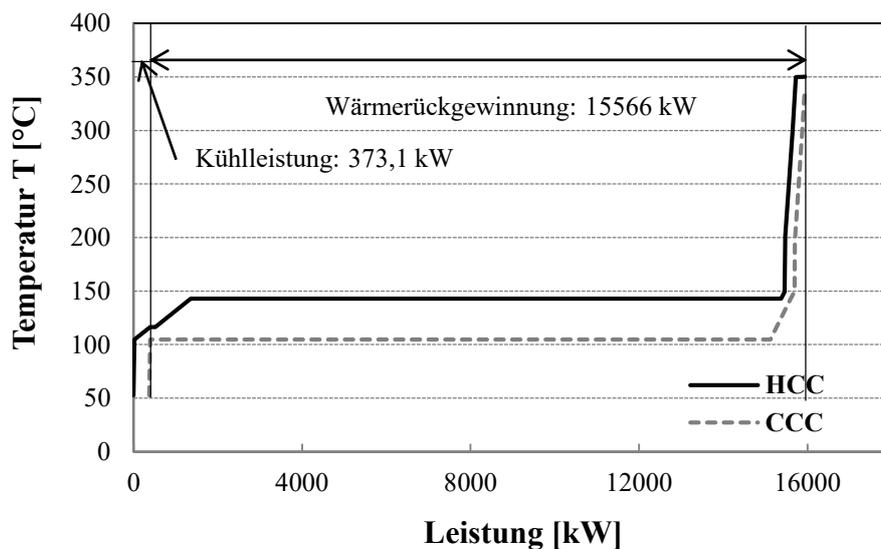


Abb. 7-1: Hot- und Cold Composite Curves des Gesamtprozesses im T-Q-Diagramm

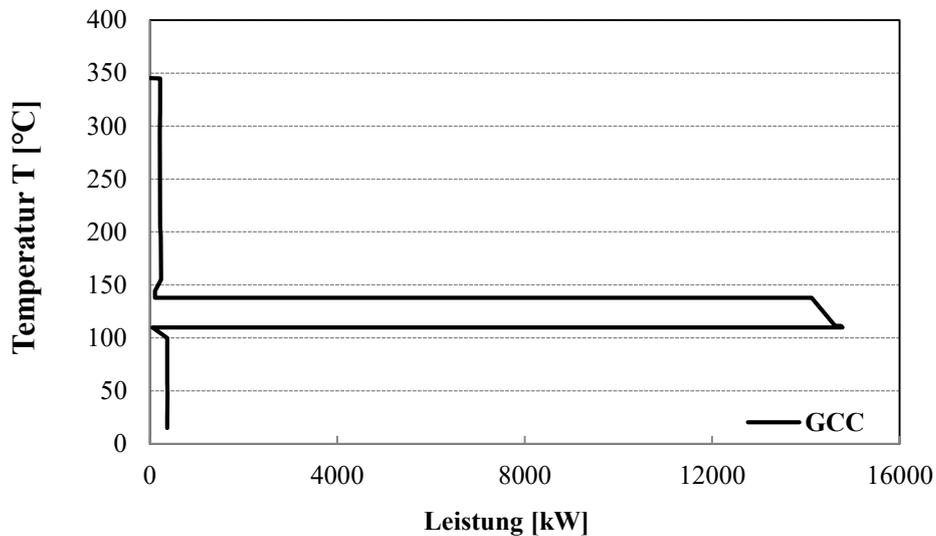


Abb. 7-2: Grand Composite Curves des Gesamtprozesses im T - Q -Diagramm

In Abb. 7-1 ist zu erkennen, dass sich mittels dieser energetischen Integration eine maximale Wärmerückgewinnung von 15.566 kW gewährleisten lässt. Für den Gesamtprozess wird keine externe Heizleistung, sondern nur 373,1 kW Kühlleistung benötigt. Ist eine Heiz- oder Kühlleistung erforderlich, wird dies als Threshold-Problem betrachtet. Das Threshold-Problem wird von den Grand Composite Curves, welche die Bedürfnisse der Netto-Wärme- oder Netto-Kühlleistungen des Gesamtprozesses im Bereich geschifteter Temperaturintervalle erfassen, in Abb. 7-2 deutlich bestätigt. In diesem Fall wird mit der Auslegung auf der Seite begonnen, wo keine externe Leistung gebraucht wird. Der Pinch-Punkt wurde durch eine rechnerische Pinch-Analyse ermittelt und beträgt 350,2 °C, wobei ΔT_{min} von 10 K als Idealwert angenommen wurde. Im Prozess wird Wasser mit einer Temperatur von 20 °C als Kühlmittel verwendet, wobei für die Abkühlung des SNG Kühlwasser mit einer Temperatur von 5 °C eingesetzt wird. Zudem dürfen sich die Kaltmedien maximal um 10 K erwärmen. Nach den drei Pinch-Hauptregeln:

- externe Wärmezufuhr nur oberhalb des Pinch
- externe Wärmeabfuhr nur unterhalb des Pinch
- keine Nutzung von Hot Steams über dem Pinch für Heizzwecke unter dem Pinch

wird eine energetische Integration für den Gesamtprozess durchgeführt. Dafür werden mindestens 15 Wärmeüberträger benötigt.

7.2 Maximum Energy Recovery HEN (MER HEN)

Um die genannten Energieziele zu erfüllen, wird für die maximale Wärmerückgewinnung ein Wärmeübertragernetzwerk (MER HEN) aufgebaut. Da bei den Einheiten HEX1, Verdampfer und Cooler ein Phasenwechsel stattfindet, um die Kondensations- bzw. Verdampfungsenthalpie zu betrachten, wurde die Auslegung der Wärmeüberträger für den jeweiligen Phasenzustand separat berechnet. Danach wurden die Wärmeüberträger zum Zweck der Minimierung der Anzahl der HEXs und der Verminderung der Investitionskosten zusammengefasst, wenn sie identische Ströme übertrugen. Beispielweise haben W1, W2, W3 und W4 die gleichen heißen Ströme aus HEX1 und die gleichen kalten Ströme aus dem Verdampfer. In der Endversion gibt es nur 11 Rohrbündelwärmeüberträger im Gesamtprozess. Die Fließbilder zur Energieintegration und zum Wärmeübertragernetzwerk finden sich im Anhang C in Abb. C-1 und Abb. C-2.

7.2.1 Wichtige Parameter und Ergebnisse

7.2.1.1 Wärmeüberträgergeometrie, Wärmedurchgangskoeffizient und Druckverlust

Zur Berechnung der Wärmeaustauschflächen bzw. Wärmedurchgangskoeffizienten oder der Bestimmung der Wärmeüberträgergeometrien wurden Iterationen durchgeführt, da die Wärmeaustauschfläche bzw. der Wärmedurchgangskoeffizient und die Wärmeüberträgergeometrie miteinander korrelierten. Die Geometrieparameter sind im Anhang C in Tab. C-3 angegeben. Es gibt eine weitere Optimierungsmöglichkeit, die jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

Die Wärmeübergangskoeffizienten α_i und α_M sowie der Druckverlust im Rohr- und Mantelbereich sind in Tab. 7-2 aufgelistet.

Tab. 7-2: Druckverlust und Wärmeübergangskoeffizienten der Wärmeüberträger

WÜ	Rohrbereich			Mantelbereich		
	Re_i [-]	α_i [W/m ² K]	Δp_i [mbar]	Re_M [-]	α_M [W/m ² K]	Δp_M [mbar]
W1	1	100,59	878,23	636097	935,51	6,07
W2	415396	533,51	878,23	–	12365,21	–
W3	245152	1709,28	0,40	–	9842,12	–
W4	311547	2042,97	0,49	37954	3648,87	0,02
W5	49433	2496,66	1,69	2629	81,63	176,47
W6	30209	1586,13	2,32	12042	11893,24	0,11
W7	117893	2103,61	373,59	84190	712,63	11,61
W8	206920	4750,37	411,72	13825	158,41	35,42
W9	25980	199,40	65	19448	1380,79	0,02
W10	762	9,39	0,28	833405	4381,40	0,01
W11	4898	45,77	29,79	203	91,45	35,37
W12	7630	68,11	31,16	6048	178,78	25,44
W13	301225	3432,00	27,86	2504	2527,10	0,01
W14/15	4683	952,23	12,28	–	2110,56	0,12
R	3992	409,71	291,92	354047	7386,61	0,14

Der Wärmeübergangskoeffizient ist eine wesentliche Kenngröße beim konvektiven Wärmeübergang und wurde aus empirischen Korrelationen ermittelt. Er hängt stark von der Wärmeüberträgergeometrie, der Strömungsgeschwindigkeit, der Strömungsart sowie den resultierenden dimensionslosen Kenngrößen der Reynolds-Zahl ab. Je größer die Reynolds-Zahl ist, desto mehr wird sich der Wärmeübergang verstärken. Der Wärmeübergangskoeffizient erhöht sich bei einer turbulenten Strömung eher als bei einer laminaren.

Im Rohrbereich der ausgelegten Wärmeüberträger liegen alle Strömungen im Turbulenz- oder Übergangsbereich außer beim Wärmeüberträger W10, weil die Reynolds-Zahl durch die Gasgeschwindigkeit begrenzt ist, die es erlaubt, den gezielten Umsatz des CO₂ im Methanisierungsreaktor anzustreben. Daher ergibt sich aus der freien Konvektion in Gasen der kleinste Wärmeübergangskoeffizient von 9,39 W/m²K. Der größte Wärmeübergangskoeffizient liegt bei 4.750,37 W/m²K im Falle von W8, da dort eine erzwungene Konvektion in Thermoöl stattfindet. Generell besitzt ein Wärmeüberträger mit flüssigen Strömen aufgrund der erzwungenen Konvektion in der Flüssigkeit einen höheren Wärmeübergangskoeffizienten als einer mit gasförmigen Strömen, da die Wärmeleitfähigkeit und die temperaturabhängigen Stoffwerte bei Flüssigkeiten, so z. B. die Dichte, wesentlich größer ausfallen als bei Gasen. Auf der anderen Seite des Mantelbereichs erfolgt eine Filmkondensation in den Wärmeüberträgern W2, W3, W13 und W14/15 am Rohr. Der große Wärmeübergangskoeffizient bei W2 ergibt sich bei der enorm hohen Reynolds-Zahl der heißen Strömungen.

Der Druckverlust wurde im Mantelbereich mit unter 180 mbar und im Rohrbereich mit unter 900 mbar kontrolliert. Der hohe Druckverlust im Rohrbereich von W1, W2 sowie im Reaktor resultiert aus dem hohen Systemdruck. Darüber hinaus erhöht sich der Druckverlust im Rohr beim Thermoöl aufgrund der Reibung und der Verwirbelung deutlich mehr als bei Gasen.

7.2.1.2 Wärmedurchgangskoeffizient und Wärmeaustauschfläche

Eine Kopplung von Wärmeleitung und konvektivem Wärmeübergang tritt sehr oft bei praktischen Wärmetransportfällen auf. Nach Gl. 4-12 in Kap. 4.3.2 wurde der Wärmedurchgangskoeffizient anhand der vorherigen berechneten Wärmeübergangskoeffizienten ermittelt, wobei die Wärmestrahlung nicht betrachtet wurde. Als Wandmaterial für die Wärmeüberträger wurde Stahl mit einer Wärmeleitfähigkeit von 42 W/(m·K) eingesetzt. Mithilfe der im Anhang C in Tab. C-3 vorgegebenen Wärmeüberträgergeometrie wurde die Wärmeaustauschfläche für jeden Wärmeüberträger iterativ berechnet. Die numerisch ermittelten Werte der Wärmeströme, der Wärmedurchgangskoeffizienten, der logarithmischen Temperaturdifferenzen sowie der Wärmeaustauschfläche sind für jeden einzelnen Wärmeüberträger in Tab. 7-3 dargestellt.

Tab. 7-3: Wichtige Parameter bei der Auslegung der Wärmeüberträger

WÜ	\dot{Q} [kW]	k [W/m ² K]	ΔT_{in} [K]	A [m ²]
W1	80,68	77,54	17,13	60,75
W2	259,85	418,75	26,28	23,61
W3	13754,80	1127,17	38,11	320,24
W4	881,93	1056,12	21,01	39,75
W1/2/3/4	14977,26	–	–	349,78
W5	8,59	78,02	66,23	1,66
W6	305,28	1083,12	84,68	3,33
W7	215,07	478,69	36,32	12,37
W8	6,10	150,20	24,15	1,68
W9	221,12	140,83	123,38	12,73
W10	10,87	7,35	68,04	21,72
W11	38,61	25,74	57,88	25,92
W12	13,48	41,02	26,81	12,26
W13	91,62	1184,90	11,62	6,65
W14/15	56,97	529,39	55,28	1,95
R	220,20	119,20	13,87	133,19

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die Verdampfer-Kondensations-Kombination W1/2/3/4 aufgrund der hohen Verdampfungs-/Kondensationsenthalpie des Wassers beim Phasenwechsel den größten Wärmestrom überträgt, woraus die größte Wärmeaustauschfläche resultiert. Aufgrund der geringsten verfügbaren Wärmeströme sind die beiden Wärmeüberträger W5 und W8 mit den kleinsten Wärmeaustauschflächen ausgelegt.

Zur Berechnung der Wärmeaustauschfläche trägt der Wärmedurchgangskoeffizient wesentlich bei. Diese macht ein Vergleich von W1 und W13 deutlich. Unter der Bedingung einer niedrigen logarithmischen Temperaturdifferenz und einer hohen Wärmestromleistung bei W13 kommt es

zu einem geringen Bedarf an Wärmeaustauschfläche, die entsprechend knapp 8 % derjenigen von W1 beträgt. Grund ist der überwiegend große Wärmedurchgangskoeffizient von W13. Die ermittelten Wärmedurchgangskoeffizienten liegen in dem vom Wärmetlas vorgeschlagenen Wertebereich für den Rohrbündelwärmeüberträger, wobei die k-Werte von W13 den typischen Werten eines Verdampfers mit Zwangsumlauf entsprechen.

