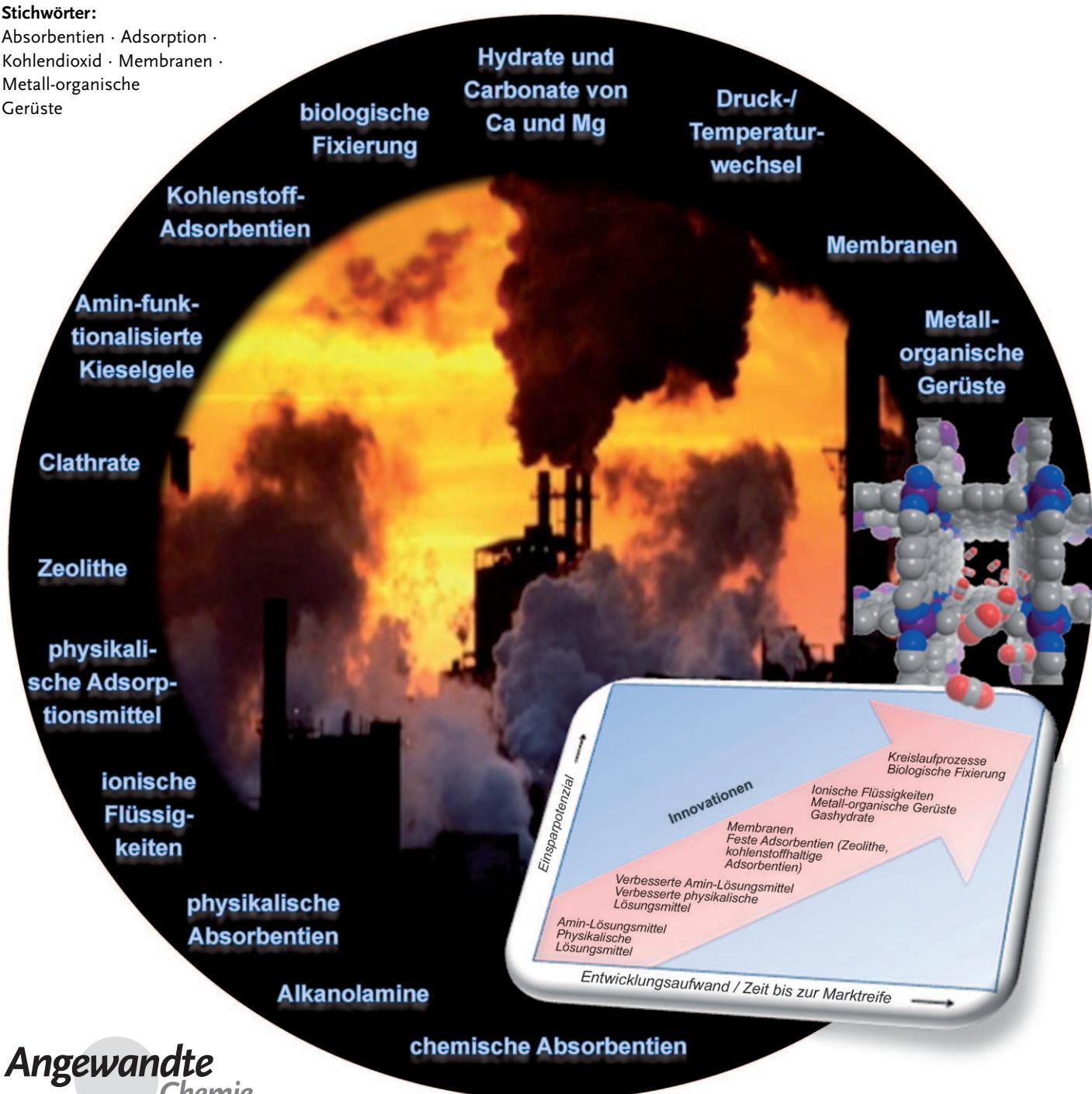


Abscheidung von Kohlendioxid: Perspektiven für neue Materialien

Deanna M. D'Alessandro,* Berend Smit* und Jeffrey R. Long*

Stichwörter:

Absorbentien · Adsorption ·
Kohlendioxid · Membranen ·
Metall-organische
Gerüste



Der stark ansteigende Kohlendioxidegehalt in der Atmosphäre ist einer der drängendsten Umweltprobleme unserer Zeit. Eine Option zur Verringerung anthropogener CO₂-Emissionen ist die Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid (Carbon Capture and Storage, CCS) an Punktquellen wie Kraftwerken. Durch diese Sequestrierung steigt allerdings der Energiebedarf der Kraftwerke um 25–40 %. Wir berichten hier über die Technologien zur Abscheidung, die zur Verringerung der CO₂-Emissionen wahrscheinlich am besten geeignet sind. Dazu zählen Postcombustion-Verfahren, bei denen die Abscheidung nach der Verbrennung stattfindet (vor allem die CO₂/N₂-Separation), Precombustion-Verfahren, bei denen CO₂/H₂-Gemische eingesetzt werden, und die Konditionierung von Erdgas (CO₂/CH₄). Der Schlüssel zu deutlichen Fortschritten sind bessere Trennmittel zur Separation. Wir werden hier aktuelle Entwicklungen und neuartige Konzepte zur CO₂-Abtrennung durch Lösungsmittel-Absorption, chemische und physikalische Adsorption und Membranen schildern und besonders auf Fortschritte auf dem wachsenden Gebiet Metallorganischer Gerüste eingehen.

1. Einleitung

Die jährlichen globalen CO₂-Emissionen haben zwischen 1970 und 2004 um etwa 80 % zugenommen, und die Sorge um einen Klimawandel aufgrund des Treibhauseffekts ist in der Öffentlichkeit weit verbreitet.^[1] Dieser drastische Anstieg wurde einer wachsenden Abhängigkeit von der Verbrennung fossiler Energieträger (Kohle, Erdöl und Erdgas) zugeschrieben, die 86 % der anthropogenen Treibhausgasemissionen ausmachen, der Rest wird durch Veränderungen in der Landnutzung (vor allem Entwaldung) und die Chemieindustrie verursacht.^[2]

Der dringende Bedarf an Strategien zur Verringerung der atmosphärischen Treibhausgaskonzentrationen hat Aktivitäten nationaler Regierungen, internationaler Organisationen und von Wirtschaftsverbänden ausgelöst. Hochrangige Gremien und Programme wie der Zwischenstaatliche Ausschuss für Klimawandel (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC), die Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und die globale Initiative zum Klimawandel (Global Climate Change Initiative) wurden eingerichtet. Die Abscheidung und Sequestrierung von Kohlendioxid – dem wichtigsten Treibhausgas – ist in diesen Initiativen von zentraler Bedeutung, weil sich so der kurz- bis mittelfristig steigende Bedarf an fossilen Energieträgern mit einer global angestrebten Verringerung der damit einhergehenden Treibhausgasemissionen in Einklang bringen lässt.^[3] CCS-Verfahren zur Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid umfassen die Abscheidung von CO₂ in Kraftwerken und die anschließende Komprimierung, den Transport und die permanente Speicherung. Das CCS-Verfahren wird andere wichtige Strategien wie eine Steigerung der Energieeffizienz, einen Wechsel zu weniger kohlenstoffreichen Energieträgern wie Erdgas und einen Ausbau des Einsatzes erneuerbarer

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6195
2. Konventionelle chemische Absorption	6198
3. Neuartige Verfahren zur CO₂-Abscheidung	6199
4. Neue Prozesshilfsmittel zur CO₂-Abscheidung	6200
5. Ausblick	6215

Energieträger (z.B. Solarenergie, Wind und Biomasse) ergänzen.

Eine Schwierigkeit dabei ist, dass die Entwicklung von CCS-Verfahren so vielschichtig ist und die weltweite Zusammenarbeit von Regierungen, Entscheidungsträgern und Ökonomen sowie Wissenschaftlern, Ingenieuren und Wagniskapitalgebern erfordert. Es ist daher offenkundig, warum die CO₂-Abscheidung als eine der großen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts angesehen wird.^[3]

Zur technischen Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit einer CO₂-Abscheidung sind kürzlich mehrere hervorragende Berichte erschienen. Darin wurden die Kosten anhand von Modellen abgeschätzt, bei denen existierende Anlagen in Kohle- und Gaskraftwerken zur CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung als Referenz dienten.^[3–5] Konventionelle Verfahren zur Abscheidung von CO₂ im Großmaßstab, bei denen CO₂ in Gaswäschern mit Aminen oder in Kühlvorrichtungen

[*] Dr. D. M. D'Alessandro

School of Chemistry, The University of Sydney
Sydney, New South Wales 2006 (Australien)
E-Mail: deanna@chem.usyd.edu.au

Prof. B. Smit

Department of Chemical Engineering
University of California, Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
E-Mail: Berend-Smit@berkeley.edu

Prof. B. Smit, Prof. J. R. Long

Department of Chemistry
University of California, Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-643-3546
E-Mail: jrlong@berkeley.edu

abgetrennt wird, sind seit mehr als 50 Jahren kommerziell verfügbar.^[6]

Der IPCC schätzt, dass die CO₂-Emissionen in die Atmosphäre mit modernen konventionellen Kraftwerken mit CO₂-Abscheidung und -Speicherung um 80–90 % verringert werden können.^[7] In einer aktuellen Analyse wurde nachgewiesen, dass der minimale, thermodynamisch bedingte, zusätzliche Energieaufwand zur Abscheidung von 90 % des Kohlendioxids aus dem Abgas bei einem typischen Kohlekraftwerk ca. 3.5 % beträgt. Dabei wurde ein Abgas mit einem CO₂-Gehalt von 12–15 % und einer Temperatur von 40°C angenommen.^[8] Bei einer konventionellen CO₂-Abscheidung mit Aminen in Gaswäsichern steigt der Energiebedarf der Anlage dagegen um 25–40 %.^[7–9] Andere aktuelle Kostenschätzungen haben für kurzfristig verfügbare konventionelle regenerative Aminwäscher einen um 0.06 \$/kWh höheren Strompreis oder Abscheidekosten von 57–60 \$/Tonne CO₂ vorhergesagt.^[8] Die existierenden Verfahren zur Abscheidung und Verringerung der Emissionen sind also energieintensiv und teuer.^[7] Diese Daten unterstreichen die großen Chancen und den Bedarf an besseren Methoden und Stoffen zur CO₂-Abscheidung.