Analog zum Wärmedurchgangskoeffizienten zeigt der Vergleich zwischen dem Wärmeüberträger W9 und dem Reaktor, dass ein großes ΔT_{1n} den Bedarf an Wärmeaustauschfläche minimiert.

7.3 Wirtschaftsanalyse und Energiebilanzierung

Zunächst werden die Investitionskosten, die Betriebskosten und die spezifischen Kosten für eine Abtrennung des CO₂ direkt aus der Luft nach dem DAC-PtG-Konzept mittels des in dieser Arbeit entwickelten Modells berechnet. Anschließend erfolgen eine Energiebilanzierung und eine Berechnung des thermischen Wirkungsgrads. Abschließend wird der Gesamtprozess in zwei Szenarien mit Blick auf die CO₂-Zertifikatspreise ökonomisch evaluiert.

7.3.1 Investitionskosten

Zu den Investitionskosten zählen die Kosten der Apparate wie Pumpen, Ventilatoren, Verdichter, Adsorber, Reaktor und Wärmeüberträger sowie der dauerhaft im Prozess bleibenden Chemikalien und Katalysatoren.

Die jeweiligen Apparatkosten wurden in Anlehnung an die Literatur²⁰⁴ mit Gl. 7-1 ermittelt. Referenzpreise für jeden Apparat ließen sich der genannten Literatur entnehmen; sie wurden danach gemäß dem aktuellen Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) von 576,1 sowie den spezifischen Daten wie beispielweise Volumenstrom, Leistungsaufnahme, Behältervolumen etc. umgerechnet und abschließend mithilfe eines Degressionsexponenten n angepasst.

$$P_{\text{neu}} = P_{\text{ref}} \cdot \left(\frac{K}{K_{\text{ref}}} \right)^n \quad \text{Gl. 7-1}$$

Die Material- und Arbeitskosten (LM, engl. Labour and Material) für die Installation und das Bare-Modul ergaben sich aus Gl. 7-2 und Gl. 7-3, wobei 40 % der LM-Kosten Planungskosten sind und 19 % des neuen Preises auf die Mehrwertsteuer entfallen.

$$LM = P_{\text{neu}} \cdot LM^* + \text{Intrumente} \quad \text{Gl. 7-2}$$

$$BM = 1,4 \cdot LM + 0,19 \cdot P_{\text{neu}} \quad \text{Gl. 7-3}$$

Die Investitionssumme (FCI, engl. Fixed Capital Investment) folgt aus Gl. 7-4. Dabei wurden die Kosten anhand des aktuellen Wechselkurses in Euro umgerechnet.

$$FCI = 1,3 \cdot BM \quad \text{Gl. 7-4}$$

Eine Liste der Apparate ist im Anhang C in Tab. C-4 beigefügt.

Den Preisen für Chemikalien, wie sie sich in Tab. 7-4 finden lassen, liegen die durch Online-Recherchen eruierten Marktpreise vom Januar 2018 zugrunde. Dabei sind die Menge der im Prozess angewendeten Chemikalien sowie die gesamten Kosten angegeben.

Tab. 7-4: Preise und Kosten der Chemikalien

Chemikalie	Menge [kg]	Preise [€/kg]	Kosten [€]
Katalysator	397	89	35.332 €
Monolith	77628	0,20	15.563 €
TEPA	18317	0,89	16.302 €
Zeolith	18219	1,35	24.596 €
Summe			91.792 €

Mit der oben angegebenen Methode wurden die Investitionskosten für eine Auslastung der Ventilatoren mit 100 % bei der Adsorption berechnet und im folgenden Balkendiagramm (Abb. 7-3) dargestellt. Die Investitionssumme für den Gesamtprozess beträgt damit 5,829 Mio. €, wobei 4,696 Mio. €, ca. 80 %, auf das DAC und 1,132 Mio. €, ca. 20 %, auf den PtG-Prozess zurückgehen.

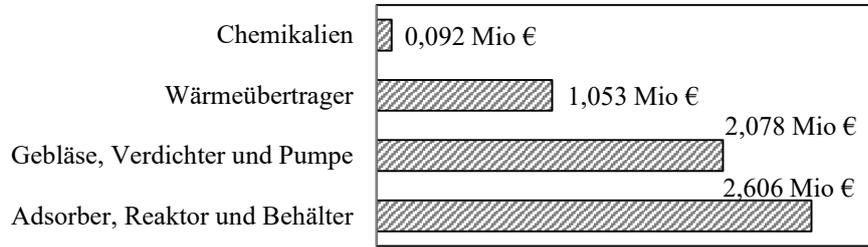


Abb. 7-3: Investitionskosten von DAC-PtG

Die jeweilige Investitionsverteilung des DAC- und des PtG-Prozesses ist in Abb. 7-4 und Abb. 7-5 zu sehen und ist recht ähnlich. So entfällt der größte Teil auf den Behälter (Adsorber, Reaktor, Mischer usw.), der kleinste auf die Chemikalien. Beim DAC-Prozess macht der Erwerb der Gebläse, der Verdichter und der Pumpe ca. 40 % der Investitionskosten aus, was 24 Prozentpunkte höher liegt als die Kosten für den Wärmeüberträger. Am stärksten fallen die Verdichter ins Gewicht; hier macht sich bemerkbar, dass im DAC-Prozess die Dampfströme nach der Desorption auf 4,5 bar verdichtet werden müssen, um eine Temperaturdifferenz von mindestens 10 K zu garantieren und einen Wärmeaustausch zwischen Kondensation und Verdampfung ohne externe Wärmequelle zu ermöglichen.

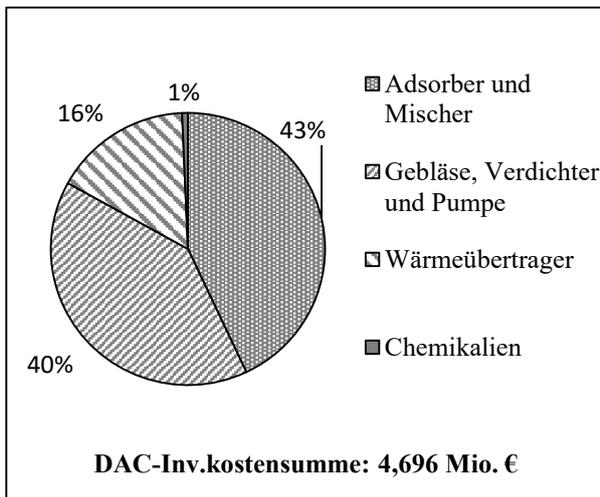


Abb. 7-4: Investitionskostenverteilung von DAC

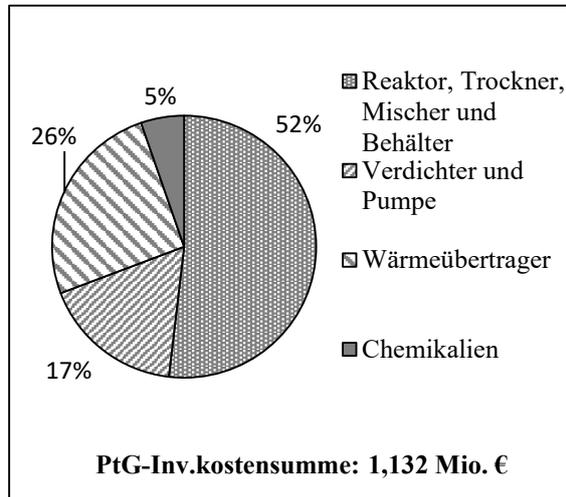


Abb. 7-5: Investitionskostenverteilung von PtG

7.3.2 Betriebskosten und spezifische Vermeidungskosten

Hier wurden zunächst die Kosten für Strom, Mitarbeiter, Versicherung, Instandhaltung und den Chemikalieneinsatz berechnet, um so die Betriebskosten zu bestimmen. Die Strompreise wurden gemäß den Industriepreisen des BDEW (Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft) 2015 mit 0,15 €/kWh angenommen. Als Arbeitszeit wurden 8.000 Stunden pro Jahr veranschlagt. Die Instandhaltungskosten und die Versicherungskosten wurden auf 1 % bzw. 0,9 % der Apparatelkosten taxiert. Die Betriebskostenverteilung für den Gesamtprozess DAC-PtG ist in Abb. 7-6 dargestellt. Die Arbeits- und Stromkosten dominieren mit 80 % die Betriebskosten, die sich auf jährlich 2,032 Mio. € belaufen.

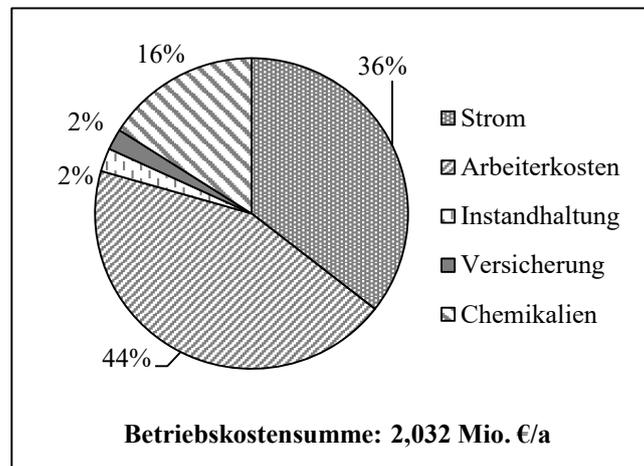


Abb. 7-6: Betriebskostenverteilung von DAC-PtG

Ferner ist in Abb. 7-7 und Abb. 7-8 zu erkennen, dass die Stromkosten den größten Teil der Betriebskosten im DAC-Prozess ausmachen; sie werden hauptsächlich von den Verdichtern und Ventilatoren verursacht. Abgesehen von den Arbeiterkosten stehen im PtG-Prozess die Chemikalienkosten hervor. Das hängt damit zusammen, dass die Preise für die Ruthenium-Katalysatoren recht hoch sind.

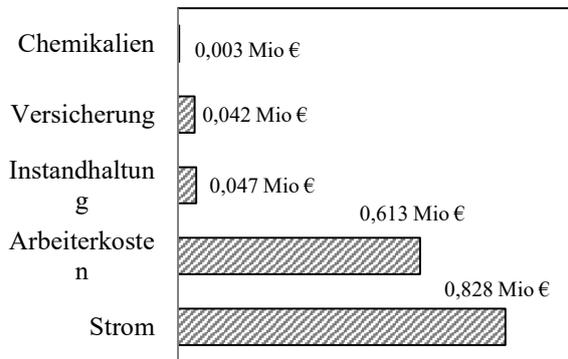


Abb. 7-7: Betriebskosten von DAC

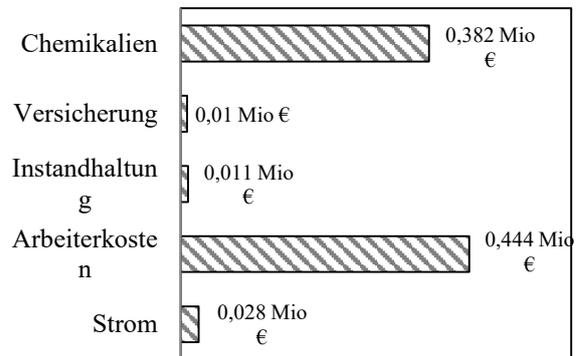


Abb. 7-8: Betriebskosten von PtG

Die jährlichen Gesamtkosten (TAC, engl.: Total Annual Cost) wurden mittels Gl. 7-5 bestimmt. Der Tilgungszeitraum wird im Basisfall auf 10 Jahre und im optimistischen Fall auf 35 Jahre festgelegt.

$$\text{Jährliche Gesamtkosten(TAC)} = \frac{\text{Investitionskosten}}{\text{Tilgungszeitraum}} + \text{Betriebskosten} \quad \text{Gl. 7-5}$$

Die spezifischen Vermeidungskosten von CO₂ bezeichnen die auf die Masse des jährlich adsorbierten CO₂ spezifizierten, für das Aufnehmen des CO₂ direkt aus der Luft entstehenden Kosten, wobei ein CO₂-Zertifikatspreis abgezogen wurden. Diese Kosten ergeben sich aus Gl. 7-6.

$$\begin{aligned} \text{Spezifische Vermeidungskosten}_{\text{CO}_2} \\ = \frac{\text{Jährliche Gesamtkosten}_{\text{DAC}}}{\text{Masse jährliches adsorbierten CO}_2} - \text{Zertifikatspreis}_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad \text{Gl. 7-6}$$

Die jährlichen Gesamtkosten und die spezifischen Vermeidungskosten wurden für den Basisfall und den optimistischen Fall berechnet.

Die Ventilatoren werden mit 100 % Last gefahren, was einer sehr konservativen Annahme folgt. Wind soll als wesentliche Triebkraft für den Transport der Luft durch den Adsorber bei der Adsorption verwendet werden. Dieser Aspekt ist bei der Standortwahl besonders zu berücksichtigen. Bei der Desorption werden die mit Wasserstoff gemischten Dämpfe sowohl als Wärmequelle als auch als Trägergas benutzt. Um die Prozesswärme maximal zu integrieren, ist die

Erzeugung des Dampfes im Prozess beabsichtigt, um so die erhebliche Kondensationswärme ausnutzen zu können. Wie im letzten Abschnitt erläutert, wurde jedoch ein Verdichter eingerichtet, um eine Temperaturdifferenz zwischen der Siedetemperatur im Kondensator und im Verdampfer von mindestens 10 K zu gewährleisten. Dieser Verdichter verursacht den größten Teil des Stromverbrauchs und damit der Betriebskosten, da die erforderliche Dampfmenge sehr groß ist.