Teile der CCS-Prozesskette wie Komprimierung, Transport (z.B. durch vorhandene Pipelines) und Speicherung von CO₂ sind verfügbar und technisch ausgereift, und eine wachsende Zahl voll integrierter CCS-Projekte gelangt nun ins Stadium der Pilot- und Demonstrationsanlagen. Neben drei großen Demonstrationsprojekten, die gegenwärtig in Sleipner West (Norwegen), Weyburn (Kanada) und In Salah (Algerien) laufen, haben kleinere Projekte auf dem niederländischen Kontinentalschelf, in Snøhvit (Norwegen), La Barge (Wyoming, USA), Fenn Big Valley (Kanada), Ketzin (Brandenburg) und Schwarze Pumpe (Brandenburg) begonnen.^[9–11] In all diesen Projekten werden die Speicherung von CO₂ oder die Wiederverwendung zur Methangewinnung im Kohlebett in verbesserten Anlagen demonstriert, nur im Projekt Schwarze Pumpe wird die Abscheidung in einem Kohlekraftwerk untersucht. Weitere 40 CCS-Vorhaben wurden global für den Zeitraum 2008–2020 vorgeschlagen.^[11]

Eine Erklärung für die langsame Entwicklung voll integrierter kommerzieller CCS-Anlagen sind die beträchtlichen Kosten der CO₂-Abscheidung, die ungefähr zwei Drittel der CCS-Gesamtkosten ausmachen. Nach einem kürzlich erschienenen Bericht zu Postcombustion-Abscheideverfahren

für CO₂ sind die Regenerationskosten und die Kapitalkosten der Abscheidungsanlagen die beiden größten Kostenblöcke.^[8] Der Energiebedarf für die Regeneration hängt unter anderem von der maximalen Trennungseffizienz ab, die mit einem gegebenen Trennmittel erreichbar ist. Das größte Potenzial zur kurzfristigen Kostensenkung besteht in einer Erhöhung dieser Effizienz.^[8] Die Suche nach besseren Prozesshilfsmitteln für die Abscheidung ist dabei eine der dringendsten Aufgaben.^[5] Wie Abbildung 1 verdeutlicht, muss die Erforschung innovativer Hilfsmittel vorangetrieben werden, um die Zeit bis zur Kommerzialisierung zu verkürzen.

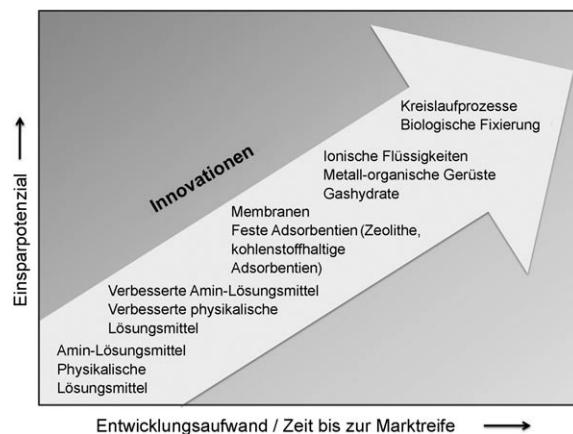


Abbildung 1. Innovative Konzepte zur CO₂-Abscheidung: Auftragung von Einsparpotenzial gegen Entwicklungsaufwand/Zeit bis zur Markteinführung.^[5,12]

Um das Potenzial neuartiger Hilfsmittel korrekt einschätzen zu können, ist natürlich eine wirtschaftliche Be trachtung des Prozessdesigns und der Kosten erforderlich. Dabei müssen Annahmen gemacht und die technischen Merkmale (wie eingesetzter Brennstoff, Anlagencharakteristik, Durchsatz und verwendete Hilfsmittel) berücksichtigt werden, und die Kapitalkosten müssen gegen die Effizienz der Hilfsmittel abgewogen werden. Die Untersuchung der Ökonomie von CCS-Anlagen ist daher nicht trivial und nicht Gegenstand dieses Aufsatzes. Einige Arbeitsgruppen haben ausgefeilte Modelle zur Kostenanalyse entwickelt, in denen einige der genannten Parameter variiert werden können.^[5]



Deanna M. D'Alessandro erhielt 2006 ihren Ph.D. in Chemie von der James Cook University (Australien) und für diese Arbeit auch die RACI Cornforth Medal und den 2007 IUPAC Prize for Young Chemists. Sie war dann Postdoktorand bei Prof. Long in Berkeley (2007–2009), Dow Chemical Company Fellow der American-Australian Association und 1851 Royal Commission Fellow. Im Jahr 2010 wird sie ein Forschungsstipendium an der University of Sydney erhalten und energetische Anwendungen mikroporöser Stoffe untersuchen.



Berend Smit erhielt seinen Ph.D. in Chemie von der Universität Utrecht. Von 1988 bis 1997 arbeitete er als Forscher bei Shell. 1997 kehrte er als Chemieprofessor an die Universität Amsterdam zurück. Im Jahr 2005 wurde er zum Direktor von CECAM in Lyon (Frankreich) gewählt. Ab 2007 war er Professor of Chemical Engineering and Chemistry an der University of California, Berkeley. Seit 2009 ist er Direktor des EFRC-Zentrums des US Department of Energy und konzentriert sich auf die Abscheidung von CO₂. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die Entwicklung und Anwendung fortgeschrittenen Verfahren zur Molekülsimulation.

In diesem Aufsatz gehen wir vor allem auf die Abscheidung von CO₂ ein und berichten über in jüngerer Zeit erzielte Fortschritte und neue Konzepte. Dabei konzentrieren wir uns besonders auf Synthesen von Stoffen, deren Trenneigenschaften für Gasgemische auf molekularer Ebene gesteuert werden können. Wir widmen uns hier vor allem jüngsten Entwicklungen zur Abtrennung von CO₂ mit mikrokristallinen porösen Feststoffen oder Metall-organischen Verbindungen. Für detaillierte Berichte über Hilfsstoffe zur CO₂-Abtrennung verweisen wir den Leser auf einige wegweisende Aufsätze.^[13–21] Wir versuchen auch, Kriterien, Messparameter und Leistungsstandards aufzustellen, mit denen die Leistung von Laborprodukten evaluiert und einfach verglichen werden kann und Hinweise auf weitere Experimente erhalten werden können. Mit Benchmarkanalysen können die aussichtsreichsten Prozesshilfsmittel in kurzer Zeit identifiziert und so ihr industrieller Einsatz beschleunigt werden.

1.1. Kernprobleme der CO₂-Abscheidung

Wegen der immensen Höhe der globalen CO₂-Emissionen müssen bezüglich der Stoffe und Verfahren zur Kohlendioxidabscheidung zwei Punkte beachtet werden.^[8] Zum einen werden die Vorräte an allen Stoffen, die zur Abscheidung eingesetzt werden, schnell zur Neige gehen, wenn sie nur einmal eingesetzt werden können. Zum zweiten wird der globale Markt für das Produkt der Reaktion mit CO₂ rasch gesättigt werden. Daher müssen erforderliche Prozesschemikalien aus dem Endprodukt regeneriert werden können, und der Energieaufwand für diese Regeneration hat erheblichen Einfluss auf Effizienz und Kosten des jeweiligen Verfahrens.

Drei Ansätze zur Abtrennung von CO₂ werden als aussichtsreich für die Verringerung der CO₂-Emissionen angesehen: 1) die Abtrennung aus den Kraftwerksabgasen, 2) die Abtrennung aus sauren Erdgasen und 3) die Abtrennung aus gasförmigen Brennstoffen (d.h. Syngas). Der Vorgang der Gastrennung, die Anforderungen und stofflichen Einschränkungen aller Ansätze unterscheiden sich. In Tabelle 1 sind die typischen Zusammensetzungen und Eigenschaften der Gase zusammengefasst, die für Postcombustion- und Precombustion-Prozesse relevant sind.



Jeffrey R. Long erhielt 1995 einen Ph.D. in Chemie der Harvard University. Nachdem er Postdoktorand in Harvard und an der University of California in Berkeley war, wurde er 1997 Mitglied der Fakultät in Berkeley und ist dort gegenwärtig Chemieprofessor. Er ist ferner Faculty Senior Scientist der Materials Sciences Division am Lawrence Berkeley National Laboratory. Sein Forschungsinteresse ist die Synthese neuartiger anorganischer Cluster und Feststoffe mit dem Schwerpunkt auf magnetischen und mikroporösen Stoffen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Gasgemische in Postcombustion- und Precombustion-Prozessen (typische Werte, in Gew.-% oder ppm) und kinetische Durchmesser der Moleküle.^[22]

	Postcombustion	Precombustion ^[a]	kinetischer Durchmesser [Å]
Zusammensetzung			
CO ₂	15–16 %	35.5 %	3.30
H ₂ O	5–7 %	0.2 %	2.65
H ₂		61.5 %	2.89
O ₂	3–4 %		3.45
CO	20 ppm	1.1 %	3.75
N ₂	70–75 %	0.25 %	3.64
SO _x	< 800 ppm		
NO _x	500 ppm		
H ₂ S		1.1 %	
Bedingungen			
Temperatur	50–75 °C	40 °C	
Druck	1 bar	30 bar	

[a] Nach Wassergas-Reaktion.

Ein Hauptproblem bei der Abscheidung von CO₂ nach der Verbrennung aus den Abgasen ist der niedrige Druck des Abgases (ca. 1 bar). Die CO₂-Konzentration ist niedrig (ca. 15 %), und die Abscheidung muss bei hohen Flussraten aus einem Abgasgemisch erfolgen, das hauptsächlich N₂ enthält (siehe Tabelle 1). Vorhandene Kraftwerke können zwar mit den gegenwärtigen Postcombustion-Verfahren nachgerüstet werden, der zusätzliche Energieaufwand beträgt bei einem Kohlekraftwerk und Einsatz von wässrigem Monoethanolamin (MEA) zur Abscheidung aber schätzungsweise 25–40 %.^[6,8,9]

Erdgas besteht hauptsächlich aus CH₄, enthält daneben aber typischerweise mehr als 40 % CO₂ und N₂. Die Ausbeutung der Lagerstätten ist nur akzeptabel, wenn dieses bereits vorhandene CO₂ abgetrennt und an der Produktionsstätte gespeichert wird. Dies erfordert eine effiziente Abscheidung bei hohen Drücken. Die Abtrennung von Kohlendioxid aus gasförmigen Brennstoffen (z.B. aus Vergasungsanlagen oder Wassergasreaktoren) findet ebenfalls bei hohem Druck und zusätzlich bei hohen Temperaturen (250–450 °C) statt, dabei sind im wesentlichen CO₂ und H₂ zu trennen.