Der CO₂-Zertifikatspreis wurde mit ca. 25 €/t_{CO₂} aus dem Jahr 2019 übernommen. Daraus resultieren jährliche Gesamtkosten von 2 Mio. € und spezifische Vermeidungskosten von 1.092 €/t_{CO₂}. Der nationale Emissionshandel startet mit einem festen CO₂-Preis von 25 € pro Tonne im Jahr 2021. Bis zum Jahr 2025 werden die Zertifikate mit einem auf 55 € ansteigenden Festpreis ausgegeben. Ab 2026 wird der Zertifikatspreis dann durch Versteigerungen ermittelt, wobei für 2026 ein Preiskorridor von 55 bis 65 € pro Tonne CO₂ vorgegeben ist.²⁰⁵

Im optimistischen Fall wurde der Tilgungszeitraum auf 35 Jahren erhöht und die Last der Ventilatoren auf 30 % abgesenkt. Eine wichtige Änderung ist in diesem Fall, dass die Wasserdämpfe als Fernwärme von einer externen Quelle bezogen werden. Dadurch entfallen der Verdichter und einige Wärmeüberträger; entsprechend verringern sich die Kosten. Auch wenn sich die Entsorgungskosten für das Abwasser und die Kosten für das Kühlwasser erhöhen, sinken im Endeffekt die jährlichen Gesamtkosten auf 0,77 Mio. € und die spezifischen Vermeidungskosten für das CO₂ auf 375,31 €/t_{CO₂}, wobei ein CO₂-Zertifikatspreis von 50 €/t_{CO₂} angenommen wird.

Tab. 7-5: Vergleich der Prozesskosten bei interner und bei externer Dampfquelle

Bezeichnung	selbst erzeugter Dampf	Dampf aus externen Quelle
Tilgungszeitraum	35 Jahre	35 Jahre
Last der Ventilatoren	30 %	30 %
CO ₂ -Zertifikatspreis	50 €/t	50 €/t
Jährliche Gesamtkosten	2 Mio. €	0,77 Mio. €
Spezifische Vermeidungskosten	793,55 €/t	375,31 €/t

7.3.3 Energiebilanzierung und Wirkungsgrad

Unter dem thermischen Wirkungsgrad versteht man das Verhältnis von Nutzen und Aufwand. Bestimmt wird es mittels Gl. 7-7, wobei die Prozesswärmeverluste nicht betrachtet wurden.

$$\eta = \frac{E_{\text{th_aus}}}{E_{\text{th_ein}} + E_{\text{el}}/\eta_{\text{carnot}}} \quad \text{Gl. 7-7}$$

$$E_j = \dot{m} \cdot H_j \quad \text{Gl. 7-8}$$

Die Energien von SNG und Wasserstoff lassen sich mit Gl. 7-8 berechnen, wobei H_j der untere Heizwert der zu berechnenden Komponente ist. Der untere Heizwert für Wasserstoff wurde dem VDI-Wärmeatlas ¹⁶⁴ entlehnt, wo er mit 120 MJ/kg angegeben ist; der untere Heizwert des SNG wurde anhand der Zusammensetzung der Komponenten ermittelt und beträgt damit 53,07 MJ/kg.

Die Wirkungsgrade für DAC, PtG sowie den Gesamtprozess in den beiden genannten Fällen ergeben sich jeweils gemäß der Darstellung in Tab. 7-6. Im optimistischen Fall ist der thermische Wirkungsgrad sehr niedrig und liegt bei 7 %; allerdings ist er mit dem in der Literatur angegebenen Wert vergleichbar ²⁰⁶. Im Gegensatz dazu ist der Wirkungsgrad im Basisfall infolge der energetischen Integration auf 68 % und damit erheblich angestiegen. Der Methanisierungsprozess besitzt einen großen Einfluss. Es ist deutlich, dass der thermische Wirkungsgrad des Gesamtprozesses ganz entscheidend durch den DAC-Prozess bedingt ist.

Tab. 7-6: Wirkungsgrade für den Gesamtprozess sowie für DAC und Methanisierung

Wirkungsgrad	interne Dampfquelle	externe Dampfquelle
η_{DAC}	68 %	7 %
η_{PtG}	87 %	87 %
$\eta_{\text{DAC-PtG}}$	59 %	6 %

7.3.4 Benchmark

Der mit dem PtG-Prozess energetisch gekoppelte DAC-Prozess kann, wie es Tab. 7-7 zeigt, mit anderen DAC-Konzepten, die bislang in entsprechenden Studien vorgestellt wurden, verglichen

werden. Die vorliegende Arbeit bietet einen alternativen Prozess zur direkten Rückgewinnung des CO₂ aus der Luft. Die spezifischen Vermeidungskosten des CO₂ sind mit der Benchmark vergleichbar. Anhand der Energieintegration in Zusammenhang mit der exothermen Methanisierung von CO₂ wird die thermische Effizienz bei der eigenen Erzeugung von Wasserdampf deutlich erhöht. Allerdings sinkt die Wirtschaftlichkeit durch die zusätzlichen Apparate und den Betrieb. Bei der Anwendung einer externen Wasserdampfquelle wird die Wirtschaftlichkeit durch eine Reduktion der Kosten um 53 % zwar spürbar verbessert, jedoch verliert der Gesamtprozess dadurch erheblich an thermischer Effizienz.

Tab. 7-7: Vergleich der Benchmark

Methode	Kosten [\$/t_CO ₂]	Thermische Effizienz [%]	Autor	Quelle
	136	7,9	Keith	206
		10–13,5	Baciocchi	71
Schrubben von NaOH, Verkalkung mit Kalk	610		APS	13
	> 1000		House	207
	300	10	Simon	208
	309	11,1	Zeman	209
Aerosol-Type Carbonater, Adsorbieren mit Ca(OH) ₂		2,4	Nikulshina	210
Filter mit Resin, Desorption mit Feuchtigkeits- wechsel	220	50	Lacker	211
TEPA als Adsorbens, monolithischer Adsorber	443 bei exter- nem Dampf	6		vorlie- gende Arbeit
	939 bei inter- nem Dampf	59		

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die energetische Integration einer DAC-monolithischen Adsorptionsanlage und eines Festbett-Methanisierungsreaktors mit Power-to-Gas-(PtG-)Verfahren technisch und ökonomisch untersucht und bewertet. Dieses Konzept bietet die Möglichkeit, die Abwärme des exothermen Methanisierungsprozesses im PtG-Verfahren für die Regeneration der Adsorbentien im DAC-Verfahren auszunutzen und dadurch die Energieeffizienz eines Gesamtprozesses mit DAC-Verfahren zu erhöhen und die Kosten der CO₂-Rückgewinnung zu senken. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit im Einzelnen zusammengefasst.

Im ersten Teil erfolgte die experimentelle Untersuchungen der Ad- und Desorption des CO₂ aus der synthetischen Luft und der Methanisierung von CO₂ mit Wasserstoff in einer Miniplant-Pilotanlage. Zuerst wurde ein Screening-Test mit experimentellen Untersuchungen in einem monolithischen Adsorptionsreaktor zur Bewertung und Auswahl des potenziellen Adsorptionsmittels für den Prozess der CO₂-Gewinnung direkt aus Luft durchgeführt. Dabei wurde ein monolithischer Adsorber für die isothermischen CO₂-Ad- und -Desorption-Versuche auf den Adsorptionsmitteln ausgelegt.

Das metallorganische Gerüst ED-Mg-MOF-74, Polyethylenimin (PEI), gebundenes Tetraethylenpentamin (TEPA) und das Amine-funktionalisierte Polystyrol Lewatit[®] VP OC 1065 sind vier vielversprechende Adsorbentien mit einer relativ hohen CO₂-Adsorptionskapazität, die nach der Literaturrecherche ausgewählt wurden. Zur Präparation der monolithischen Adsorbensproben wurden die Adsorbentien auf das monolithische γ -Aluminiumoxid-Trägermaterial Corning[®] mithilfe eines Bindemittels imprägniert oder immobilisiert. Die optimale Präparationsbedingung wurde für den jeweiligen Adsorbens individuell identifiziert, wobei das Bindemittel, das Lösungsmittel und die Immobilisierungsbeladung des Adsorbens die Adsorptionsbeladung des CO₂ beeinflusst. Eine zusätzliche Wasserbenetzung bei der Präparation der monolithischen Adsorbensprobe aus ED-Mg-MOF-74 führte zu einer Verdoppelung der CO₂-Adsorptionskapazität von 58,38 mg_{CO₂}/g_{MOF}, da die zugeführten Wassermoleküle bei einer Wasserbenetzung während der Präparation eine stärkere Bildung von Porenstrukturen auf der

Oberfläche des Adsorbens ermöglichen als bei der trockenen Methode. Es zeigte sich ein positiver Einfluss der Gasfeuchtigkeit auf die Adsorptionsbeladung des Kohlendioxids an monolithischen Adsorptionsproben aller ausgewählten Adsorbentien. Dies wurde bei den Adsorptionsversuchen unter einer relativen Gasfeuchtigkeit von 95 % festgestellt. Es liegt an den funktionalen Aminogruppen, bei denen die Adsorption des CO₂ an Amine unter feuchter Bedingung über einen Mechanismus zu Hydroniumcarbamat¹⁷⁷ führt; dies befördert das Wassermolekül als eine Base im Chemisorptionsvorgang. Das hat eine 2- bis 3-fach höhere CO₂-Beladung als bei der trockenen Adsorption zur Folge. Allerdings verlängert sich die Adsorptionszeit aufgrund der langsamen Dissoziation des Wassers. Eine negative thermische Stabilität der PEI-imprägnierten Adsorptionsprobe wurde festgestellt. Das liegt daran, dass das PEI-Netzwerk sich bei hoher Temperatur ausdehnt und bei niedriger Temperatur wieder zusammenzieht. Das Trägermaterial wird durch die mechanischen Spannungen zwischen den Wärmeausdehnungen und den Wärmeschrumpfungen beschädigt oder sogar zerstört. Bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 % erfolgt die CO₂-Adsorption auf der monolithischen Adsorptionsprobe von Lewatit unter gleicher Einlassbedingung mit einer maximalen Leistung von 183,44 mg_{CO₂}/g_{Lewatit}. Angesichts der hohen CO₂-Beladung, der schnellen Ad- und Desorptionskinetik, der einfachen Vorbereitungshandlung, der moderaten Desorptionstemperatur und der akzeptablen Preise wurde Lewatit® VP OC 1065 als das geeignete Adsorbens für die weitere Forschung zum Direct-Air-Capture im Festbettadsorptionsreaktor herangezogen.

Im Anschluss konnte die verstärkende Wirkung der Feuchtigkeit auf den CO₂-Adsorptionsprozess für die DAC-Anwendung bestätigt werden, indem die CO₂-Adsorptionsisothermen in Bezug auf Lewatit® VP OC 1065 in einem Festbett-Adsorber unter der Bedingung mit und ohne Feuchtigkeit in der synthetischen Luft untersucht wurden. Je höherer der Anteil der relativen Feuchtigkeit im Einlass war, desto größer war die Adsorptionsbeladung des CO₂ nach der Adsorption. Infolge der Wechselwirkung bei der CO₂/H₂O-Co-Adsorption einerseits und des größeren Zeitbedarfs, um das Gleichgewicht und die vollendende Desorption für die zunehmende Adsorptionsmenge zu erreichen, andererseits kam es zu einer 2-fachen Erhöhung der Ad- und Desorptionsdauer. Im Gegensatz zur Untersuchung im monolithischen Adsorber wurde die maximale Adsorptionsbeladung bei einer relativen Feuchtigkeit von fast 100 % rH erreicht, was einer 70%igen Steigerung der Adsorptionsbeladung im Vergleich zu der Adsorption bei trockener synthetischer Luft entspricht.

Darüber hinaus wurden die Adsorptionsisothermen unter einer bestimmten Feuchtigkeitsbedingung gemessen. Der Erhöhungsumfang der CO₂-Adsorptionsbeladung wurde bei der Zugabe von Feuchtigkeit von der Temperatur beeinflusst, wobei eine niedrige Temperatur die Verstärkungswirkung aufgrund der exothermen Eigenschaft der Adsorptionsreaktion beförderte. Bei der Betrachtung der Durchbruchkurve des Adsorptionsprozesses zeigte sich, dass sich eine ausgesteckte wellenförmige Adsorptionsdurchbruchkurve bei der nassen Adsorption gegenüber einer glatten Adsorptionsdurchbruchkurve mit einer steilen Neigung bei der trocknen Adsorption ausbildete, da die Adsorptionskinetik im Falle von Feuchtigkeit aufgrund der Porenblockierung infolge der Wasseradsorption verlangsamt wurde. Die Dampfdesorption hat sich in dieser Arbeit als vielversprechende Strategie für die Adsorbensregeneration erwiesen.

Zudem wurde die Regeneration des Adsorbens aus Lewatit® VP OC 1065 im Festbett-Adsorber im Zuge der Desorption mit zwei Strippgasen, dem reinen Stickstoff und der Mischung aus Dampf und Stickstoff, verglichen. Die Dampfdesorption erwies sich, was eine schnelle Prozessdynamik und die hohe Geschwindigkeit der Rückgewinnung des Adsorbats betrifft, als vielversprechender. Die Desorption mit einem Dampfdurchsatz von 3 l/min für eine Lewatit-Adsorbensprobe von 0,5 g wurde nach knapp 2 Minuten komplex beendet, wobei die Desorptionsdauer lediglich 1/20 dessen betragen hat, was bei der Desorption mit dem Strippgas N₂ bei gleicher Desorptionstemperatur von 105 °C und gleicher Durchflussmenge erforderlich war. Die maximale Wiederherstellungsrate der Desorption mit dem Dampf erreichte bis zu 99,5 % und lag damit 5 Prozentpunkte höher als bei der Desorption mit N₂. Die herausragende Kinetik bei der Dampfdesorption ist mit der Wechselwirkung zwischen dem Dampf und der Aminofunktionsgruppe am Adsorbens zu erklären, liefert doch der Dampf das Proton des Wassermoleküls zur Förderung der Desorptionsreaktion von CO₂. Nebenbei stellt der Dampf infolge seiner hohen spezifischen Wärmekapazität eine ausreichende Desorptionswärme zur Verfügung.

Im weiteren Teil der experimentellen Arbeit wurde die Thermodynamik von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff auf dem 5-Gew.-%-Ru/Al₂O₃-Katalysator in einer Miniplant-Anlage experimentell untersucht. Mittels einer Parameterstudie wurden die Einflussfaktoren Temperatur, Druck, Verweilzeit, CO₂/H₂-Verhältnis und Zeit der Aktivierung des Katalysators untersucht. Die Kinetik der Methanisierung von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff auf dem 5-Gew.-%-

Ru/Al₂O₃-Katalysator haben bereits Lunde et al. ¹⁵³ intensiv untersucht und mit einem Potenzansatz gut beschrieben. Daher wurde für die spätere Modellierung der Methanisierung die Kinetik von Lunde übernommen.

Die Selektivität des Katalysators wird insbesondere durch die Temperatur beeinflusst. Ab 400 °C entsteht ein Nebenprodukt von CO. Unter normalem absoluten Druck von 1 bar wurde der höchste Umsatz der Methanisierung bei der Temperatur von 350 °C erreicht. Der Umsatz verbesserte sich bei höherer Temperatur nicht; dies liegt daran, dass sich ab einer gewissen Temperatur eine kinetische Hemmung in der exothermen Methanisierungsreaktion einstellt. Der Faktor Druck zeigte den größten Einfluss auf den Umsatz. Obwohl die anderen Parameter nicht optimal waren, erreichte der Umsatz der CO₂-Methanisierung unter einem Überdruck von 10 bar stets über 99 %. Außerdem begünstigten eine längere Verweilzeit und ein höheres H₂/CO₂-Verhältnis den Umsatz der Reaktion leicht. Die Aktivierung des Katalysators mit H₂ beeinflusste die Leistung des Katalysators stark, aber die Zeit der Aktivierung hatte keinen deutlichen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators.

Im zweiten Teil der Arbeit erfolgten die Modellierung und die Simulierung eines CO₂-Adsorbers im Labormaßstab und eines energetischen integrierten Gesamtprozesses von DAC und Methanisierung mit Einsatz eines Wärmeüberträgers unter der Annahme einer jährlichen Produktionsmenge des SNG von 1 Mio. Nm³. Zunächst wurde die Adsorption des CO₂ aus der synthetischen Luft unter experimentellen Bedingungen modelliert und simuliert, um den Wärmetransport zu untersuchen. Die isotherme Durchbruchskurve aus den experimentellen Messungen wurde im ACM simuliert. Die Simulationsergebnisse stimmten mit den Experimenten in hohem Maße überein, was den Einfluss verschiedener Adsorptionstemperaturen, Partialdrücke und Feuchtigkeitsgrade auf das Adsorptionsverhalten von CO₂ an Lewatit angeht. Die Stoffübergangskoeffizienten der jeweiligen Adsorptionsmessung wurden dabei bestimmt. Das isotherme Adsorbermodell wurde dann zu einem adiabatischen Adsorber erweitert, bei dem der Adsorptionswärmeeffekt simuliert wird. Zusätzlich wurde ein kinetisches Modell auf Partikelebene erstellt, um das Verständnis des Mechanismus zu vertiefen, der dem feuchtigkeitssteigernden Effekt zugrunde liegt.

Im Folgenden wurde eine CO₂-Adsorptionsanlage zur DAC mit gekoppeltem CO₂-Methanisierungsreaktor zur Produktion von 1 Mio. Nm³ Methan pro Jahr ausgelegt. Für die CO₂-Adsorp-

tion wurde TEPA auf dem PMMA als Adsorbens ausgewählt und das Adsorptionsgleichgewicht mittels experimenteller Daten aus der Studie von Veneman et al. modelliert. Ein monolithischer Adsorber diente zur CO₂-Abscheidung, um die größten Herausforderungen der DAC-Anlage zu bewältigen, und wurde als Single-Channel-Modell im ACM modelliert. Die dynamische Simulation der CO₂-Adsorption und -Desorption direkt aus Luft wurde entsprechend durchgeführt. Die Kantenlänge jedes Durchkanals im monolithischen Adsorber muss mindestens 3 mm betragen, damit die Druckverluste bei der Adsorption keine Problematik verursachen.

Für die CO₂-Methanisierung wurden der 5 Gew.% Ruthenium/Al₂O₃ als Katalysator ausgewählt. Anhand der kinetische Daten aus Lunde et al. ließen sich Modelle für Festbettreaktoren entwickeln. Sowohl die isothermen als auch die adiabaten Reaktortypen mit unterschiedlichen Wärmeabfuhrkonzepten wurden für die stark exotherme Sabatier-Reaktion vorgestellt und untersucht. Daneben wurden Modelle eines Adsorptionstrockners mit dem Adsorbens von Zeolith 3A für die selektive Wasserabscheidung des Produktgases aus der Methanisierungsreaktion, eines Dampferzeugers, eines Kondensators und eines Kompressors entwickelt. Der Gesamtprozess der energetischen Integration der CO₂-Gewinnung direkt aus der Luft und seiner Methanisierung mit erneuerbarem Wasserstoff wurde stationär in ACM unter Berücksichtigung der Erdgasnetzspezifikationen implementiert. Anschließend wurden zwei Varianten für den Gesamtprozess konzipiert, die sich in der Desorption unterscheiden. Es wurden die rückgeführten Produktionsgase aus dem Methanisierungsreaktor, gemischt mit dem zugeführten erneuerbaren Wasserstoff, als Strippgase in der einer Variante verwendet. In der anderen wurde im Gegensatz dazu die Desorption von CO₂ mit Wasserdampf und dem zugeführten H₂ betrieben. Dafür wurde ein Entgaser eingesetzt, um den Wasserdampf nach der Desorption von den Reaktionsgasen CO₂ und H₂ abzutrennen.

Im dritten Teil der Arbeit wurde der Gesamtprozess des DAC-PtG energetisch und wirtschaftlich analysiert. Zur prozessinternen Energieintegration erfolgte zunächst eine Pinch-Analyse. Eine maximale Wärmerückgewinnung von 15.566 kW wurde durch diese Integration gewährleistet. Für den Gesamtprozess war keine externe Heizleistung erforderlich, sondern nur 373,1 kW Kühlleistung. Nach der Pinch-Analyse wurde ein Wärmeüberträgersnetz entworfen, das einen Kompromiss zwischen Thermodynamik und Investitionskosten anstrebt. Nach einer

Modifikation waren schließlich 11 Rohrbündelwärmeüberträger für den Gesamtprozess erforderlich; ihre Auslegung erfolgte anhand iterativer Berechnungen. Dabei wurde der isotherme Reaktor für die Methanisierung als ein Rohrbündelwärmeüberträger betrachtet.

Es folgte eine Wirtschaftlichkeitsanalyse für den Gesamtprozess. Die Investitionssumme für den Gesamtprozess wurde mit 5,829 Mio. € ermittelt, wobei 4,696 Mio. €, ca. 80 %, allein durch das DAC entstehen und 1,132 Mio. €, ca. 20 %, auf den PtG-Prozess entfallen. Die jährlichen Betriebskosten würden sich auf 2,032 Mio. € belaufen, wobei der Anteil der Arbeiterkosten und der Stromkosten mit 80 % dominiert.

1.815 Tonnen CO₂ würden jährlich durch die DAC-Anlage aus der Luft zurückgewonnen werden. Die CO₂-Preise aus diesem energetisch integrierten DAC-PtG-Gesamtprozess wurden mit Benchmarks verglichen. Dabei zeigte sich, dass bei einem angenommenen CO₂-Zertifikatspreis von 50 € je Tonne CO₂ der Prozess analog wie die Prozesse in anderen Studien noch nicht wirtschaftlich betrieben werden kann. Der CO₂-Vermeidungspreis wird im vorliegenden Fall zudem von dem Preis für erneuerbares H₂ und SNG stark beeinflusst. Sollte in Zukunft die Wasserelektrolyse-Anlage deutlich effizienter werden und der Erdgaspreis steigen, wäre es möglich, den vorgestellten Integrationsprozess wirtschaftlich zu betreiben. Der energetische Wirkungsgrad des Gesamtprozesses beträgt 59 % bei der eigenen Dampferzeugung und liegt damit weit über den alternativen Prozessen im Benchmark. Allerdings entstehen durch die eigene Dampferzeugung hohe Anlage- und Stromkosten, sodass der CO₂-Vermeidungspreis in dem hier angenommenen Maßstab immer teuer bleibt. Wird der Dampf von einer externen Quelle geholt, halbiert sich der CO₂-Vermeidungspreis im Vergleich zu der Variante mit integrierter eigener Dampferzeugung. Der Vorteil der Desorption mit Dampf ist, dass das Risiko einer Emission von Methan vermieden wird.

Literaturverzeichnis

- (1) NOAA. Weekly average CO₂ at Mauna Loa <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/weekly.html> (accessed Dez 24, 2020).
- (2) CO₂-Emissionen weltweit in den Jahren 1960 bis 2018 <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/37187/umfrage/der-weltweite-co2-ausstoss-seit-1751/> (accessed Dez 25, 2020).
- (3) UNFCCC. Paris Agreement. *21st Conf. Parties* **2015**. <https://doi.org/FCCC/CP/2015/L.9>.
- (4) Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla; A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. M.; M. Tignor, and T. W. Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change,. *IPCC* **2018**.
- (5) L'Orange Seigo, S.; Dohle, S.; Siegrist, M. Public perception of carbon capture and storage (CCS): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.017>.
- (6) Leung, D. Y. C.; Caramanna, G.; Maroto-Valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.
- (7) Bui, M.; Adjiman, C. S.; Bardow, A.; Anthony, E. J.; Boston, A.; Brown, S.; Fennell, P. S.; Fuss, S.; Galindo, A.; Hackett, L. A.; Hallett, J. P.; Herzog, H. J.; Jackson, G.; Kemper, J.; Krevor, S.; Maitland, G. C.; Matuszewski, M.; Metcalfe, I. S.; Petit, C.; Puxty, G.; Reimer, J.; Reiner, D. M.; Rubin, E. S.; Scott, S. A.; Shah, N.; Smit, B.; Trusler, J. P. M.; Webley, P.; Wilcox, J.; Mac Dowell, N. Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy and Environmental Science*. 2018. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>.
- (8) Bandilla, K. W. Carbon capture and storage. In *Future Energy: Improved, Sustainable*

-
- and Clean Options for Our Planet*; 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00031-1>.
- (9) Tran, H.; Vakkilainen, E. K. The Kraft Chemical Recovery Process. *TAPPI Kraft Recover. Course* **2012**.
- (10) Kanoglu, M.; Cengel, Y. A.; Dincer, I. Efficiency Evaluation of Energy Systems. *SpringerBriefs Energy Energy Anal.* **2011**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9416-5>.
- (11) Donatini, F.; Zamparelli, C.; Maccari, A.; Vignolini, M. High efficiency integration of thermodynamic solar plant with natural gas combined cycle. In *2007 International Conference on Clean Electrical Power, ICCEP '07*; 2007. <https://doi.org/10.1109/ICCEP.2007.384301>.
- (12) Lackner, K. S.; Brennan, S.; Matter, J. M.; Park, A.-H. A.; Wright, A.; van der Zwaan, B. The urgency of the development of CO₂ capture from ambient air. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (33), 13156–13162. <https://doi.org/10.1073/pnas.1108765109>.
- (13) Socolow, R.; Desmond, M.; Aines, R.; Blackstock, J.; Bolland, O.; Kaarsberg, T.; Lewis, N.; Mazzotti, M.; Pfeffer, A.; Sawyer, K.; Sirola, J.; Smit, B.; Wilcox, J. *Direct Air Capture of CO₂ with Chemicals A Technology Assessment for the APS Panel on Public Affairs*; 2011.
- (14) *Geoengineering the climate*; 2009.
- (15) Ranjan, M.; Herzog, H. J. Feasibility of air capture. *Energy Procedia* **2011**, *4* (2010), 2869–2876. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.193>.
- (16) Thema, M.; Bauer, F.; Sterner, M. Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030>.
- (17) Giglio, E.; Deorsola, F. A.; Gruber, M.; Harth, S. R.; Morosanu, E. A.; Trimis, D.; Bensaid, S.; Pirone, R. Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00477>.
- (18) Wang, L.; Rao, M.; Diethelm, S.; Lin, T. E.; Zhang, H.; Hagen, A.; Maréchal, F.; Van herle, J. Power-to-methane via co-electrolysis of H₂O and CO₂: The effects of
-

- pressurized operation and internal methanation. *Appl. Energy* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.098>.
- (19) Toro, C.; Sciubba, E. Sabatier based power-to-gas system: Heat exchange network design and thermoeconomic analysis. *Appl. Energy* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.036>.
- (20) Gorre, J.; Ortloff, F.; van Leeuwen, C. Production costs for synthetic methane in 2030 and 2050 of an optimized Power-to-Gas plant with intermediate hydrogen storage. *Appl. Energy* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113594>.
- (21) Wulf, C.; Linßen, J.; Zapp, P. Review of power-to-gas projects in Europe. In *Energy Procedia*; 2018. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.041>.
- (22) Kreysa, G. Methan – Chance für eine klimaverträgliche Energieversorgung. *Chemie Ing. Tech.* **2008**, *80* (7), 901–908. <https://doi.org/10.1002/cite.200800040>.
- (23) Trost, T.; Horn, S.; Jentsch, M.; Sterner, M. Erneuerbares Methan: Analyse der CO₂-Potenziale für Power-to-Gas Anlagen in Deutschland. *Zeitschrift für Energiewirtschaft* **2012**, *36* (3), 173–190. <https://doi.org/10.1007/s12398-012-0080-6>.
- (24) Schultz, I.; Agar, D. W. Decarbonisation of fossil energy via methane pyrolysis using two reactor concepts: Fluid wall flow reactor and molten metal capillary reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (35), 11422–11427. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.126>.
- (25) Socolow, R.; Desmond, M.; Aines, R.; Blackstock, J.; Bolland, O.; Kaarsberg, T.; Lewis, N.; Mazzotti, M.; Pfeffer, A.; Sawyer, K.; Sirola, J.; Smit, B.; Wilcox, J. Direct Air Capture of CO₂ with Chemicals Panel on Public Affairs. *Am. Phys. Soc. - Panel Public Aff.* **2011**, 100.
- (26) Minx, J. C.; Lamb, W. F.; Callaghan, M. W.; Fuss, S.; Hilaire, J.; Creutzig, F.; Amann, T.; Beringer, T.; De Oliveira Garcia, W.; Hartmann, J.; Khanna, T.; Lenzi, D.; Luderer, G.; Nemet, G. F.; Rogelj, J.; Smith, P.; Vicente Vicente, J. L.; Wilcox, J.; Del Mar Zamora Dominguez, M. Negative emissions - Part 1: Research landscape and synthesis. *Environmental Research Letters*. 2018. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aabf9b>.
- (27) Haszeldine, R. S.; Flude, S.; Johnson, G.; Scott, V. Negative emissions technologies and