Prozesshilfsmittel zur Gastrennung müssen vor allem Gase trennen können, deren Eigenschaften sich nur relativ wenig unterscheiden (siehe dazu die kinetischen Durchmesser in Tabelle 1; der kinetische Durchmesser beschreibt den kleinsten effektiven Durchmesser von Molekülen). Die elektronischen Eigenschaften (das Quadrupolmoment und die Polarisation) dieser Stoffe differieren allerdings. Das Quadrupolmoment von CO₂ ist groß und beträgt 13.4×10^{-40} Cm², das von N₂ nur 4.7×10^{-40} Cm², CH₄ ist unpolar. Wegen der höheren Polarisierbarkeit (26.3×10^{-25} cm³ für CO₂, 17.6×10^{-25} cm³ für N₂ und 26.0×10^{-25} cm³ für CH₄) wird CH₄ stärker adsorbiert als N₂.^[23]

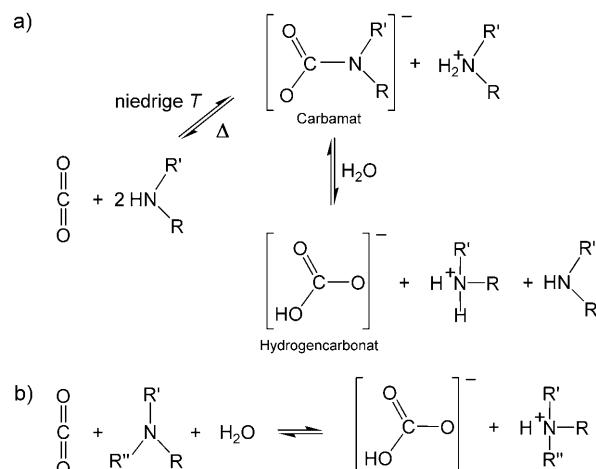
Neuartige Konzepte zur Abscheidung sollten diese Unterschiede und die differenzierende chemische Reaktivität der Gase nutzen. Hinzu kommt, dass die Selektivität eines Trennprozesses sowohl von den Adsorptions- als auch von

den Diffusionseigenschaften der Stoffe abhängt, die bei den meisten Stoffen miteinander verknüpft sind. Beispielsweise verringert die Einführung einer funktionellen Gruppe, die spezifisch einen Stoff bindet und die Adsorptionsselektivität erhöht, gleichzeitig die Diffusionsgeschwindigkeit des Substrats. Diese inverse Beziehung ist kürzlich intensiv durch Krishna^[24] an meso- und mikroporösen Stoffen wie Zeolithen, Kohlenstoffnanoröhren, Molekularsieben aus Kohlenstoff und Metall-organischen Verbindungen untersucht worden. Es ist daher notwendig, Stoffe zu synthetisieren, bei denen die Selektivität von Diffusion und Adsorption auf molekularer Ebene unabhängig voneinander eingestellt werden können. Auch die Abscheidung von CO₂ aus der Umgebungsluft ist, besonders für kleine oder mobile Emittenten wie Flugzeuge und Heizungen von Privathäusern, als Möglichkeit zur Verringerung der atmosphärischen CO₂-Gehalte genannt worden.^[25] Wegen der niedrigen CO₂-Konzentration in Luft (0.04 %) ist die Abscheidung hier, verglichen mit Post-combustion-Anlagen an Kraftwerken, thermodynamisch deutlich ungünstiger, und der Durchsatz großer Luftvolumina durch einen Absorber ist teuer. Die genauen Kosten dieses Ansatzes sind allerdings umstritten und nicht Gegenstand dieses Aufsatzes. Wegen der Ungenauigkeiten zukünftiger Szenarien in Bezug auf die angestrebten CO₂-Gehalte in der Atmosphäre ist es aus Sicht der Forschung aber wichtig, die Synergien zwischen einer Abscheidung aus der Luft und aus Abgasen zu untersuchen.

2. Konventionelle chemische Absorption

Postcombustion-Verfahren zur CO₂-Abscheidung durch Nasswäsche sind industriell seit mehr als 50 Jahren im Einsatz, dabei werden vor allem industriell wichtige primäre Alkanolamine (MEA) angewendet.^[6] Bei diesem Prozess fließt eine wässrige Aminlösung mit einem typischen Gehalt von 25–30 Gew.-% in einem Absorptionsturm nach unten und begegnet dabei einem durch ein Gebläse erzeugten Strom CO₂-haltiger Abgase. Bei einer Temperatur von etwa 40°C tritt über einen Zwitterionenmechanismus eine Reaktion zwischen CO₂ und Amin ein und Carbamate entstehen. Diese Reaktion ist intensiv untersucht worden (Schema 1a).^[26] Die beladene Absorberlösung gelangt dann in einen Strippingturm, in dem die Mischung mit Dampf erhitzt und das CO₂ freigesetzt wird. Das Lösungsmittel wird dann bei erhöhten Temperaturen (100–140°C) und leicht erhöhtem Druck regeneriert. Wegen der großen Bildungswärme von Carbamaten muss bei der Regeneration eine beträchtliche Energiemenge aufgewendet werden. Nach der Regeneration wird die Aminlösung wieder in den Absorptionsturm geleitet und erneut eingesetzt.

Postcombustion-Verfahren haben zwar den Vorteil, dass die Technik kommerziell verfügbar ist und bestehende Kraftwerke leicht nachgerüstet werden können, sie haben aber auch eine Reihe von Nachteilen. Dazu zählen der Energiebedarf für die Regeneration des Lösungsmittels und der erforderliche Einsatz von Inhibitoren zur Verhinderung von Korrosion und oxidativem Abbau durch Restsauerstoff im Abgasstrom. Ferner ist das Lösungsmittel empfindlich und



Schema 1. Allgemeines Reaktionsschema zur chemischen Absorption von CO₂ mit a) primären oder sekundären und b) tertiären Amin-haltigen Lösungsmitteln.

kann auch durch Nebenprodukte im Abgas wie SO_x und NO_x abgebaut werden. Dadurch verringert sich die Effizienz, und die Stromgestehungskosten steigen. Verbesserungen sind durch den Einsatz von Flüssigkeiten mit niedrigerer Absorptionswärme, eine höhere Konzentration an Absorbens, einen höheren Massentransfer und eine günstigere Reaktionskinetik möglich. Daher wurden andere Amine mit niedrigerer Regenerationstemperatur für die chemische Absorption in Betracht gezogen. Sekundäre Amine wie Diethanolamin (DEA) weisen eine niedrigere Reaktionswärme als primäre Amine auf. Die geringere Stabilität der gebildeten Carbamate macht die Regeneration wirtschaftlicher.

Primäre und sekundäre Amine können mit 0.5–1 Äquivalenten CO₂ beladen werden (siehe Schema 1a), weil ein Teil des Carbamat hydrolysiert als Hydrogencarbonat vorliegt. Die Aufnahmekapazität tertiärer Amine wie N-Methyldiethanolamin (MDEA) für CO₂ ist größer und beträgt 1 Mol CO₂ pro Mol Amin, die Reaktivität ist jedoch geringer als bei den primären Aminen. Bei tertiären Aminen wird aber kein Carbamat gebildet (Schema 1a), sondern es tritt eine basenkatalysierte Hydratisierung von CO₂ ein, und es entstehen Hydrogencarbonate (Schema 1b).^[26] Zur Wäsche von Erdgas wird gewöhnlich MDEA eingesetzt, da dieses Amin langsamer vom Lösungsmittel angegriffen wird und der Energieaufwand für die Regeneration des Lösungsmittels gering ist. Durch Zusatz kleiner Mengen primärer und sekundärer Amine steigt die Geschwindigkeit der Absorption tertiärer Amine für CO₂.

Um die Nachteile gewöhnlicher primärer, sekundärer und tertiärer Amine zu vermeiden, sind spezielle, z.B. sterisch gehinderte Amine synthetisiert worden. Nach Untersuchungen zur thermodynamischen Kapazität und zur Absorptions-/Desorptionsgeschwindigkeit der Reaktionen zwischen CO₂ und Amin hängt die Effizienz der CO₂-Abscheidung hauptsächlich von der sterischen Hinderung und der Basizität des Amins ab.^[26–30] Sterisch gehinderte Amine wie 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), die sperrigere Substituenten enthalten, eignen sich am besten als Absorptionsmittel, weil ihre

Carbamate weniger stabil sind (Stabilitätskonstanten: AMP (0.1) < DEA (2.0) < MEA (12.5) bei 303 K).^[26] Sterisch gehinderte Amine können deutlich mehr als 0.5 Äquivalente CO₂ binden, und ihre Regenerationsgeschwindigkeit ist höher (und die damit verbundenen Kosten niedriger) als bei konventionellen Alkanolaminen (Verhältnis der Regenerationsgeschwindigkeiten z.B. für AMP/MEA: 1.83^[28]). Die Absorptionsgeschwindigkeiten sterisch gehinderter Amine unterscheiden sich ebenfalls.^[26] 2-Piperidinethanol weist wegen der niedrigeren Stabilität des Carbamats und der größeren Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung mit CO₂ viel bessere Eigenschaften auf als AMP und herkömmliche Alkanolamine.

Auch die chemische Absorption mit anorganischen Lösungsmitteln wie wässrigen Lösungen von Kalium- oder Natriumcarbonat oder Ammoniak ist untersucht worden. Beim Chilled-Ammonia-Prozess mit kalten Ammoniaklösungen entsteht durch die Reaktion mit CO₂ bei Temperaturen unterhalb von 20°C reversibel Ammoniumhydrogencarbonat, das ausgefällt werden kann.^[8,31] Zur Regeneration wird die CO₂-reiche wässrige Ammoniumcarbonatlösung auf etwa 80°C erhitzt, dabei lösen sich die Feststoffe wieder. Auch der Einsatz von Kaliumcarbonat (20–40-proz. Lösung in Wasser) in Kohle- und Gaskraftwerken nähert sich der Pilotphase. Dieses Verfahren hat in der Öl und Gasindustrie bereits Marktreife erlangt und wird dort zur CO₂-Abscheidung aus unter Druck stehenden Erdgasquellen eingesetzt.^[8] Schließlich ist auch die CO₂-Abscheidung aus der Umgebungsluft durch chemische Absorption in wässrigen Alkalihydroxid-Lösungen vorgeschlagen worden.^[25] Diese Lösungen absorbieren Kohlendioxid zwar stark, der Energiebedarf für die Regeneration ist aber hoch, und es ergeben sich hier ähnliche Probleme wie bei der Postcombustion-Abscheidung in Kraftwerken.