- carbon capture and storage to achieve the Paris Agreement commitments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2018. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0447>.
- (28) Zomer, R. J.; Trabucco, A.; Bossio, D. A.; Verchot, L. V. Climate change mitigation: A spatial analysis of global land suitability for clean development mechanism afforestation and reforestation. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2008**. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.01.014>.
- (29) Bonan, G. B. Forests and climate change: Forcings, feedbacks, and the climate benefits of forests. *Science*. 2008. <https://doi.org/10.1126/science.1155121>.
- (30) Schirmer, J.; Bull, L. Assessing the likelihood of widespread landholder adoption of afforestation and reforestation projects. *Glob. Environ. Chang.* **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2013.11.009>.
- (31) Post, W. M.; Kwon, K. C. Soil carbon sequestration and land-use change: Processes and potential. *Glob. Chang. Biol.* **2000**. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2000.00308.x>.
- (32) Lal, R.; Negassa, W.; Lorenz, K. Carbon sequestration in soil. *Current Opinion in Environmental Sustainability*. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2015.09.002>.
- (33) Paustian, K.; Larson, E.; Kent, J.; Marx, E.; Swan, A. Soil C Sequestration as a Biological Negative Emission Strategy. *Front. Clim.* **2019**. <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00008>.
- (34) Roberts, K. G.; Gloy, B. A.; Joseph, S.; Scott, N. R.; Lehmann, J. Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environ. Sci. Technol.* **2010**. <https://doi.org/10.1021/es902266r>.
- (35) Woolf, D.; Amonette, J. E.; Street-Perrott, F. A.; Lehmann, J.; Joseph, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat. Commun.* **2010**, *1* (5), 56. <https://doi.org/10.1038/ncomms1053>.
- (36) Smith, P. Soil carbon sequestration and biochar as negative emission technologies. *Glob. Chang. Biol.* **2016**. <https://doi.org/10.1111/gcb.13178>.
- (37) Gough, C.; Upham, P. Biomass energy with carbon capture and storage (BECCS or Bio-CCS). *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 2011.

- <https://doi.org/10.1002/ghg.34>.
- (38) Sanchez, D. L.; Nelson, J. H.; Johnston, J.; Mileva, A.; Kammen, D. M. Biomass enables the transition to a carbon-negative power system across western North America. *Nat. Clim. Chang.* **2015**. <https://doi.org/10.1038/nclimate2488>.
- (39) Muratori, M.; Calvin, K.; Wise, M.; Kyle, P.; Edmonds, J. Global economic consequences of deploying bioenergy with carbon capture and storage (BECCS). *Environ. Res. Lett.* **2016**. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/9/095004>.
- (40) Zhao, X.; Zhou, H.; Sikarwar, V. S.; Zhao, M.; Park, A. H. A.; Fennell, P. S.; Shen, L.; Fan, L. S. Biomass-based chemical looping technologies: The good, the bad and the future. *Energy and Environmental Science*. 2017. <https://doi.org/10.1039/c6ee03718f>.
- (41) Fridahl, M.; Lehtveer, M. Bioenergy with carbon capture and storage (BECCS): Global potential, investment preferences, and deployment barriers. *Energy Res. Soc. Sci.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.03.019>.
- (42) Byrne, M. Impact of ocean warming and ocean acidification on marine invertebrate life history stages: Vulnerabilities and potential for persistence in a changing ocean. In *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*; 2011.
- (43) Williamson, P.; Wallace, D. W. R.; Law, C. S.; Boyd, P. W.; Collos, Y.; Croot, P.; Denman, K.; Riebesell, U.; Takeda, S.; Vivian, C. Ocean fertilization for geoengineering: A review of effectiveness, environmental impacts and emerging governance. *Process Saf. Environ. Prot.* **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.10.007>.
- (44) Lampitt, R. S.; Achterberg, E. P.; Anderson, T. R.; Hughes, J. A.; Iglesias-Rodriguez, M. D.; Kelly-Gerreyn, B. A.; Lucas, M.; Popova, E. E.; Sanders, R.; Shepherd, J. G.; Smythe-Wright, D.; Yool, A. Ocean fertilization: A potential means of geoengineering? *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2008**. <https://doi.org/10.1098/rsta.2008.0139>.
- (45) Sanna, A.; Uibu, M.; Caramanna, G.; Kuusik, R.; Maroto-Valer, M. M. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews*. 2014. <https://doi.org/10.1039/c4cs00035h>.

-
- (46) Santos, R. M.; Van Bouwel, J.; Vandevelde, E.; Mertens, G.; Elsen, J.; Van Gerven, T. Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.004>.
- (47) Renforth, P.; Washbourne, C. L.; Taylder, J.; Manning, D. A. C. Silicate production and availability for mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* **2011**. <https://doi.org/10.1021/es103241w>.
- (48) Veselovskaya, J. V.; Parunin, P. D.; Netskina, O. V.; Okunev, A. G. A Novel Process for Renewable Methane Production: Combining Direct Air Capture by K₂CO₃/Alumina Sorbent with CO₂ Methanation over Ru/Alumina Catalyst. *Top. Catal.* **2018**. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0997-z>.
- (49) Realmonte, G.; Drouet, L.; Gambhir, A.; Glynn, J.; Hawkes, A.; Köberle, A. C.; Tavoni, M. An inter-model assessment of the role of direct air capture in deep mitigation pathways. *Nat. Commun.* **2019**. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10842-5>.
- (50) Kumar, A.; Madden, D. G.; Lusi, M.; Chen, K. J.; Daniels, E. A.; Curtin, T.; Perry, J. J.; Zaworotko, M. J. Direct Air Capture of CO₂ by Physisorbent Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (48), 14372–14377. <https://doi.org/10.1002/anie.201506952>.
- (51) Darunte, L. A.; Oetomo, A. D.; Walton, K. S.; Sholl, D. S.; Jones, C. W. Direct Air Capture of CO₂ Using Amine Functionalized MIL-101(Cr). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5761–5768. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01692>.
- (52) Drechsler, C.; Agar, D. W. Simulation and optimization of a novel moving belt adsorber concept for the direct air capture of carbon dioxide. *Comput. Chem. Eng.* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.04.023>.
- (53) Seipp, C. A.; Williams, N. J.; Kidder, M. K.; Custelcean, R. CO₂ Capture from Ambient Air by Crystallization with a Guanidine Sorbent. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (4), 1042–1045. <https://doi.org/10.1002/anie.201610916>.
- (54) Veselovskaya, J. V.; Derevschikov, V. S.; Kardash, T. Y.; Stonkus, O. A.; Trubitsina, T. A.; Okunev, A. G. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Al₂O₃ composite sorbent. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2013**, *17*, 332–340.
-

- <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.05.006>.
- (55) Smith, P.; Davis, S. J.; Creutzig, F.; Fuss, S.; Minx, J.; Gabrielle, B.; Kato, E.; Jackson, R. B.; Cowie, A.; Kriegler, E.; Van Vuuren, D. P.; Rogelj, J.; Ciais, P.; Milne, J.; Canadell, J. G.; McCollum, D.; Peters, G.; Andrew, R.; Krey, V.; Shrestha, G.; Friedlingstein, P.; Gasser, T.; Grübler, A.; Heidug, W. K.; Jonas, M.; Jones, C. D.; Kraxner, F.; Littleton, E.; Lowe, J.; Moreira, J. R.; Nakicenovic, N.; Obersteiner, M.; Patwardhan, A.; Rogner, M.; Rubin, E.; Sharifi, A.; Torvanger, A.; Yamagata, Y.; Edmonds, J.; Yongsung, C. Biophysical and economic limits to negative CO₂ emissions. *Nature Climate Change*. 2016. <https://doi.org/10.1038/nclimate2870>.
- (56) Renforth, P.; Kruger, T. Coupling mineral carbonation and ocean liming. In *Energy and Fuels*; 2013. <https://doi.org/10.1021/ef302030w>.
- (57) Renforth, P.; Jenkins, B. G.; Kruger, T. Engineering challenges of ocean liming. *Energy* **2013**. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.006>.
- (58) Kühn, M.; Clauser, C. Mineralische bindung von CO₂ bei der speicherung im untergrund in Geothermischen reservoiren. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2006**, 78 (4), 425–434. <https://doi.org/10.1002/cite.200600019>.
- (59) Turley, C.; Findlay, H. S. Ocean Acidification. In *Climate Change: Observed Impacts on Planet Earth: Second Edition*; 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63524-2.00018-X>.
- (60) Béarat, H.; Mckelvy, M. J.; Chizmeshya, A. V. G.; Gormley, D.; Nunez, R.; Carpenter, R. W.; Squires, K.; Wolf, G. H. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. *Environ. Sci. Technol.* **2006**. <https://doi.org/10.1021/es0523340>.
- (61) Mun, M.; Cho, H. Mineral carbonation for carbon sequestration with industrial waste. In *Energy Procedia*; 2013. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.633>.
- (62) Herzog, H. Carbon Sequestration via Mineral Carbonation : Overview and Assessment. **2002**, Nr. March.
- (63) Lackner, K.; Ziock, H.; Grimes, P.; Associates, G. Carbon Dioxide Extraction From Air:Is It An Option? **1999**, 836.

-
- (64) Lackner, K. S. Capture of carbon dioxide from ambient air. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2009**. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-01150-3>.
- (65) Veneman, R.; Kamphuis, H.; Brilman, D. W. F. Post-combustion CO₂ capture using supported amine sorbents: A process integration study. In *Energy Procedia*; 2013. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.089>.
- (66) Goeppert, A.; Czaun, M.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. *Energy & Environmental Science*. 2012, S 7833. <https://doi.org/10.1039/c2ee21586a>.
- (67) Yu, C.-H. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*. 2012. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>.
- (68) Viebahn, P.; Scholz, A.; Zelt, O. The potential role of direct air capture in the German energy research program—results of a multi-dimensional analysis. *Energies* **2019**. <https://doi.org/10.3390/en12183443>.
- (69) Broehm, M.; Strefler, J.; Bauer, N. Techno-Economic Review of Direct Air Capture Systems for Large Scale Mitigation of Atmospheric CO₂. *SSRN Electron. J.* **2015**. <https://doi.org/10.2139/ssrn.2665702>.
- (70) Sandalow, D.; Friedmann, J.; McCormick, C.; McCoy, S. Direct Air Capture - ICEF Roadmap 2018. *Direct Air Capture Carbon Dioxide - ICEF Roadmap 2018* **2018**.
- (71) Baciocchi, R.; Storti, G.; Mazzotti, M. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2006**, 45 (12), 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.03.015>.
- (72) Mahmoudkhani, M.; Heidel, K. R.; Ferreira, J. C.; Keith, D. W.; Cherry, R. S. Low energy packed tower and caustic recovery for direct capture of CO₂ from air. *Energy Procedia* **2009**, 1 (1), 1535–1542. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.201>.
- (73) Keith, D. W.; Ha-Duong, M.; Stolaroff, J. K. Climate strategy with CO₂ capture from the air. *Clim. Change* **2006**. <https://doi.org/10.1007/s10584-005-9026-x>.
- (74) Stolaroff, J. K.; Keith, D. W.; Lowry, G. V. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42 (8), 2728–2735.
-

-
- (75) Nikulshina, V.; Ayesa, N.; Gálvez, M. E.; Steinfeld, A. Feasibility of Na-based thermochemical cycles for the capture of CO₂ from air-Thermodynamic and thermogravimetric analyses. *Chem. Eng. J.* **2008**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.007>.
- (76) Mazzotti, M.; Carlos, J.; Allam, R.; Lackner, K. S.; Meunier, F.; Rubin, E. M.; Sanchez, J. C.; Yogo, K.; Zevenhoven, R. Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide. *IPCC Spec. Rep. Carbon dioxide Capture Storage* **2005**.
- (77) Baciocchi, R.; Storti, G.; Mazzotti, M. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2006**. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.03.015>.
- (78) Zeman, F. S. Energy and Material Balance of CO₂ Capture from Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (21), 7558–7563. <https://doi.org/10.1021/es070874m>.
- (79) Mahmoudkhani, M.; Heidel, K. R.; Ferreira, J. C.; Keith, D. W.; Cherry, R. S. Low energy packed tower and caustic recovery for direct capture of CO₂ from air. In *Energy Procedia*; 2009; Bd. 1, S 1535–1542. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.201>.
- (80) Stolaroff, J. K.; Keith, D. W.; Lowry, G. V. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray. *Environ. Sci. Technol.* **2008**. <https://doi.org/10.1021/es702607w>.
- (81) Pirngruber, G. D.; Cassiano-Gaspar, S.; Louret, S.; Chaumonnot, A.; Delfort, B. Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO₂ capture—A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data. *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.175>.
- (82) Chen, Z.; Deng, S.; Wei, H.; Wang, B.; Huang, J.; Yu, G. Polyethylenimine-impregnated resin for high CO₂ adsorption: an efficient adsorbent for CO₂ capture from simulated flue gas and ambient air. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (15), 6937–6945. <https://doi.org/10.1021/am400661b>.
- (83) Lu, W.; Sculley, J. P.; Yuan, D.; Krishna, R.; Zhou, H.-C. Carbon Dioxide Capture from Air Using Amine-Grafted Porous Polymer Networks. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4057–
-

4061. <https://doi.org/10.1021/jp311512q>.
- (84) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, a O.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* **2010**, *329* (5990), 424–428. <https://doi.org/10.1126/science.1192160>.
- (85) Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106* (49), 20637–20640. <https://doi.org/10.1073/pnas.0909718106>.
- (86) Bae, Y.-S.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Enhancement of CO₂/N₂ selectivity in a metal-organic framework by cavity modification. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (15), 2131. <https://doi.org/10.1039/b900390h>.
- (87) Keith, D. W.; Holmes, G.; St. Angelo, D.; Heidel, K. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. *Joule* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.006>.
- (88) Holmes, G.; Keith, D. W. An air-liquid contactor for large-scale capture of CO₂ from air. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0137>.
- (89) Holmes, G.; Nold, K.; Walsh, T.; Heidel, K.; Henderson, M. A.; Ritchie, J.; Klavins, P.; Singh, A.; Keith, D. W. Outdoor prototype results for direct atmospheric capture of carbon dioxide. In *Energy Procedia*; 2013. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.537>.
- (90) Kramer, D. Can carbon capture from air shift the climate change equation? *Phys. Today* **2018**. <https://doi.org/10.1063/PT.3.4018>.
- (91) CORDIS. Carbon dioxide storage-Result In Brief <https://cordis.europa.eu/article/id/92344-carbon-dioxide-storage> (accessed Dez 29, 2020).
- (92) Blue Crude: Sunfire produziert nachhaltigen Erdölersatz <https://www.sunfire.de/de/news/detail/blue-crude-sunfire-produziert-nachhaltigen-erdoelersatz>.