3. Neuartige Verfahren zur CO₂-Abscheidung

Die Nachrüstung vorhandener Kraftwerke mit Postcombustion-Anlagen ist der Marktreife am nächsten, es gibt aber zwei aufkommende Alternativen zur CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung,^[12,32] das Precombustion-Verfahren und den Oxyfuel-Prozess (Abbildung 2). Für diese Methoden wurde eine höhere Effizienz der CO₂-Abtrennung vorhergesagt, die langfristig den Nachteil der hohen Investitionskosten ausgleichen würde.^[7]

Precombustion-Verfahren werden bereits bei der Erdgasgewinnung eingesetzt, bei der CO₂ bei hohen Partialdrücken abgetrennt werden muss.^[9,12,33] In neu entwickelten IGCC-Anlagen (Integrated Gasification Combined Cycle, Kombinationszyklus mit integrierter Vergasung) können mit dem Precombustion-Prozess z.B. methanreiche Brennstoffe

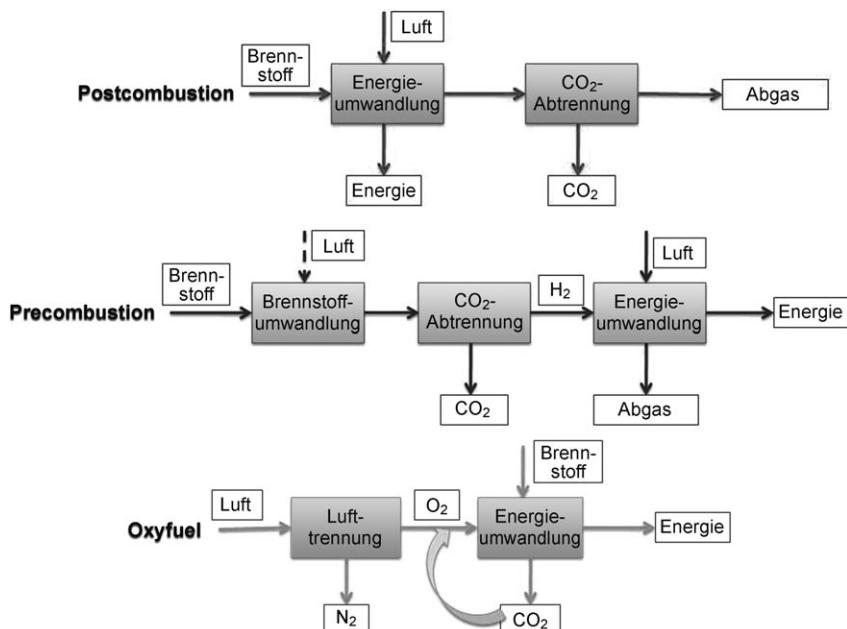


Abbildung 2. Postcombustion-, Precombustion- und Oxyfuel-Prozess.^[32]

in Wasserstoff überführt werden. IGCC-Anlagen sind dreistufig: Zunächst wird ein Brennstoff (in diesem Fall Erdgas) bei hohem Druck und hoher Temperatur zu einem Synthesegas (Syngas) umgesetzt, das CO, CO₂ und H₂ enthält [Gl. (1)]. Im zweiten Schritt wird das CO in einer Wasserstoffreaktion in Wasserstoff und Kohlendioxid überführt, und anschließend werden beide Gase vor der Verbrennung getrennt [Gl. (2)].



Der wesentliche Vorteil einer Abscheidung vor der Verbrennung ist, dass die höheren Konzentrationen der Komponenten und der höhere Druck den Energieaufwand für die CO₂-Abscheidung auf 10–16 %, also auf etwa die Hälfte des Energiebedarfs der Postcombustion-Abscheidung, verringern.^[33] Obwohl die ersten Prozessschritte aufwändiger und teurer als bei Postcombustion-Verfahren sind, sind die hohen CO₂-Konzentrationen, die der Wassergasreaktor liefert (gewöhnlich 15–60 Vol.-% bezogen auf trockenes Gas) und der häufig bei diesen Anwendungen vorherrschende hohe Druck für die Abtrennung von CO₂ günstiger. Ein weiterer Vorteil ist, dass das Precombustion-Verfahren einen wasserstoffreichen Brennstoff liefert, der in Brennstoffzellen als Rohstoff zur Energieerzeugung oder zum Aufbau einer Wasserstoffwirtschaft dienen kann. Es gibt zwar noch keine kommerziellen IGCC-Anlagen mit CCS-Technik, aber Pläne für große Projekte: das kürzlich wieder aufgenommene 275-MW-Projekt FutureGen in den USA und das 250-MW-Projekt GreenGen in China, das Anfang 2011 in Betrieb gehen soll.^[19]

Anders als Pre- und Postcombustion-Verfahren läuft der Oxyfuel-Prozess unter erhöhtem Druck in einem im Kreislauf geführten CO₂-reichen Gasstrom ab, aus dem die Luft und

damit der Stickstoff vor der Verbrennung vollständig entfernt werden (Abbildung 2).^[12] Geeignete Ausgangsstoffe sind Kohle, Erdgas, Kohlenwasserstoffe mit niedriger bis mittlerer Molekularmasse oder Syngas (das aus Kohle hergestellt werden kann). Bei der Verbrennung entsteht ein Gas, dessen CO₂-Gehalt so hoch ist (80–98 %), dass es sequestriert werden kann. Das Gas wird in das System zurückgeführt, das Wasser wird auskondensiert und so aus dem Abgas entfernt.

Die Oxyfuel-Technik ist die Grundlage für „Nullemissionszyklus“-Anlagen (Zero Emission Cycle), die für Kraftwerksneubauten als günstiger angesehen werden als Anlagen mit nachträglicher CO₂-Abscheidung. Allerdings erfordert diese Technik wesentliche Modifikationen der Turbinen, daher ist die Nachrüstung bestehender Kraftwerke vermutlich unwirtschaftlich. Die erste Pilotanlage zur Abscheidung von Kohlendioxid mit dem Oxyfuel-Verfahren wurde im September 2008 von Vattenfall im Kraftwerk Schwarze Pumpe in Betrieb genommen.^[34] Ein Nachteil des Prozesses, der Energiebedarf zur Abtrennung der Luft, wird voraussichtlich durch die Einsparungen wegen der nicht erforderlichen CO₂-Abscheidung aufgewogen. Da der Volumenanteil an Inertgasen wie N₂ in der Brennkammer geringer ist, ist der thermische Wirkungsgrad des Kessels höher. Die Trennung von Sauerstoff von den anderen Luftbestandteilen (hauptsächlich N₂) ist aufwändig und eine Verringerung der Sauerstoff-Erzeugungskosten daher von entscheidender Bedeutung. Eine aussichtsreiche Alternative zur kryogenen Lufttrennung sind Sauerstoff-selektive Membranen.^[35]

4. Neue Prozesshilfsmittel zur CO₂-Abscheidung

Es gibt zahlreiche neuartige Stoffe, die zur CO₂-Abscheidung in Postcombustion-, Precombustion- und Oxyfuel-

Prozessen eingesetzt werden könnten (Abbildung 3). Es sind erhebliche Forschungsanstrengungen unternommen worden, besonders um den energieintensiven Schritt der Lösungsmittel-Regeneration und das Problem des chemischen Abbaus konventioneller Absorptionsmittel bei Postcombustion-Abgasen zu umgehen. Beispiele für neue Prozesshilfsmittel sind z.B. physikalische Absorptionsmittel, die Adsorption auf Feststoffen mit Druck- oder Temperaturwechselprozessen, Membranen, die kryogene Destillation, die Bildung von Gashydraten und chemische Oxidationszyklen mit Metalloxiden.^[36]

4.1. Physikalische Absorptionsmittel

Eine aussichtsreiche Alternative zur chemischen Absorption mit Aminen wie MEA ist der Einsatz von Lösungsmitteln, die CO₂ in Einklang mit dem Gesetz von Henry physikalisch und selektiv bei hohen Partialdrücken und niedrigen Temperaturen binden. Physikalische Absorptionsmittel wie Selexol (eine Mischung von Dimethylethern von Polyethylenglycol) und Rectisol (auf -40°C gekühltes Methanol) werden seit 40 Jahren industriell zur Entfernung saurer Bestandteile aus Erdgas (Sweetening) und zur Behandlung von Synthesegas eingesetzt. Der Vorteil ist der geringere Energieverbrauch bei der Regeneration des Lösungsmittels: die Trennung von Lösungsmittel und Absorbat (Stripping) ist thermisch oder durch eine Verminderung des Drucks (eine „Blitzdestillation“) möglich.^[36] Physikalische Absorptionsmittel eignen sich zur CO₂-Abscheidung aus Gasströmen, die unter hohem Druck stehen, wie sie bei der Precombustion-Abscheidung in IGCC-Anlagen vorliegen.

Auch ionische Flüssigkeiten absorbieren auf physikalischer Weg selektiv CO₂.^[20,37] Diese Flüssigkeiten bestehen aus großen organischen Kationen und kleineren anorganischen Anionen. Meist handelt es sich um viskose Flüssigkeiten, die etwa bei Raumtemperatur eingesetzt werden. Sie weisen einen extrem niedrigen Dampfdruck auf und sind unbrennbar, umweltfreundlich und in einigen Fällen thermisch außerordentlich stabil. Die Abscheidung verläuft häufig physisorptiv, es gibt also nur schwache Assoziationen zwischen Absorptionsmittel und CO₂-Molekülen, und chemische Bindungen werden nicht gebildet (Absorptionswärme etwa -11 kJ mol⁻¹).^[38,39] Bei einer so niedrigen Reaktionswärme ist der Vorteil dieses Verfahrens, der minimale Energieaufwand zur Regeneration des Lösungsmittels, offensichtlich. Die Aufnahmekapazität ist dem CO₂-Partialdruck direkt proportional und bei Drücken oberhalb von 1–2 bar ausreichend hoch. Deswegen wurden ionische Flüssigkeiten anfangs für Precombustion-Anwendungen vorge-

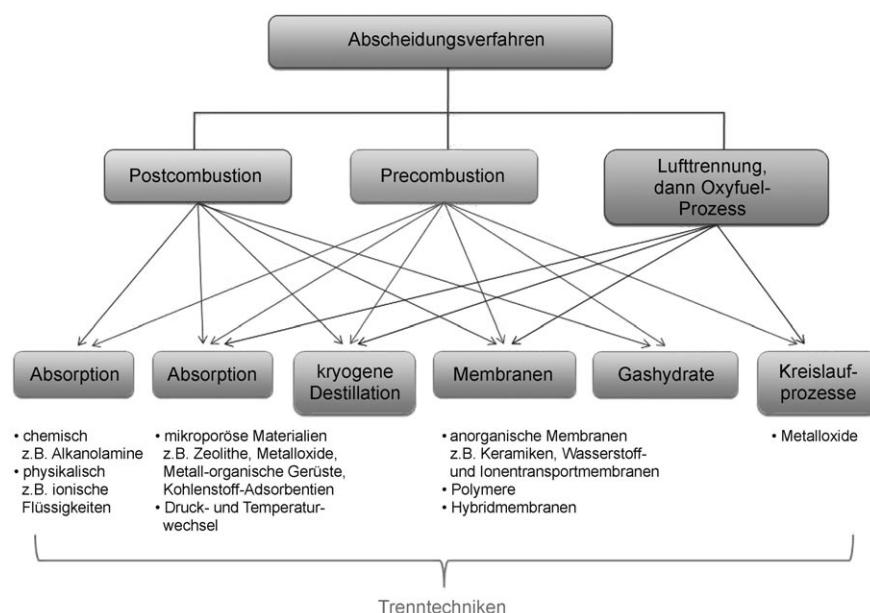


Abbildung 3. Technische Optionen für Postcombustion-, Precombustion- und Oxyfuel-Prozesse und dafür erforderliche Stoffe.

schlagen. Einige ionische Flüssigkeiten reagieren chemisorptiv mit CO₂. Günstig ist auch, dass mit ionischen Flüssigkeiten gleichzeitig CO₂ und SO₂ aus dem Gas entfernt werden können („SO₂ Polishing“), weil sich SO₂⁸⁻ bis 25-mal besser in den Flüssigkeiten löst als CO₂ beim gleichen Partikeldruck.^[40] Dies kann allerdings auch ein Nachteil sein, weil dadurch ein weiterer Prozessschritt, die Trennung von CO₂ und SO₂, erforderlich wird.