- (93) Synthetisches Erdöl Massenproduktion von Blue Crude soll 2020 starten <https://www.sunfire.de/de/news/detail/blue-crude-sunfire-produziert-nachhaltigen-erdoelersatz> (accessed Dez 29, 2020).
- (94) EDL. Renewable jet fuel from air- Rotterdam The Hague Airport initiates study for the production of renewable jet fuel from air <http://www.edl.poerner.de/en/news-edl/edl-pressemeldung/news/erneuerbarer-flugtreibstoff-aus-luft/> (accessed Dez 29, 2020).
- (95) Global Thermostat. A Unique Capture Process - Global Thermostat <https://globalthermostat.com/a-unique-capture-process/> (accessed Dez 30, 2020).
- (96) Kaiser, P.; Unde, R. B.; Kern, C.; Jess, A. Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemie Ing. Tech.* **2013**, *85* (4), 489–499.
- (97) Huff, C. A.; Sanford, M. S. Cascade Catalysis for the Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (45), 18122–18125. <https://doi.org/10.1021/ja208760j>.
- (98) Courtemanche, M. A.; Légaré, M. A.; Maron, L.; Fontaine, F. G. A highly active phosphine-borane organocatalyst for the reduction of CO₂ to methanol using hydroboranes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (25), 9326–9329. <https://doi.org/10.1021/ja404585p>.
- (99) Karelavic, A.; Ruiz, P. Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* **2013**, *301*, 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.009>.
- (100) Schaaf, T.; Grünig, J.; Schuster, M.; Orth, A. Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz - Methanisierung von CO₂-haltigen Gasen. *Chemie Ing. Tech.* **2014**, *86* (4), 476–485. <https://doi.org/10.1002/cite.201300144>.
- (101) Hao, C.; Wang, S.; Li, M.; Kang, L.; Ma, X. Hydrogenation of CO₂ to formic acid on supported ruthenium catalysts. *Catal. Today* **2011**, *160* (1), 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.034>.
- (102) Zhang, Z.; Hu, S.; Song, J.; Li, W.; Yang, G.; Han, B. Hydrogenation of CO₂ to formic acid promoted by a diamine-functionalized ionic liquid. *ChemSusChem* **2009**, *2* (3), 234–

238. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800252>.
- (103) Leitner, W. Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and Its Derivatives from CO₂. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1995, S 2207–2221. <https://doi.org/10.1002/anie.199522071>.
- (104) Steinberg, M. United States Patent, Synthetic Carbonaceous Fuels and Feedstocks. **1980**.
- (105) KIT. Power-to-Liquid: 200 Liter Sprit aus Solarstrom und dem Kohlenstoffdioxid der Umgebungsluft. *KIT Press. 103* **2017**.
- (106) ZSW. More efficient Direct Air Capture of CO₂ for regenerative fuels <https://www.zsw-bw.de/en/newsroom/news/news-detail/news/detail/News/more-efficient-direct-air-capture-of-co2-for-regenerative-fuels.html> (accessed Dez 30, 2020).
- (107) Solar fuel breakthrough SUN-to-LIQUID produces solar kerosene from sunlight, water and CO₂ https://www.sun-to-liquid.eu/page/media_items/sun-to-liquid-project-press-release14.php (accessed Dez 28, 2020).
- (108) Veselovskaya, J. V.; Parunin, P. D.; Netskina, O. V.; Okunev, A. G. A Novel Process for Renewable Methane Production: Combining Direct Air Capture by K₂CO₃/Alumina Sorbent with CO₂ Methanation over Ru/Alumina Catalyst. *Top. Catal.* **2018**. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0997-z>.
- (109) Veselovskaya, J. V.; Lysikov, A. I.; Netskina, O. V.; Kuleshov, D. V.; Okunev, A. G. K₂CO₃-Containing Composite Sorbents Based on Thermally Modified Alumina: Synthesis, Properties, and Potential Application in a Direct Air Capture/Methanation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05457>.
- (110) Bundesregierung. Das Energiekonzept 2050 <https://www.bundesregierung.de/resource/blob/997532/778196/8c6acc2c59597103d1ff9a437acf27bd/infografik-energie-textversion-data.pdf?download=1> (accessed Dez 30, 2020).
- (111) Bode, Sven; Groscurth, H.-M. Discussion Paper Nr. 9 “Power-to-heat” oder “Power-to-gas”? https://www.arrhenius.de/uploads/media/arrhenius_DP_9_-_Power-to-heat.pdf (accessed Dez 30, 2020).
- (112) Winkler-Goldstein, R.; Rastetter, A. Power to Gas: The Final Breakthrough for the

- Hydrogen Economy? *Green* **2013**, 3 (1), 69–78. <https://doi.org/10.1515/green-2013-0001>.
- (113) Sterner, M.; Stadler, I. *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*; 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37380-0>.
- (114) Sterner, M. *Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems. Limiting global warming by transforming energy systems*; 2009.
- (115) Specht, M.; Brellocks, J.; Frick, V.; Stürmer, B.; Zuberbühler, U.; Sterner, M.; Waldstein, G. Speicherung von bioenergie und erneuerbarem strom im erdgasnetz. *Erdoel Erdgas Kohle* **2010**.
- (116) Agerborg, J.; Lingehed, E. Integration of Power-to-Gas in Gasendal and GoBiGas. *Publications.Lib.Chalmers.Se* **2013**.
- (117) Strohbach, O. Weltpremiere : Audi eröffnet <https://www.audi-mediacybercenter.com/de/pressemitteilungen/weltpremiere-audi-eroeffnet-power-to-gas-anlage-784>.
- (118) Schiebahn, S.; Grube, T.; Robinius, M.; Zhao, L.; Otto, A.; Kumar, B.; Weber, M.; Stolten, D. Power to Gas. In *Transition to Renewable Energy Systems*; 2013; S 813–848. <https://doi.org/10.1002/9783527673872.ch39>.
- (119) Gutiérrez-Martín, F.; Rodríguez-Antón, L. M. Power-to-SNG technology for energy storage at large scales. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.097>.
- (120) Schaaf, T.; Grünig, J.; Schuster, M. R.; Rothenfluh, T.; Orth, A. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy. Sustain. Soc.* **2014**, 4 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>.
- (121) Lunde, P.; Kester, F. Kinetics of carbon-dioxide methanation on a ruthenium catalyst. *Pap. Am. Chem. Soc.* **1972**, 0, 11–27.
- (122) Kowalczyk, Z.; Stołeccki, K.; Raróg-Pilecka, W.; Miśkiewicz, E.; Wilczkowska, E.; Karpiński, Z. Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 342 (1–2), 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.040>.

-
- (123) Falbo, L.; Martinelli, M.; Visconti, C. G.; Lietti, L.; Bassano, C.; Deiana, P. Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.066>.
- (124) BVEG. Speichervolumen in Deutschland <https://www.bveg.de/Erdgas/Erdgasspeicher/Speichervolumen-in-Deutschland> (accessed Jan 3, 2021).
- (125) Bathen, Dieter; Breitbach, M. *Adsorptionstechnik*; Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- (126) Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*; Wiley: New York, 1984.
- (127) Goeppert, A.; Czaun, M.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. a. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (7), 7833. <https://doi.org/10.1039/c2ee21586a>.
- (128) McDonald, T. M.; Ram Lee, W.; Mason, J. A.; Wiers, B. M.; Seop Hong, C. Capture of Carbon Dioxide from Air and Flue Gas in the Alkylamine-Appended Metal-Organic Framework mmen-Mg₂(dobpdc). *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7056–7065.
- (129) Demessence, A.; D'Alessandro, D. M.; Lin Foo, M.; Long, J. R. Strong CO₂ Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal-Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8784–8786.
- (130) Li, J.-R.; Ma, Y.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (15–16), 1791–1823. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012>.
- (131) Goeppert, A.; Czaun, M.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20164–20167. <https://doi.org/10.1021/ja2100005>.
- (132) Choi, S.; Drese, J. H.; Eisenberger, P. M.; Jones, C. W. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air. *Environ. Sci. Technol.* **2011**,
-

- 45 (6), 2420–2427. <https://doi.org/10.1021/es102797w>.
- (133) Chaikittisilp, W.; Kim, H.; Jones, C. W. Mesoporous Alumina-Supported Amines as Potential Steam-Stable Adsorbents for Capturing CO₂ from Simulated Flue Gas and Ambient Air. **2011**, 5528–5537.
- (134) Chaikittisilp, W.; Khunsupat, R.; Chen, T. T.; Jones, C. W. Poly(allylamine)-mesoporous silica composite materials for CO₂ capture from simulated flue gas or ambient air. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**. <https://doi.org/10.1021/ie201584t>.
- (135) Gebald, C.; Wurzbacher, J. A.; Tingaut, P.; Steinfeld, A. Stability of amine-functionalized cellulose during temperature-vacuum-swing cycling for CO₂ capture from air. *Environ. Sci. Technol.* **2013**. <https://doi.org/10.1021/es401731p>.
- (136) Gebald, C.; 2014. Development of amine-functionalized adsorbent for carbon dioxide capture from atmospheric air. *ETH Zürich* **2014**.
- (137) Lu, W.; Sculley, J. P.; Yuan, D.; Krishna, R.; Zhou, H. C. Carbon dioxide capture from air using amine-grafted porous polymer networks. *J. Phys. Chem. C* **2013**. <https://doi.org/10.1021/jp311512q>.
- (138) Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Amine-bearing mesoporous silica for CO₂ removal from dry and humid air. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65 (11), 3695–3698. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.02.044>.
- (139) Veneman, R.; Frigka, N.; Zhao, W.; Li, Z.; Kersten, S.; Brilman, W. Adsorption of H₂O and CO₂ on supported amine sorbents. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.07.014>.
- (140) Chaikittisilp, W.; Kim, H. J.; Jones, C. W. Mesoporous alumina-supported amines as potential steam-stable adsorbents for capturing CO₂ from simulated flue gas and ambient air. *Energy and Fuels* **2011**, 25, 5528–5537. <https://doi.org/10.1021/ef201224v>.
- (141) Veneman, R.; Li, Z. S.; Hogendoorn, J. a.; Kersten, S. R. a.; Brilman, D. W. F. Continuous CO₂ capture in a circulating fluidized bed using supported amine sorbents. *Chem. Eng. J.* **2012**, 207–208, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.100>.
- (142) Alesi, W. R.; Kitchin, J. R. Evaluation of a Primary Amine-Functionalized Ion-Exchange Resin for CO₂ Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 6907–6915.

- <https://doi.org/10.1021/ie300452c>.
- (143) Buijs, W.; De Flart, S. Direct Air Capture of CO₂ with an Amine Resin: A Molecular Modeling Study of the CO₂ Capturing Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02613>.
- (144) VERSTEEG, G. F.; VAN DIJCK, L. A. J.; VAN SWAAIJ, W. P. M. ON THE KINETICS BETWEEN CO₂ AND ALKANOLAMINES BOTH IN AQUEOUS AND NON-AQUEOUS SOLUTIONS. AN OVERVIEW. *Chem. Eng. Commun.* **1996**, *144* (1), 113–158. <https://doi.org/10.1080/00986449608936450>.
- (145) Li, K.; Kress, J. D.; Mebane, D. S. The Mechanism of CO₂ Adsorption under Dry and Humid Conditions in Mesoporous Silica-Supported Amine Sorbents. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (41), 23683–23691. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08808>.
- (146) Schoder, M.; Armbruster, U.; Martin, A. Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan unter erhöhten Drücken. *Chemie Ing. Tech.* **2013**, *85* (3), 344–352. <https://doi.org/10.1002/cite.201200112>.
- (147) Mori, S.; Xu, W. C.; Ishidzuki, T.; Ogasawara, N.; Imai, J.; Kobayashi, K. Mechanochemical activation of catalysts for CO₂ methanation. *Appl. Catal. A Gen.* **1996**. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00319-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00319-3).
- (148) Lunde, P. J.; Kester, F. L. Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1974**. <https://doi.org/10.1021/i260049a005>.
- (149) Koschany, F.; Schlereth, D.; Hinrichsen, O. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.026>.
- (150) Wang, W.; Gong, J. Methanation of carbon dioxide: An overview. *Front. Chem. Eng. China* **2011**. <https://doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3>.
- (151) Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P. L. Supported catalysts for CO₂ methanation: A review. *Catalysts*. 2017. <https://doi.org/10.3390/catal7020059>.
- (152) Schoder, M.; Armbruster, U.; Martin, A. Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan unter erhöhten Drücken. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2013**. <https://doi.org/10.1002/cite.201200112>.