Wegen der hohen Viskosität ionischer Flüssigkeiten ist der Lösungsmittelverlust in die Gasphase minimal, aber auch der Massentransfer begrenzt. Daher ist die Absorptionsgeschwindigkeit häufig niedrig. Um diesen Nachteil zu vermeiden und die Kapazität ionischer Flüssigkeiten zu steigern, sind bedarfsgerechte ionische Flüssigkeiten (TSIL, Task Specific Ionic Liquid) entwickelt worden.^[41] Durch die Einführung funktioneller Gruppen wie Aminogruppen stieg die Absorptionsgeschwindigkeit bei Drücken, wie sie im Gasstrom herrschen (ca. 1 bar). Es gibt auch Berichte über die extrem hohe CO₂/N₂-Selektivität polymerer ionischer Flüssigkeiten, in denen sich CO₂ besser löst als in monomeren ionischen Flüssigkeiten.^[42] Diese Feststoffe scheinen sich auch hervorragend für ionische Flüssigmembranen zum leichteren Stofftransport zu eignen.^[43]

4.2. Adsorptionsmittel

Feste Adsorptionsmittel (in gepackten oder Fließbetten) sind energieeffizienter als Ansätze, die die chemische oder physikalische Absorption nutzen. Bei Adsorptionsmitteln könnte es aber schwierig sein, die gleiche Wärmeaustauscheffizienz im Kreislauf zwischen heißen und kalten Abschnitten des Abscheidungsprozesses zu erzielen. Bei der Absorption von CO₂ verteilen sich die CO₂-Moleküle im Material. Bei der Adsorption tritt eine Physisorption (Van-der-Waals-Wechselwirkungen) oder Chemisorption (kovalente Bindungen) dagegen nur zwischen dem Gas und der Oberfläche des Adsorptionsmittels auf. Der erhaltene CO₂-beladene Feststoff wird dann in mehreren Stufen gereinigt, dabei werden Druck- oder Temperaturwechselzyklen eingesetzt, um das CO₂ freizusetzen und zu konzentrieren. Über die Merkmale von und Beispiele für physikalische Adsorbentien wurde in mehreren wichtigen Übersichtsartikeln berichtet,^[12–14, 20, 21, 44, 45] wir beschränken uns daher auf die aussichtsreichsten Entwicklungen der letzten Jahre.

Eine Hauptaufgabe beim Einsatz physikalischer Adsorbentien ist das Austarieren einer großen Affinität des Adsorbens für die aus einer Gasmischung abzutrennende Komponente mit der für die Regeneration erforderlichen Energiemenge. Neben der Adsorptionskapazität ist auch die Selektivität von entscheidender Bedeutung für adsorptive Gastrennungen. Beide Faktoren hängen von Betriebstemperatur und -druck und von der Natur von Adsorbens und Adsorbat ab, bei der Selektivität ist der Sachverhalt aber noch komplexer. Mögliche Mechanismen einer adsorptiven Trennung sind 1) der Molekularsiebeffekt, der auf dem Ausschluss von Komponenten der Gasmischung mit bestimmter Größe oder Molekülgestalt beruht, 2) der thermodynamische Gleichgewichtseffekt, der auf unterschiedlichen Wechselwir-

kungen zwischen Adsorbat und Oberfläche oder bei der Packung des Adsorbats basiert, und c) der kinetische Effekt, der durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase zustandekommt.^[16]

Zu den festen Adsorptionsmitteln, die im Hinblick auf die CO₂-Abscheidung untersucht wurden, zählen mikro- und mesoporöse Stoffe (wie Kohlenstoff-Sorbentien, z.B. Aktivkohle und Molekularsiebe aus Kohlenstoff, Zeolithe und chemisch modifizierte mesoporöse Stoffe), Metalloxide und Hydrotalcit-artige Verbindungen.^[13]

Metalloxide wie CaO und MgO sollten sich wegen ihrer großen Adsorptionskapazität auch bei Temperaturen oberhalb von 300°C zur Abscheidung eignen.^[13, 46] Der Betriebszyklus besteht aus zwei Schritten: einer Carbonisierungsreaktion von CO₂ mit festem CaO bei 600–650°C, die festes Calciumcarbonat liefert, und anschließend einer Rückbildung des Oxids in einer Calcinierungsreaktion bei 800–850°C. Ein Nachteil ist, dass die Wirkung des Adsorptionsmittels nach mehreren Zyklen abnimmt. Kürzlich sind daher verbesserte lithiumhaltige Oxide wie Li₂ZrO₃ und Li₄SiO₄ untersucht worden, die CO₂ sehr stark adsorbieren.^[47]

Auch Hydrotalcit (anionischer, basischer Ton) und seine Derivate haben sich als geeignete CO₂-Adsorbentien in Pre-combustion-Prozessen bei Temperaturen von bis zu 400°C erwiesen.^[13, 48] Diese Verbindungen sind Doppelhydroxide mit Schichtstruktur mit der allgemeinen Formel M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂A^{m-}_{x/m}·yH₂O, wobei gewöhnlich das zweiwertige Ion Mg²⁺ und das dreiwertige Al³⁺ und das Anion (A) Cl⁻, NO₃⁻ oder CO₃²⁻ sind. Die meisten Untersuchungen wurden am preiswerten und in der Natur am häufigsten vorkommenden Hydrotalcit vorgenommen, der Mg-, Al- und CO₃-Ionen enthält, kürzlich wurde aber auch nachgewiesen, dass Hydrotalcite, bei denen ein Teil der Al³⁺- z.B. durch Ga³⁺-Ionen substituiert wurde, bessere CO₂-Adsorptionseigenschaften aufweisen.^[49]

Der „Trockencarbonatprozess“ ist zurzeit noch in der Entwicklung, die Pilotphase mit einem Einbau in Post-combustion-Anlagen von Kohle- und Gaskraftwerken rückt aber näher.^[50] Dabei durchströmt das Abgas in Gegenwart von Wasser ein Fließbett aus trockenen, pulverisierten Carbonaten (z.B. Na₂CO₃ oder K₂CO₃) als Adsorptionsmittel,^[8] und die entsprechenden Hydrogencarbonate (NaHCO₃ oder KHCO₃) entstehen. Die Regeneration der Carbonate tritt schon bei einer relativ niedrigen Temperatur von 120°C ein.

4.2.1. Mikroporöse und mesoporöse Stoffe

Zeolithe sind die Verbindungsklasse, über deren Einsatz als CO₂-Adsorptionsmittel in Patenten und Zeitschriften am häufigsten berichtet wurde.^[13] So werden bei der kommerziellen Wasserstoffproduktion (bei der H₂ und CO₂ getrennt werden) bei einer Druckwechseladsorption hauptsächlich Zeolithe, vor allem Zeolith 13X, verwendet.^[51] Zeolithe werden meist bei höheren Drücken (oberhalb 2 bar) eingesetzt. Enthält das Gas Feuchtigkeit, verringert sich die Adsorptionskapazität stark, und die Regenerationstemperaturen müssen dann sehr hoch sein (häufig höher als 300°C).^[44, 52] Die damit verbundenen zusätzlichen Kosten sind ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens.

Die Freisetzung von CO₂ aus Abgasen bei niedrigem Druck mit natürlichen Zeolithen wie X- und Y-Faujasiten^[53] und synthetischen Zeolithen wie 5A und 13X^[44] wurde kürzlich experimentell^[44] und theoretisch^[53] in Screening-Studien untersucht. Nach experimentellen Befunden zu synthetischen Zeolithen weisen die aussichtsreichsten Adsorptionsmittel zur Abscheidung von CO₂ aus einer künstlich hergestellten Abgasmischung aus CO₂ und N₂ eine nahezu lineare CO₂-Adsorptionsisotherme auf. Allerdings deutet eine lineare Isotherme auf schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat hin, was im Widerspruch zu einer hohen CO₂/N₂-Selektivität steht. Zeolith mit einem niedrigen SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis oder solche, die Kationen enthalten, deren elektrostatische Wechselwirkungen mit CO₂ stark sind, adsorbieren CO₂ stärker.^[44] Diese potenziellen Adsorptionsmittel sind zwar für Druckwechseladsorptionen einsetzbar, auch hier ist für die Regeneration aber eine beträchtliche Energiemenge erforderlich.

Die Eigenschaften poröser Feststoffe lassen sich durch eine Imprägnierung oder die Einführung aktiver Gruppen wie Alkylaminreste auf ihren inneren Oberflächen verändern. Dies ist häufig zur Verbesserung der Sorptionseigenschaften bei Niederdruck-Abscheidungsprozessen (wie bei der Abscheidung aus Abgasströmen oder Umgebungsluft) genutzt worden. Dazu wurden zahlreiche Amin-modifizierte Kieselgele hergestellt.^[13,54] Die Ausrüstung der Oberfläche mit primären Aminen erleichtert die Adsorption von CO₂ durch die Bildung von Carbamaten, ähnlich wie bei der Umsetzung von Aminen mit CO₂ bei der konventionellen Gaswäsche (Schema 1). Für das Stripping von CO₂ sind nicht so hohe Temperaturen erforderlich wie bei der Regeneration der Amin-Lösungsmittel (typischerweise >100°C), die Energiebilanz des Prozesses fällt daher günstiger aus.^[55,56] Bei einer Imprägnierung von mesoporösem MCM-41-Molekularsieb mit Polyethylenimin stieg die Adsorptionskapazität bei Druckwechseladsorptionen stark, um den Faktor 24, an.^[13,57] Höhere Adsorptionskapazitäten wurden auch für Amine nachgewiesen, die auf Trägermaterialien wie Poly(methylmethacrylat) immobilisiert waren.^[58] Die Langzeitstabilität dieser Systeme über mehrere Zyklen hinweg ist aber häufig gering.

Um die Stabilität zu erhöhen, wurden Alkylamine kovalent mit der Oberfläche des mesoporösen Trägers verknüpft. So wurde ein Aziridin auf der Oberfläche von mesoporösem Kieselgel polymerisiert. Das sehr stark verzweigte Produkt adsorbierte reversibel CO₂ (Kapazität: 2 mmol CO₂/g Adsorptionsmittel), und war in Gegenwart simulierter Abgase und einem „temperature swing adsorption“(TSA)-Ansatz über viele Zyklen stabil.^[54] Der Einfluss von Amin und Feuchtigkeit auf die CO₂-Adsorption ist auch am Zeolith SBA-15 untersucht worden, der mit Mono-, Di- und Triaminooethoxysilanen beschichtet war,^[59] dabei wurden Aufnahmekapazitäten von 0.52, 0.87 bzw. 1.10 mmol CO₂/g Adsorptionsmittel bestimmt. Enthielt der CO₂-Gasstrom Feuchtigkeit, nahm die Kapazität von mit primärem Amin beschichtetem SBA-15 leicht ab, die Kapazitäten von mit sekundärem oder tertiärem Amin beschichtetem Adsorptionsmittel nahmen aber um ca. 3 bzw. 10% zu.

Ein wichtiger Befund dieser Untersuchungen war die Abhängigkeit der Adsorption von der Oberflächendichte der Aminogruppen.^[44] Um eine gute Adsorptionseffizienz zu erreichen, müssen sowohl die Adsorptionsgeschwindigkeit als auch die Adsorptionskapazität optimal sein. Das Trägermaterial wird häufig in der Weise mit dem Amin beschichtet, dass ein Überschuss an Imprägnierungsmittel zum Trägermaterial zugegeben wird. Die aufgenommene Menge an Amin kann aber von Ansatz zu Ansatz schwanken und ist möglicherweise nicht optimal für die CO₂-Abscheidung. Daher ist es wichtig, den Einfluss der Menge an Imprägnierungsmittel auf die tatsächlich kovalent gebundene Menge an Amin zu untersuchen. Nur mit diesen Daten kann die Eigenschaften neuer fester Adsorptionsmittel zur CO₂-Abscheidung evaluiert werden.

4.2.2. Kohlenstoff-Adsorbentien

Die Adsorptionskapazität nimmt mit dem Druck zu. Daher wurde in den meisten Arbeiten zur CO₂-Abscheidung mit Aktivkohle, Holzkohle und unverritzter Kohle die Adsorption bei hohem Druck untersucht.^[13,60] Die Grenzflächeneigenschaften der Adsorptionsmittel können sehr unterschiedlich sein, ihnen ist aber gemein, dass sie viel preiswerter als andere feste Adsorptionsmittel (wie Zeolith 13X) und unempfindlich gegen Feuchtigkeit sind.

Anlass für die meisten Untersuchungen über Kohlenstoff-Sorbentien war das industrielle Interesse an besseren Öl-gewinnungsverfahren, z.B. zur Verdrängung wertvollen Rohöls aus Lagerstätten mit Kohlendioxid.^[7] Zwar sind auf der ganzen Welt bereits entsprechende Anlagen in Betrieb, der Einsatz von CO₂ (statt riesiger Mengen von Wasser wie beim herkömmlichen Verfahren) wird aber als umwelt-freundlichere Alternative angesehen.^[20]

Der Einsatz von Kohlenstoff-Adsorbentien bei unter niedrigem Druck stehenden Abgasen mit einer Regeneration im Vakuum- oder Temperaturwechselverfahren wurde bislang nur selten untersucht. Kürzlich wurde über eine mäßige Adsorptionsselektivität von Aktivkohle und Holzkohle für CO₂ in Gegenwart von N₂ (definiert als das Verhältnis der Adsorptionskapazitäten der reinen Komponenten) bei Drücken unterhalb von 1 atm berichtet. Bei höheren Drücken war die Selektivität geringer.^[20] Im Allgemeinen sind die Selektivität und Kapazität von Kohlenstoff-Adsorbentien zu gering für Postcombustion-Anwendungen, Aktivkohle eignet sich aber zur Precombustion-Abscheidung.

Eine Methode zur CO₂-Abscheidung mit Kohlenstoff-Sorbentien, die zunehmend intensiver erforscht wird, ist die Elektrowechseladsorption. So adsorbieren und desorbieren leitfähige monolithische mesoporöse Kohlenstoff-Adsorbentien CO₂ bei Anlegen bzw. Entfernung einer elektrischen Spannung rasch.^[61]

4.2.3. Organische Feststoffe

Auch über das Abfangen von CO₂ mit nicht porösen, selbstorganisierten organischen Feststoffen wie *p*-*tert*-Butylcalix[4]arenen wurde berichtet.^[62,63] Calixarene sind kegelförmig gebaut und werden durch intramolekulare Wasser-

stoffbrücken sowie hydrophobe Nanokanäle stabilisiert. Wird diese Verbindung bei Raumtemperatur Kohlendioxid unter hohem Druck (35 atm) ausgesetzt, tritt binnen 2 h im Einkristall ein Phasenübergang von der unbeladenen thermodynamischen zur kinetischen Phase statt.^[63] Die Adsorptionskapazität für CO₂ betrug 6.9 Gew.-%, die Adsorptionsenthalpie –16 kJ mol^{–1}, eine Adsorption von H₂ war selbst bei einem Druck von 20 atm nicht nachweisbar.^[62] Calixarene könnten sich also zur Trennung von Syngas (CO₂/H₂) bei hohem Druck eignen.

Kürzlich wurde über die CO₂-Abscheidung mit kovalenten organischen Gerüsten (COFs, Covalent Organic Frameworks) berichtet.^[64] Dabei handelt es sich um kristalline mikroporöse Stoffe, die den Metall-organischen Gerüsten ähneln, auf die wir im nächsten Abschnitt näher eingehen. COFs bestehen aber nur aus niedermolekularen organischen Komponenten, COF-102 z.B. aus Tetra(4-(dihydroxy)borylphenyl)methan-Einheiten (Summenformel C₂₅H₂₄B₄O₈). COF-102 weist die in dieser Klasse bisher höchste CO₂-Aufnahmekapazität auf (27 mmol g^{–1} bei 55 bar und 298 K).^[64] Molekülsimulationen stützen die experimentellen Befunde und sagen für diese Verbindungsklasse ein außerordentlich hohes Aufnahmevermögen voraus.^[65,66]

4.2.4. Metall-organische Gerüste

Metall-organische Gerüste (MOFs, Metal–Organic Frameworks) können ganz unterschiedliche Strukturen aufweisen und vielfältige Reaktionen eingehen. Die Bandbreite möglicher Anwendungen reicht von der Gasspeicherung über den Ionenaustausch und molekulare Trennvorgänge bis zur heterogenen Katalyse. In den letzten 20 Jahren wurden diese Verbindungen daher intensiv untersucht, uns es wurden große Fortschritte bei Design, Synthese und Charakterisierung erzielt.^[67–79] Diese mikroporösen kristallinen Stoffe bestehen aus verbrückenden organischen Liganden, die an metallhaltige Zentren koordinieren. Dadurch entsteht ein dreidimensionales, ausgedehntes Netzwerk mit einheitlichen Porengrößen meist im Bereich von 3–20 Å.^[80–85] Die Zentren enthalten ein oder mehrere Metallionen (z.B. Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ oder Zn²⁺), an die die Liganden über spezifische funktionelle Gruppen (z.B. Carboxylat- oder Pyridylgruppen) koordinieren. Die Eigenschaften von MOFs sind einzigartig: Robustheit, hohe thermische und chemische Stabilität, einzigartig große innere Oberfläche (bis zu 5000 m² g^{–1}), ein großer Hohlraumvolumenanteil (55–90 %) und niedrige Dichte (0.21–1.00 g cm^{–3}), die bei einer Absaugung der Gastmoleküle im Vakuum erhalten bleibt. Daher werden industrielle Anwendungen Metall-organischer Gerüste bei der Gasspeicherung, Stofftrennung und Katalyse intensiv erforscht.^[86] Die regelmäßig angeordneten kristallinen Mikroporen sind monodispers, was ein Hauptunterschied zu anderen porösen Stoffen wie Polymeren, mesoporösem Kieselgel oder Kohlenstoff ist. Bei Zeolithen konnten früher die Porengröße und die Reaktivität der Oberfläche kaum gesteuert werden. Beides ist bei Metall-organischen Gerüsten^[87] aber möglich. Wir konzentrieren uns hier auf vier Untertypen Metall-organischer Gerüste: solche mit koordinativ ungesättigten

Metallzentren sowie verschachtelte, flexible und oberflächenfunktionalisierte Gerüste.

Wegen ihres großen Verhältnisses von Oberfläche zu Masse ist die CO₂-Abscheidungskapazität von MOFs bei mäßigen Drücken größer als bei Zeolithen. Bei Drücken unterhalb von 10 bar ist die Speicherkapazität von Zeolithen zwar größer, bei höheren Drücken wird für Zeolithe aber eine Maximalkapazität von nur einem Drittel derjenigen Metall-organischer Gerüste vorhergesagt.^[8] Die Aufnahmekapazität Metall-organischer Gerüste ist proportional zur Größe der aktiven Oberfläche pro Masseneinheit: aktivierter Kohlenstoff hat eine aktive Oberfläche von 400–1000, Zeolithen von bis zu 1500 und Gerüste von 1500–4500 m² g^{–1}.^[8]

Die zweite wichtige Eigenschaft für adsorptive Gastrennungen ist wie erwähnt die Selektivität; sie hängt von mehreren Faktoren wie dem Molekularsiebeffekt, dem thermodynamischen Gleichgewichtseffekt und dem kinetischen Effekt ab.^[16] Häufig dominiert einer dieser Effekte zwar den Mechanismus der CO₂-Abscheidung, in der Mehrzahl der Fälle wirken aber mehrere Effekte zusammen. In Tabelle 2 sind die Metall-organischen Gerüste zusammengefasst, an denen eine Trennung von CO₂ und N₂ (Postcombustion-Verfahren), CO₂ und H₂ (Precombustion-Verfahren) oder CO₂ und CH₄ (Entsäuerung von Erdgas) bislang untersucht wurde.

Gerüste mit großer innerer Oberfläche und Porengrößen von mehr als 15 Å adsorbieren CO₂ am besten. So nimmt das Gerüst [Zn₄O(btb)₂] (MOF-177, btb^{3–} = 1,3,5-Benzoltribenzoat) mit einer inneren Oberfläche (SA) von 4500 m² g^{–1} die größte Menge an Kohlendioxid auf (33.5 mmol g^{–1} bei 32 bar).^[88] Der Zeolith 13X als Referenzmaterial adsorbiert dagegen bei 32 bar nur 7.4 mmol g^{–1} (Tabelle 2).^[88] Gerüste wie [Cu₂(BPNDC)₂(bpy)] (SNU-6; SA_{BET} = 2590 m² g^{–1}; bpy = 4,4'-Bipyridin, BPNDC^{2–} = Benzophenon-4,4'-dicarboxylat) können ebenfalls viel CO₂ aufnehmen und adsorbieren CO₂ stärker als CH₄.^[89]

Auch die Eignung anderer Gerüste auf Terephthalat-Basis zur CO₂-Abscheidung ist intensiv untersucht worden. So wurde über die Adsorption von CO₂ durch isoretikulare Gerüste wie [Zn₄O(bdc)₃] (MOF-5, bdc^{2–} = 1,4-Benzoldicarboxylat) und [Zn₄O(NH₂bdc)₃] (NH₂bdc^{2–} = 2-Amino-1,4-benzoldicarboxylat) bei Raumtemperatur berichtet.^[88] Die Isothermen dieser Verbindungen weisen eine S-Form auf, bei der die Wendepunkte auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den CO₂-Molekülen hindeuten, die mit zunehmendem Druck dominierend werden.