-
- (153) Lunde, P. J.; Kester, F. L. Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst. *J. Catal.* **1973**. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90159-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90159-0).
- (154) Janke, C.; Duyar, M. S.; Hoskins, M.; Farrauto, R. Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *152–153*, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.016>.
- (155) Gao, J.; Wang, Y.; Ping, Y.; Hu, D.; Xu, G.; Gu, F.; Su, F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* **2012**. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- (156) Behr, A.; Agar, D. W.; Jörissen, J. *Einführung in die Technische Chemie*; 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-8274-2195-1>.
- (157) Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2011**. <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>.
- (158) Ibraeva, Z. A.; Nekrasov, N. V.; Gudkov, B. S.; Yakerson, V. I.; Beisembaeva, Z. T.; Golosman, E. Z.; Kiperman, S. L. Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Theor. Exp. Chem.* **1991**. <https://doi.org/10.1007/BF00531916>.
- (159) Chiang, J. H.; Hopper, J. R. Kinetics of the Hydrogenation of Carbon Dioxide over Supported Nickel. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**. <https://doi.org/10.1021/i300010a011>.
- (160) Herrera Delgado, K.; Maier, L.; Tischer, S.; Zellner, A.; Stotz, H.; Deutschmann, O. Surface reaction kinetics of steam- and CO₂-reforming as well as oxidation of methane over nickel-based catalysts. *Catalysts* **2015**. <https://doi.org/10.3390/catal5020871>.
- (161) DVGW Regelwerk. *Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G 260 (A)*; 2013.
- (162) Christen, D. S. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*, 2. Auflage.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- (163) Christen, D. S. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*, 2. Auflage.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88975-5>.
- (164) VDI. *VDI-Wärmeatlas*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
-

- <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3>.
- (165) Wiegleb, G. *Gasmestechnik in Theorie und Praxis*; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-10687-4>.
- (166) Grant Glover, T.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Britt, D.; Yaghi, O. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. *Chem. Eng. Sci.* **2011**. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.002>.
- (167) Chen, B.; Xiang, S.; Qian, G. Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules. *Acc. Chem. Res.* **2010**. <https://doi.org/10.1021/ar100023y>.
- (168) Sayari, A.; Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171* (3), 760–774. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>.
- (169) Choi, S.; Watanabe, T.; Bae, T. H.; Sholl, D. S.; Jones, C. W. Modification of the Mg/DOBDC MOF with amines to enhance CO₂ adsorption from ultradilute gases. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**. <https://doi.org/10.1021/jz300328j>.
- (170) Couck, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Rémy, T.; Gascon, J.; Kapteijn, F. An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO₂ and CH₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**. <https://doi.org/10.1021/ja900555r>.
- (171) Fauth, D. J.; Frommell, E. A.; Hoffman, J. S.; Reasbeck, R. P.; Pennline, H. W. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture. In *Fuel Processing Technology*; 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.012>.
- (172) Xu, X.; Song, C.; Andresen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture. *Energy and Fuels* **2002**, *16* (6), 1463–1469. <https://doi.org/10.1021/ef020058u>.
- (173) Lee, S. C.; Hsieh, C. C.; Chen, C. H.; Chen, Y. S. CO₂ adsorption by Y-type zeolite impregnated with amines in indoor air. *Aerosol Air Qual. Res.* **2013**. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0134>.
- (174) Villegas, L.; Masset, F.; Guilhaume, N. Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal

- reforming activity. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *320*, 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.12.011>.
- (175) Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106* (49), 20637–20640. <https://doi.org/10.1073/pnas.0909718106>.
- (176) Kizzie, A. C.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. Effect of humidity on the performance of microporous coordination polymers as adsorbents for CO₂ capture. *Langmuir* **2011**, *27* (10), 6368–6373. <https://doi.org/10.1021/la200547k>.
- (177) Li, K.; Kress, J. D.; Mebane, D. S. The Mechanism of CO₂ Adsorption under Dry and Humid Conditions in Mesoporous Silica-Supported Amine Sorbents. *J. Phys. Chem. C* **2016**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08808>.
- (178) Hahn, M. W.; Steib, M.; Jentys, A.; Lercher, J. A. Mechanism and kinetics of CO₂ adsorption on surface bonded amines. *J. Phys. Chem. C* **2015**. <https://doi.org/10.1021/jp512001t>.
- (179) Keseberg, D. Untersuchungen zur Herstellung und Leistungsfähigkeit neuartiger aminfunktionalisierter Adsorbentien zur Adsorption von Kohlenstoffdioxid, Technische Universität Dortmund, 2012.
- (180) Alesi, W. R.; Kitchin, J. R. Evaluation of a primary amine-functionalized ion-exchange resin for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**. <https://doi.org/10.1021/ie300452c>.
- (181) Veneman, R. Adsorptive systems for post-combustion CO₂ capture, Universiteit Twente, TNW, 2015.
- (182) Caplow, M. Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (24), 6795–6803. <https://doi.org/10.1021/ja01026a041>.
- (183) Rönsch, S.; Ortwein, A. Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen. *Chemie Ing. Tech.* **2011**, *83* (8), 1200–1208. <https://doi.org/10.1002/cite.201100013>.
- (184) Traa, Y.; Weitkamp, J. Kinetik der Methanisierung von Kohlendioxid an Ruthenium auf Titandioxid. *Chem. Ing. Tech.* **1998**, Nr. 70, 1428–1430.

-
- (185) Kwak, J. H.; Kovarik, L.; Szanyi, J. CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity. *ACS Catal.* **2013**, 2449–2455. <https://doi.org/10.1021/cs400381f>.
- (186) Kast, W. *Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und Technische Verfahren*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1988.
- (187) Do, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*; Imperial College Press, 1998; Bd. 2. <https://doi.org/10.1142/9781860943829>.
- (188) Lee, A.; Mebane, D.; Fauth, D. J.; Miller, D. C. A model for the adsorption kinetics of CO₂ on amine-impregnated mesoporous sorbents in the presence of water. In *28th Annual International Pittsburgh Coal Conference 2011, PCC 2011*; 2011.
- (189) Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*; Butterworths, 1987; Bd. 43. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80096-4).
- (190) Blanco, J.; Martin, M. P.; Knapp, C.; Alvarez, E. Adsorption of Traces of Chlorinated Aromatic Hydrocarbons : Design Parameters for Monolithic Adsorbents. **2000**, *17* (4), 215–219.
- (191) Hayes, R. E.; Mmbaga, J. P. *Introduction to chemical reactor analysis*, 2. Auflage.; CRC Press, 2013.
- (192) Hayes, R. E.; Kolaczkowski, S. T. *Introduction to Catalytic Combustion*; Gordon and Breach: Australia, 1997.
- (193) Strauß, K. *Kraftwerkstechnik: zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*, 6. Auflage.; Springer: Heidelberg, 2009.
- (194) Xu, J.; Froment, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE J.* **1989**, *35* (1), 88–96. <https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.
- (195) Brooks, K. P.; Hu, J.; Zhu, H.; Kee, R. J. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (4), 1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.020>.
- (196) Lunde, P. J. Modeling, Simulation, and Operation of a Sabatier Reactor. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1974**. <https://doi.org/10.1021/i260051a007>.
-

-
- (197) Branan, C. R. *Rules of thumb for chemical engineers: a manual of quick, accurate solutions to everyday process engineering problems*, 3. Auflage.; Gulf Professional Pub.: Amsterdam ; New York, 2002. <https://doi.org/10.5860/choice.36-2782>.
- (198) Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chemical reactor analysis and design*, 2. Auflage.; Wiley: New York, 1990.
- (199) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2000. <https://doi.org/10.1108/eb049034>.
- (200) REISS, G. Die Verwendung Von Molekularsieb-Zeolithe in Der Adsorptionstechnik. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **1975**, *19* (1–2), 137–164.
- (201) Farag, H. a. a.; Ezzat, M. M.; Amer, H.; Nashed, A. W. Natural gas dehydration by desiccant materials. *Alexandria Eng. J.* **2011**, *50* (4), 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.020>.
- (202) Turton, Richard; Bailie, R. C. et al. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes Fourth Edition*, 3. Auflage.; Pearson: Upper Saddle River, NJ, 2009.
- (203) Brunner, F.; Wellig, B.; Liem, P.; Olsen, D. *Einführung in die energetische Prozessintegration mit der Pinch-Methode*, 2. Auflage.; 2015.
- (204) Woods, D. R. *Rules of Thumb in Engineering Practice*, 1.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527611119.ch1>.
- (205) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. BMWi - Bundeskabinett beschließt höheren CO₂-Preis, Entlastungen bei Strompreisen und für Pendler <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2020/20200520-bundeskabinett-beschliesst-hoeheren-co2-preis.html> (accessed Jan 7, 2021).
- (206) Keith, D. W.; Ha-Duong, M.; Stolaroff, J. K. Climate Strategy with CO₂ Capture from the Air. *Clim. Change* **2005**, *74* (1–3), 17–45. <https://doi.org/10.1007/s10584-005-9026-x>.
- (207) House, K. Z.; Baclig, A. C.; Ranjan, M.; van Nierop, E. A.; Wilcox, J.; Herzog, H. J. Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* **2011**, S 20428–20433. <https://doi.org/10.1073/pnas.1012253108>.
-

- (208) Simon, A. J.; Kaahaaina, N. B.; Friedmann, S. J.; Aines, R. D. Systems Analysis and Cost Estimates for Large Scale Capture of Carbon Dioxide from Air. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 2893–2900.
- (209) Zeman, F. Reducing the cost of ca-based direct air capture of CO₂. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (19), 11730–11735. <https://doi.org/10.1021/es502887y>.
- (210) Nikulshina, V.; Hirsch, D.; Mazzotti, M.; Steinfeld, A. CO₂ capture from air and co-production of H₂ via the Ca(OH)₂-CaCO₃ cycle using concentrated solar power-Thermodynamic analysis. *Energy* **2006**, *31* (12), 1379–1389. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.09.014>.
- (211) Simon, A. J.; Kaahaaina, N. B.; Friedmann, S. J.; Aines, R. D. Energy Procedia Systems Analysis and Cost Estimates for Large Scale Capture of Carbon Dioxide from Air. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 2893–2900. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.196>.

Anhang

Anhang A: Experimenten und Auswertungen

A-1: Präparationsmethode der Adsorbensprobe mit Ethylendiamin-Metal-Organic-Framework-74 (ED-MOF-74), Tetraethylenpentamin (TEPA) und Polyethylenimin (PEI)

Präparationsmethode der Adsorbensprobe mit TEPA und PEI

Die aufgeschnittenen Monolithe wurden zunächst in heißem Wasser gewaschen und für 2 h bei 150 °C getrocknet. Nebenbei wurden 50 g Böhmit im Ofen für 1,5 h bei einer Temperatur von 550 °C kalziniert. Anschließend wurde eine kolloidale Böhmit-Dispersion aus 12,5 g Böhmit und einer sauren Lösung von 4,6 g Salpetersäure (HNO₃ 65 Gew.-%) in 183 g H₂O angesetzt, wobei die Böhmit-Dispersion für 24 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Der zu beschichteten Monolith wurde zuvor in Ammoniak-Lösung (pH = 11,8) behandelt und anschließend mit Druckluft angetrocknet. Dann wurde der Monolith für 1 Sekunde in die Böhmit-Suspension getaucht und anschließend erneut mit Druckluft angetrocknet und weiter im Ofen bei 550 °C für 2 h getrocknet. Es hatte sich eine weiße poröse Schicht am Monolithen mit durchschnittlich 10 Gew.-% gebildet.

2 g Tetraethylenpentamin bzw. 4 g Polyethylenimin wurde in 25 ml Methanol gegeben, was eine Suspension bzw. eine Lösung bildete. Der zuvor mit Böhmit behandelte Monolith wurde in die Amine-Suspension bzw. Amine-Lösung eingetaucht und anschließend mit Druckluft angetrocknet. Der beschichtete Monolith wurde bei 115 °C im Ofen für 2 h getrocknet. Unter dieser Bedingung wurde eine Beschichtung von TEPA durchschnittlich mit 6 Gew.-% und von PEI durchschnittlich mit 8 Gew.-% am Monolithen gebildet.

Präparationsmethode der Adsorbensprobe mit ED-MOF-74

4 g Ethylendiamin modifiziertes Metal-Organic-Framework-74 wurde in 80 ml Ethanol/Wasser Gemisch (1:1) unter Rühren angegeben. Als Bindemittel wurde 0,1 ml Silres MSE 100 zu der Suspension gegeben. Der unbehandelte Monolith wurde anschließend in die ED-MOF-74 Lösung getaucht und danach mit Druckluft angetrocknet. Der beschichtete Monolith wurde bei 125 °C im Ofen für 2 Stunden getrocknet.

Die Immobilisierungsbeladung von jeweiliger Amin-Beschichtung wurde durch die Anzahl der Tauchbehandlung justiert.

Präparationsmethode der Adsorbensprobe mit Cellulose Bindemittel

4 g Bindemittel wurde in 100 mL Methanol gegeben. Parallel dazu wurden 4 g PEI bzw. 2 g TEPA in 25 mL Methanol gegeben und diese Lösung unter Rühren zu der zuvor angelegten Suspension gegeben. In diese Suspension wurde ein zuvor bei 125°C getrockneter Monolith getaucht, welcher anschließend bei 115°C getrocknet wurde.