Nach Messungen der Adsorptionskinetik von CO₂ in [Zn₄O(bdc)₃]^[88,90,91] ist die Aktivierungsenergie für eine Diffusion (wie bei Zeolithen) dem Verhältnis der kinetischen Durchmesser des diffundierenden Moleküls und der Porenweite direkt proportional. Bei Gerüsten mit kleineren Poren ist die Diffusionsbarriere daher höher.^[90]

Der Molekularsiebeffekt kann zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt werden, sofern die Porengröße hinreichend klein ist, also im Bereich der kinetischen Durchmesser der Adsorbate liegt. Beispielsweise ist die Porengröße bei den Gerüsten [Zn₄O(fma)₃] (fma = Fumarat)^[92] und [Sc₂(bdc)₃]^[93] kleiner als bei [Zn₄O(bdc)₃] und liegt in dem Bereich, der für industriell wichtige Gastrennungen erforderlich ist (Tabelle 1).^[92] Da die Entwicklung von Trennmitteln ausschließlich

Tabelle 2: Eignung ausgewählter Metall-organischer Gerüste zur CO₂-Abscheidung und Abtrennung. 1) Verbindungen mit koordinativ ungesättigten Metallzentren, 2) interpenetrierende, 3) flexible und 4) funktionalisierte Gerüste.

Verbindung ^[a]	Typ	CO ₂ -Aufnahme (Bedingungen) ^[b]	−ΔH _{ads} [kJ mol ^{−1}] ^[c]	untersuchtes Gasgemisch, Selektivität ^[d]	Lit.
[Zn ₄ O(bt ₂ b) ₂] (MOF-177)	(4)	33.5 mmol g ^{−1} (298 K, 32 bar)			[88]
[Zn ₄ O(bdc) ₃] (MOF-5)		2.10 mmol g ^{−1} , 9.24 Gew.-% (295 K, 1 atm)			[88]
[Zn ₄ O(NH ₂ bdc) ₃]					[88]
[Zn ₄ O(fma) ₃]		69 Gew.-% CO ₂ vs. 8.6 Gew.-% CH ₄ (300 K, 28 bar)	16.1 vs. 12.0 CH ₄	CO ₂ /CH ₄	[92]
[Sc ₂ (bdc) ₃]		0.9 mmol g ^{−1} (235 K, 1 bar), 4.5 mmol g ^{−1} (50 bar)	20–25	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /H ₂	[93]
[Zn ₂ (bpdc) ₂ (dpni)]				CO ₂ /CH ₄ , ≈30 ^{IAST} (296 K, 0–18 bar)	[95–97]
[Cu ₂ (BPnDC) ₂ (bpy)] (SNU-6)		25.8 mmol g ^{−1} , 114 Gew.-% (195 K, 1 bar), 2.50 mmol g ^{−1} , 11 Gew.-% vs. 0.69 mmol g ^{−1} , 1.11 Gew.-% CH ₄ (273 K, 1 atm)			[89]
[Cu ₃ (btc) ₂]	(1)	10.9 mmol g ^{−1} (298 K, 6 bar), 12.7 mmol g ^{−1} (15 bar) vs. ≈4 mmol g ^{−1} CH ₄ (15 bar) und ≈2 mmol g ^{−1} N ₂ (15 bar)	30–35	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[88, 104–106]
[Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(btc)] ₃ (MIL-100)	(1)	18 mmol g ^{−1} vs. 7.5 mmol g ^{−1} CH ₄ (303 K, 48.7 bar)	62 vs. 19 CH ₄	CO ₂ /CH ₄	[109]
[Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(bdc)] ₃ (MIL-101)	(1)	40 mmol g ^{−1} vs. 12 mmol g ^{−1} CH ₄ (303 K, 48.7 bar)	44 vs. 18 CH ₄	CO ₂ /CH ₄	[109]
[Ni ₂ (pbmp)]	(1)	2.5 mmol g ^{−1} (304 K, 1 bar), 6 mmol g ^{−1} (15 bar)	35 vs. 15 CH ₄	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[110]
[Mg ₂ (dobdc)]	(1)	23.6 Gew.-% (298 K, 0.1 atm), 35.2 Gew.-% (1 atm), 63 Gew.-% (50 bar)	38–42 vs. 20–22 CH ₄	CO ₂ /CH ₄	[111–113]
[Ni ₂ (dobdc)]	(1)	51 Gew.-% (298 K, 50 bar)	41		[111–113]
[Zn ₃ (OH)(p-cdc) _{2.5}]	(1)	0.566 mmol g ^{−1} (298 K, 0.5 bar) vs. 0.0754 mmol g ^{−1} CH ₄		CO ₂ /CH ₄ , 5–17 ^{IAST} (0.5–15 bar)	[97, 114]
[Co ₄ (μ-OH) ₄ (mtb) ₂]	(1)	1.59 mmol g ^{−1} , 7.02 Gew.-% (273 K, 1 atm)		CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[115]
[Zn(adc)(Bpe) _{0.5}]	(2)			CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[116]
[Ni(cyclam) ₂ (mtb)]	(2)	2.53 mmol g ^{−1} , 11.2 Gew.-% (195 K, 1 atm)		CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[89]
[Zn(bdc)(bpy) _{0.5}] (MOF-508b)	(2)	≈6 mmol g ^{−1} , 26.0 Gew.-% vs. 5.5 Gew.-% N ₂ und 3.2 Gew.-% CH ₄ (303 K, 4.5 bar)	14.9 vs. 5.6 N ₂ und 5.1 CH ₄	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[117]
[Mg(tcpbda)]	(1,2)	1.49 mmol g ^{−1} , 6.5 Gew.-% (298 K, 1 atm) vs. 0.45 mmol g ^{−1} , 0.73 Gew.-% CH ₄ neben N ₂ (vernachlässigbar)		CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[118]
[Cr(OH)(bdc)] (MIL-53(Cr))	(3)	8.5 mmol g ^{−1} (10 bar) vs. 2–3 mmol g ^{−1} CH ₄ (5–10 bar)		CO ₂ /CH ₄	[119]
hydratisiertes [Cr(OH)(bdc)]	(3)	7.7 mmol g ^{−1} (304 K, 18 bar) vs. 0.2 mmol g ^{−1} CH ₄ (20 bar)		CO ₂ /CH ₄	[120]
[Co(F-pymo) ₂]	(3)	7 mmol g ^{−1} (273 K, 20 bar) neben CH ₄ (vernachlässigbar)		CO ₂ /CH ₄	[121]
[Zn(F-pymo) ₂]	(3)	8 mmol g ^{−1} (273 K, 20 bar) neben CH ₄ (vernachlässigbar)		CO ₂ /CH ₄	[121]
[(Ni ₂ L1)(bptc)] (Ethyl-verbrückt)	(3)	9.3 Gew.-% (298 K, 1 atm), 15 Gew.-% (15 bar)		CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /H ₂ ; CO ₂ /N ₂	[122]
[(Ni ₂ L2)(bptc)] (Butyl-verbrückt)	(3)	0 Gew.-% (298 K, 1 atm), 21 Gew.-% (15 bar)			[122]
[Zn ₂ (bttb)(py-CF ₃) ₂]	(4)	≈0.2 mmol g ^{−1} (298 K, 0.15 bar), ≈3 mmol g ^{−1} (18 bar)		CO ₂ /N ₂ , ≈40 ^{IAST} ; CO ₂ /CH ₄ , 6 ^{IAST} (298 K)	[123]
[Zn ₂ (bttb)]	(1)	≈0.4 mmol g ^{−1} (298 K, 0.15 bar), ≈5 mmol g ^{−1} (18 bar)		CO ₂ /N ₂ , ≈23 ^{IAST} ; CO ₂ /CH ₄ , 4.5 ^{IAST} (298 K)	[123]
[H ₃ O][Zn ₇ (μ ₃ -OH) ₃ (bbs) ₆] (UoC-1)	(4)	2 mmol g ^{−1} (273 K, 1 bar) vs. 0.57 mmol g ^{−1} CH ₄ neben N ₂ und H ₂ (vernachlässigbar)		CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂ ; CO ₂ /H ₂	[124]
[Al(OH)(NH ₂ bdc)]	(3,4)	2.3 mmol g ^{−1} , 10 Gew.-% (303 K, 5 bar), 6.7 mmol g ^{−1} , 30 Gew.-% (13 bar) vs. 2.4 mmol g ^{−1} CH ₄ (30 bar)	38.4 vs. 20 CH ₄	CO ₂ /CH ₄	[94, 125]
[Al(OH)(bdc)] (MIL-53(Al))	(3)	10 Gew.-% (298 K, 1 atm)	20.1 vs. 20 CH ₄	CO ₂ /CH ₄	[25]
[Ni ₂ (NH ₂ bdc) ₂ (dabco)]	(4)	14 Gew.-% (298 K, 1 atm), 60 Gew.-% (25 atm)			[126]
[Ni ₂ (bdc) ₂ (dabco)]		10 Gew.-% (298 K, 1 atm)			[126]
[In(OH)(NH ₂ bdc)]	(4)	8 Gew.-% (298 K, 1 atm)			[126]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Verbindung ^[a]	Typ	CO ₂ -Aufnahme (Bedingungen) ^[b]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ mol ⁻¹] ^[c]	untersuchtes Gasgemisch, Selektivität ^[d]	Lit.
[In(OH)(bdc)]		4 Gew.-% (298 K, 1 atm)			[126]
HCu[(Cu ₄ Cl) ₃ (BTTri) ₈ (en) ₅]	(4)	0.366 mmol g ⁻¹ , 1.6 Gew.-% (0.06 atm, 298 K), 1.27 mmol g ⁻¹ , 5.5 Gew.-% (1 bar)	90	CO ₂ /N ₂	[127]
HCu[(Cu ₄ Cl) ₃ (BTTri) ₈]	(1)	0.277 mmol g ⁻¹ , 0.92 Gew.-% (0.06 atm, 298 K), 3.24 mmol g ⁻¹ , 14.3 Gew.-% (1 atm)	21	CO ₂ /N ₂	[127]
aktivierter Kohlenstoff, MAXSORB	[e]	0.5 mmol g ⁻¹ (1 atm), 25 mmol g ⁻¹ (298 K, 30 bar)	14.6		[45, 128]
BPL-Kohlenstoff	[e]	≈ 0.4 mmol g ⁻¹ (1 atm), 4 mmol g ⁻¹ (10 atm)	24.3	CO ₂ /CH ₄ ; CO ₂ /N ₂	[45, 98]
Zeolith 13X	[e]	3.3 mmol g ⁻¹ (323 K, 1 atm), 6.9 mmol g ⁻¹ (295 K, 15 bar), 7.4 mmol g ⁻¹ (298 K, 32 bar)	49		[51, 88, 106]