Tab. A-1: Eigenschaften der Lewatit® VP OC 1065

Eigenschaften	Lewatit® VP OC 1065
Stickstoffgehalt	6.7 mol kg ⁻¹
Porenvolumen	0.27 cm ³ g ⁻¹
Porengröße	25 nm
Dichte	880 kg m ⁻³
Durchschnittliche Partikelgröße	0.7 mm

Tab. A-2: Eigenschaften von Corning® - 230 Zellen Dünnwand

Eigenschaften	Corning® - 230 Zellen Dünnwand
Wanddicke	0,1778 mm
Tonhöhe	1,676 mm
Geometrische Oberfläche	54,3 in ⁻¹
Frontalbereich öffnen	80%

Tab. A-3: Versuchsplan zur Parameteruntersuchung

sys. Nr.	Ver- such	Benennung	Tempe- ratur [°C]	Absolute Druck [bar]	Durchfluss [l/min]	Verhältnis CO₂:H₂	Zeit der Akti- vierung [min]
2	1	UmsatzU1	340,0	10	0,05	1:4	90
18	2	UmsatzU2	300,0	5	0,10	1:6	60
7	3	UmsatzU3	260,0	0	0,15	1:4	30
8	4	UmsatzU4	260,0	0	0,05	1:4	90
4	5	UmsatzU5	340,0	0	0,05	1:4	30
20	6	UmsatzU6	300,0	5	0,10	1:6	60
5	7	UmsatzU7	260,0	10	0,15	1:4	90
1	8	UmsatzU8	340,0	10	0,15	1:4	30
3	9	UmsatzU9	340,0	0	0,15	1:4	90
6	10	UmsatzU10	260,0	10	0,05	1:4	30
14	11	UmsatzU11	260,0	10	0,05	1:8	90
9	12	UmsatzU12	340,0	10	0,15	1:8	90
19	13	UmsatzU13	300,0	5	0,10	1:6	60
10	14	UmsatzU14	340,0	10	0,05	1:8	30
12	15	UmsatzU15	340,0	0	0,05	1:8	90
15	16	UmsatzU16	260,0	0	0,15	1:8	90
11	17	UmsatzU17	340,0	0	0,15	1:8	30
17	18	UmsatzU18	300,0	5	0,10	1:6	60
16	19	UmsatzU19	260,0	0	0,05	1:8	30
13	20	UmsatzU20	260,0	10	0,15	1:8	30

Tab. A-4: Eingestellte Durchflüsse des Versuchsplans zur Parameterstudie

$V_{\text{CO}_2+\text{H}_2}$ [l/min]	0,05				0,1		0,15			
Verhältnis $\text{CO}_2:\text{H}_2$	01:04		01:08		01:06		01:04		01:08	
i [-]	CO_2	H_2								
V_i [l/min]	0,010	0,040	0,006	0,044	0,014	0,086	0,030	0,120	0,017	0,133
$V_i\%$	2	8	1,1	8,9	1,4	8,6	2	8	1,1	8,9
V_{N_2} [l/min]	0,45				0,9		1,35			
V_{ges} [l/min]	0,50				1		1,5			

Anhang B: Modellierung und Simulation

Tab. B-1: Parameter des Toth-Isotherm Modells

Parameter	Wert	Beschreibung
T_0	353 K	Referenztemperatur
b_0	50.74 bar ⁻¹	Langmuir-Parameter
$\Delta H_{ads,CO_2}$	73.9×10 ³ J/mol	Adsorptionswärme
t_0	0.8029	Heterogenität der Adsorbensoberfläche
α	0.8356	Konstante
ns_0	3.217 mol/kg	Maximale CO ₂ -Kapazität
χ	-6.858	Konstante

Tab. B-2: Parameter des kinetischen Modells von CO₂ Adsorber

Parameter	Wert	Beschreibung
p_{tot}	101325 Pa	Gesamtdruck im System
ε_b	0.454	interpartikulär Leerraumanteil im Adsorberbett
$u_{g,s}$	0.06897 m s ⁻¹	Gasgeschwindigkeit an der Oberfläche
ψ_{ads}	0.0125	Volumenanteil des Adsorbens in der festen Phase
ρ_p	880 kg m ⁻³	Partikeldichte
d_p	0.7 mm	Partikelgröße
ΔH_{CO_2}	73.9 kJ mol ⁻¹	Adsorptionswärme von CO ₂
ΔH_{H_2O}	46 kJ mol ⁻¹	Adsorptionswärme von H ₂ O
$C_{N_2,0}$	44.615 mol m ⁻³	Anfangskonzentration von N ₂ im Adsorber
$T_{g,0}$	298.15 K	Anfangsgastemperatur

Parameter	Wert	Beschreibung
ε_p	0.23	Lückengrad
τ_p	2.3	Porentortuosität
M_{w,CO_2}	0.44 kg mol ⁻¹	Molekulargewicht von CO ₂
M_{w,H_2O}	0.18 kg mol ⁻¹	Molekulargewicht von H ₂ O
d_{pore}	25 nm	Durchschnittlicher Porendurchmesser
$C_{p,s}$	1.5 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	Wärmekapazität der Partikel
ρ_s	880 kg m ⁻³	Partikeldichte
Am_0	5896 mol m ⁻³	Anfängliche Aminkonzentration
R	8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Gas Konstante
Π	3.1415926	Konstante

Tabelle B-3: Gleichgewichtsparameter des kinetischen Modells

Parameter	Werte	Beschreibung
A_I	200	Reaktionsamplitude I
E_I	40000 J mol ⁻¹	Aktivierungsenergie der Reaktion I
ΔH_I	-73.9 kJ	Reaktionswärme der Reaktion I
ΔS_I	-225 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Reaktionsentropie der Reaktion I
A_{II}	5.2	Reaktionsamplitude II
E_{II}	40000 J mol ⁻¹	Aktivierungsenergie der Reaktion II
ΔH_{II}	-30 kJ	Reaktionswärme der Reaktion II
ΔS_{II}	-77 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Reaktionsentropie der Reaktion II
A_{III}	562	Reaktionsamplitude III
E_{III}	28200 J mol ⁻¹	Aktivierungsenergie der Reaktion III

Parameter	Werte	Beschreibung
H_{III}	-46 kJ	Reaktionswärme der Reaktion III
ΔS_{III}	-49 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Reaktionsentropie der Reaktion III

Tab. B-4: Kennzahlen

Kennzahl	Bezeichnung	Definition
Nu	Nusselt-Zahl	$\frac{\alpha * L}{\lambda}$
Pe _{heat}	Péclet-Zahl bezogen auf den Energietransport	$\frac{L * u}{\lambda}$
Pe _{mass}	Péclet-Zahl bezogen auf den Stofftransport	$\frac{L * u}{D}$
Pr	Prandtl-Zahl	$\frac{c_p * \mu}{\lambda}$
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{u * \rho * l}{\eta}$
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\mu}{\rho * D}$

Anhang C: Modellierung und Simulation

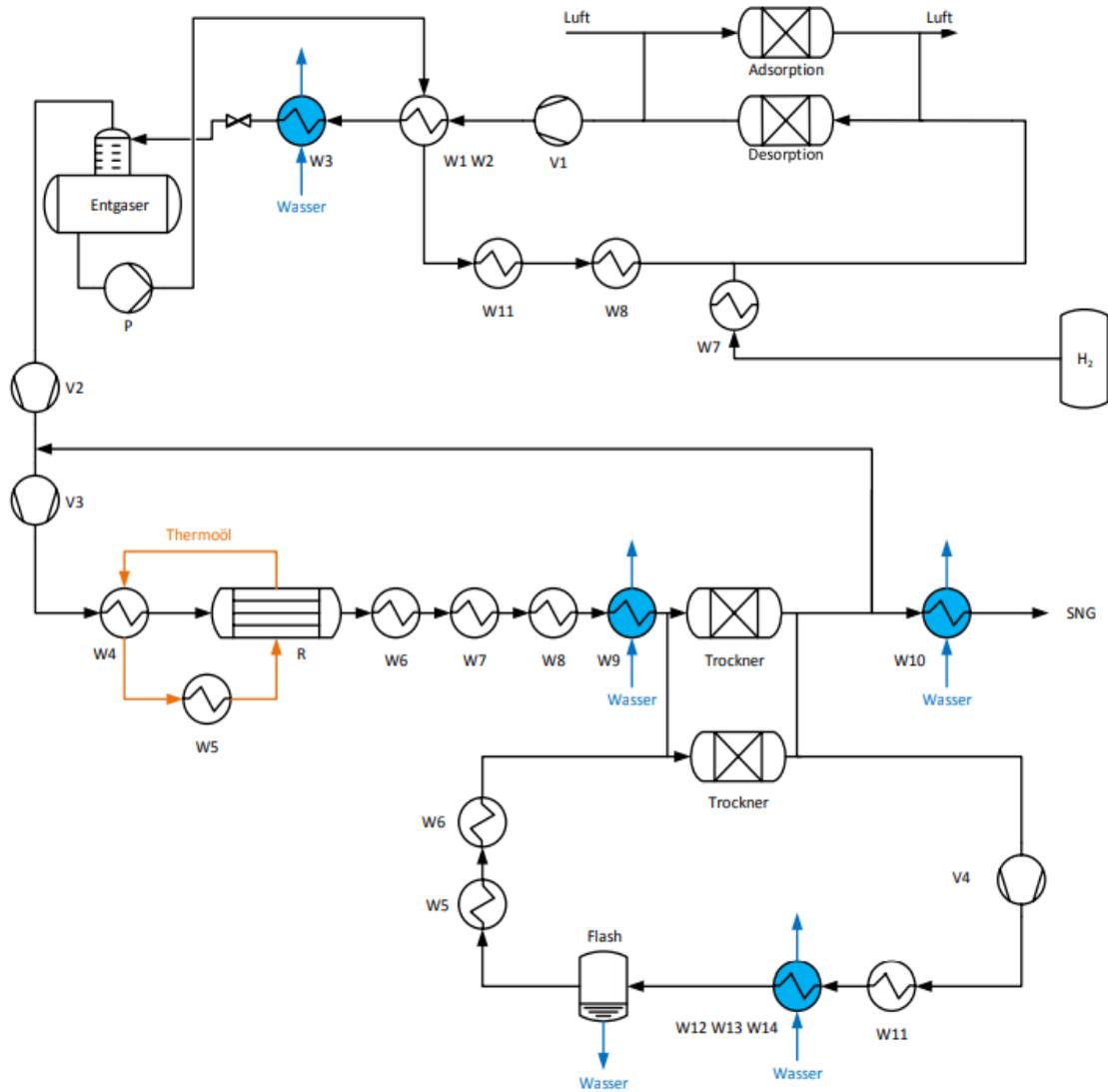


Abb.C-1: Fließbild des Gesamtprozesses mit Energieintegration

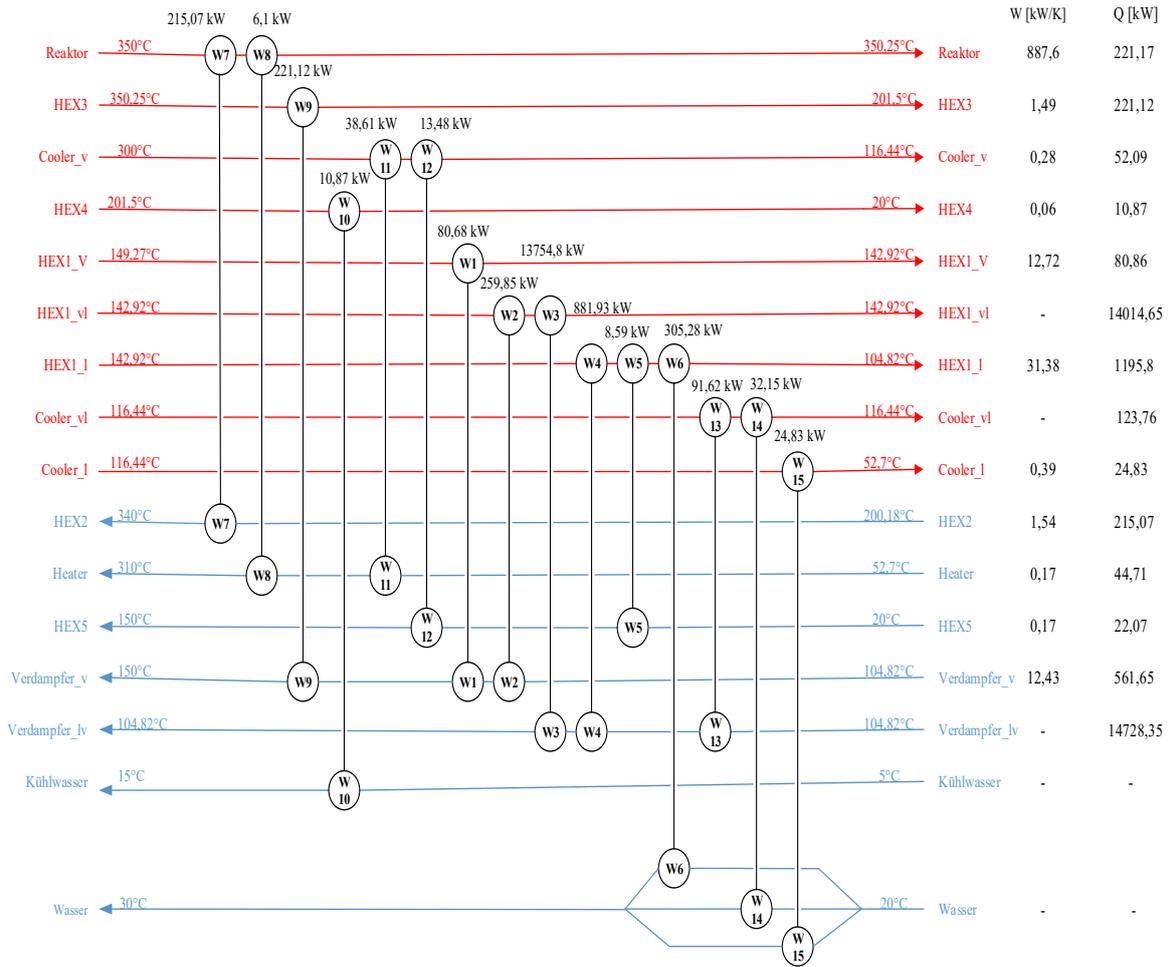


Abb.C-2: Maximale Wärmerückgewinnung Wärmeübertragernetzwerk (MER HEN)

Tabelle C-3: Geometrieparameter der Wärmeübertrager

WÜ	L [m]	$d_{i,Rohr}$ [m]	d_M [m]	Anzahl der Rohren	Anordnung der Rohren
W1/2/3/4	2	0,041	0,048	1465	v
W5	0,5	0,041	0,048	22	f
W6	1	0,041	0,048	36	v
W7	4	0,027	0,033	32	v
W8	1	0,021	0,027	21	f
W9	3	0,027	0,033	48	f
W10	2	0,021	0,027	137	f
W11	2	0,021	0,027	81	f
W12	3	0,021	0,027	52	f
W13	2	0,021	0,027	97	f
W14/15	1,5	0,021	0,027	21	v
R	4	0,02	0,061	557	v

Tab. C-4: Apparate List

DAC		PtG	
Apparat	Anzahl	Apparat	Anzahl
Ventilator	6	Verdichter	3
Verdichter	1	Reaktor	1
Pumpe	1	Trockner	3
Adsorber	6	Flash	1
Entgaser	1	Mischer	1
Mischer	1	Wärmeübertrager	5
Wärmeübertrager	6		