[a] Abkürzungen: btb = 1,3,5-Benzoltribenzoat, bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat, NH₂bdc = 2-Amino-1,4-benzoldicarboxylat, fma = Fumarat, bpdc = Biphenyl-4,4'-dicarboxylat, dpni = N,N'-Di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalintetracarboxydiimid, bpy = 4,4'-Bipyridin, BPnDC = Benzophenon-4,4'-dicarboxylat, ndc = 1,4-Naphthalindicarboxylat, btc = 1,3,5-Benzoltricarboxylat, pbmp = N,N'-Piperazinbismethylenphosphonat, H₄dobdc = 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, p-cdc²⁻ = deprotonierte Form von 1,12-Dihydroxydicarbonyl-1,12-dicarba-closo-dodecaborat, mtb = Methantetrabenzoat, H₂tcpbda = N,N,N',N'-Tetrakis(4-carboxyphenyl)biphenyl-4,4'-diamin, adc = 4,4'-Azobenzoldicarboxylat, Bpe = trans-Bis(4-pyridyl)ethylen, cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan, F-pymo = 5-Fluorpyrimidin-2-olat, L1 und L2 = Ethyl- und Butyl-überbrückte, makrocyclische Ni₂-Komplexe in Abbildung 5 b, bptc = 1,1'-Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylat, btbb = 4,4',4'',4'''-Benzol-1,2,4,5-tetrayltetrabenzozat, bbs = Dianion von 4,4'-Bibenzoesäure-2,2'-sulfon, dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, H₃BTTri = 1,3,5-Tri(1H-1,2,3-triazol-4-yl)benzol, 4'-tert-Butyl-biphenyl-3,5-dicarboxylat. [b] Aufnahme von CH₄, N₂ und H₂ zum Vergleich angegeben, sofern zweckmäßig. [c] ΔH_{ads} = Adsorptionsenthalpie von CO₂. Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei den Zahlen um die anfängliche isostere Adsorptionswärme. [d] Aus Adsorptionsisothermen reiner Gase abgeleitete Selektivitätsfaktoren, sofern nicht anders angegeben: IAST = Mit der IAST-Theorie aus den experimentellen Adsorptionsisothermen reiner Gase unter der Annahme äquimolarer Gemische berechnet. [e] Referenzsubstanz.

auf Betrachtungen der kinetischen Durchmesser beruht, könnte die langsame Diffusion durch kleine Poren problematisch sein.

Neben dem kinetischen Effekt tragen, beispielsweise bei [Al(OH)(ndc)] (ndc²⁻ = 1,4-Naphthalindicarboxylat), auch günstige elektrostatische Wechselwirkungen zwischen CO₂ und dem Gerüst zu einer besseren Abscheidung bei.^[94] Messungen der Gasaufnahme ergaben, dass die CO₂-Moleküle (mit einem kinetischen Durchmesser von 3.3 Å) zwar nicht in Poren mit einem Durchmesser von 3.0 Å eindringen können, ihre Adsorption aber wegen günstiger Wechselwirkungen mit den Hydroxygruppen des Gerüsts, die in die 7.7-Å-Kanäle hineinragen, gegenüber der von N₂ um einen Faktor ca. 10 bevorzugt ist.

Anders als Methanmoleküle, die unpolar sind, weisen Kohlendioxidmoleküle ein Quadrupolmoment auf ($13.4 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$). Daher können Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und CO₂ zur selektiven Abscheidung von CO₂ aus CO₂/CH₄-Gemischen genutzt werden. In den meisten Untersuchungen zur Adsorption wurden Selektivitäten angegeben, die aus den Adsorptionsisothermen von Einzelkomponenten bestimmt wurden. Die Theorie idealer adsorbiertener Lösungen (Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST) liefert dagegen aus den experimentellen Isothermen Richtwerte, mit denen die Adsorption binärer Gemische simuliert und theoretisch analysiert werden kann.^[97] Für [Zn₂(bpdc)₂(dpni)] (dpni = N,N'-Di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalintetracarboxydiimid, bpdc²⁻ = Biphenyl-4,4'-dicarboxylat)^[95, 96] wurde mit der IAST-Theorie eine CO₂/CH₄-Selektivität von ca. 30 berechnet.

Zeolith-artige Imidazolat-Gerüste (Zeolithic Imidazolate Frameworks, ZIF) bilden eine Klasse Metall-organischer Gerüstverbindungen, die Zeolithstruktur aufweisen, weil die enthaltenen Übergangsmetallionen wie Zn²⁺ oder Co²⁺ ebenso tetraedrisch koordiniert sind wie die Si⁴⁺- und Al³⁺-Ionen in den Zeolithen und die überbrückenden Imidazolat-Liganden den überbrückenden O²⁻-Ionen der Zeolithe entsprechen. Kürzlich wurde in einem umfangreichen Überblicksartikel^[98] über die außergewöhnlich selektive Abscheidung und Speicherung von CO₂ durch ZIFs berichtet.^[99-101] In Reihensynthesen sind mit großem Erfolg ZIF-Gerüste mit unterschiedlicher Porengröße hergestellt worden. Durch eine Funktionalisierung der Imidazolat- und Benzimidazolat-Brücken ist die Feineinstellung der Wechselwirkungen zwischen den Porenwänden und den Gastmolekülen und damit der Adsorptionsselektivität möglich. Im Gegensatz zu zahlreichen anderen Metall-organischen Gerüstverbindungen sind ZIFs thermisch und chemisch in siedendem Wasser oder siedenden organischen Medien, die für den Trennvorgang erforderlich sind, sehr stabil.^[99] Insbesondere die Langzeitstabilität gegenüber Wasserdampf ist für die Eignung zur CO₂-Abscheidung aus Abgasen wichtig.^[102]

4.2.4.1. Gerüstverbindungen mit koordinativ ungesättigten Metallzentren

Auch die Anwesenheit koordinativ ungesättigter Metallzentren in Metall-organischen Gerüsten wirkt sich günstig auf die Trennung von Gemischen aus (quadru)polaren und unpolaren Gasen wie CO₂ und CH₄ aus. Am intensivsten wurde die Verbindung [Cu₃(btc)₂] (HKUST-1, btc³⁻ = 1,3,5-Benzol-

tricarboxylat) untersucht, die aus Schaufelrad-artigen $\text{Cu}_2(\text{COO}^-)_4$ -Einheiten besteht, die durch btc^{3-} -Liganden verknüpft sind.^[103] Die Werte für die CO_2 -Aufnahmekapazität, die von mehreren Arbeitsgruppen ermittelt wurden, variieren deutlich,^[88, 104–106] der höchste publizierte Wert beträgt 12.7 mmol g^{-1} bei 15 bar und 298 K.^[106] Das Zunehmen der Adsorptionskapazität mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur deutet auf die Physisorption in einem mikroporösen Festkörper hin. Diese Gerüstverbindung könnte sich also für Druck- oder Temperaturwechsel-Adsorptionsprozesse eignen. HKUST-1 adsorbiert CO_2 stärker als CH_4 und N_2 , die Adsorptionsenthalpie ist mäßig groß (-30 bis -35 kJ mol^{-1}).^[106] Dabei koordiniert CO_2 in Längsrichtung an das Metallzentrum ($\text{O}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{Cu}^{2+}$).^[107]

In Gegenwart von Wasser in diesen Gerüsten kann deren Fähigkeit zur CO_2 -Abscheidung stark zunehmen. Experimente und Rechnungen^[108] lieferten für ein $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ -Gerüst, das 4 Gew.-% Wasser enthält, wesentlich höhere Werte sowohl für die CO_2 -Adsorptionskapazität als auch für die CO_2/CH_4 - und CO_2/N_2 -Selektivitäten.^[106] Es gibt eine Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment von CO_2 und dem elektrischen Feld der Wassermoleküle, die an die ungesättigten Cu^{2+} -Zentren koordiniert sind.^[106] Die Kapazität von hydratisiertem $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ zur CO_2 -Abscheidung ist fast vier Mal so groß wie die der Referenzsubstanz, des Zeoliths 13X.^[106] Es ist aber noch nicht klar, ob ähnliche Trends auch bei anderen Gerüstverbindungen mit ungesättigten kationischen Metallzentren bestehen. Ganz allgemein muss der Einfluss von Wasserdampf auf die Leistungsfähigkeit der Gerüste noch genauer untersucht werden.

Die CO_2 -Adsorption durch die MIL(Matériaux Institute Lavoisier)-Gerüste $[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{btc})]_3$ (MIL-100, $\text{SA}_{\text{Langmuir}} = 3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und $[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})]_3$ (MIL-101, $\text{SA}_{\text{BET}} = 4100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ist ebenfalls untersucht worden. Diese Gerüste weisen große Oberflächen, große Porenweiten und koordinativ ungesättigte Cr^{3+} -Zentren auf.^[109] Die Kapazität beider Verbindungen für CO_2 ist größer als die für CH_4 , und die CO_2 -Adsorptionsenthalpien beim Belegungsgrad null sind mäßig groß (-44 und -63 kJ mol^{-1} für MIL-100 bzw. MIL-101). Das Kohlendioxidmolekül koordiniert auch hier über ein Sauerstoffatom an das Metallzentrum (Konfiguration $\text{O}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{Cr}^{3+}$). Gerüste wie MIL-101 sind wegen der vorhandenen koordinativ ungesättigten Metallzentren heterogen. Kürzlich wurde nachgewiesen, dass Adsorptionen an diese Gerüste mit dem Dual-Site-Langmuir-Modell beschrieben werden können.^[23] Ferner gibt es einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit von Molekülen in der Gasphase und der Enthalpie ihrer Adsorption an die Gerüste. Dieser Befund ist für das Design von Trennmitteln, die zugängliche, kationische Metallzentren enthalten, wichtig.

Der Einfluss des Metalls auf die Adsorptionskapazität und Selektivität für CO_2 ist systematisch an den isostrukturellen Gerüstverbindungen $[\text{M}_2(\text{dobdc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}; \text{H}_4\text{dobdc} = 2,5\text{-Dihydroxyterephthalsäure}$) untersucht worden.^[111] Charakteristisch für diese Gerüste sind eine wabenartige Struktur (Abbildung 4) mit Kanälen, die in einer Richtung verlaufen und einen Durchmesser von 11 – 12 \AA aufweisen, und eine hohe Konzentration koordinativ

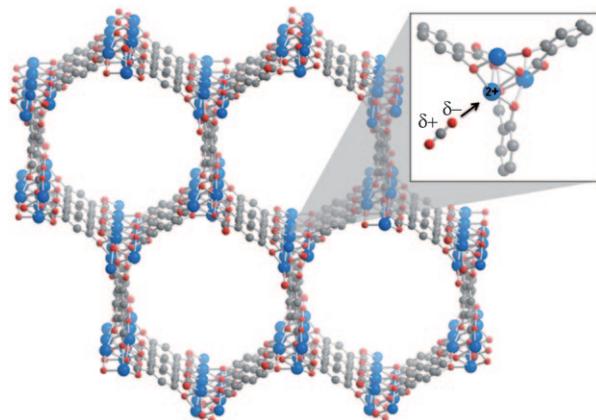


Abbildung 4. Kristallstruktur von $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})]$ (Blickrichtung entlang der parallel angeordneten Kanäle).^[113] Im Einschub ist die ladungsinduzierte Wechselwirkung zwischen einem koordinativ ungesättigten Mg^{2+} -Ion und einem CO_2 -Molekül dargestellt. Blaue, rote und graue Kugeln stehen für Mg-, O- und C-Atome. Der Klarheit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

ungesättigter Metallzentren, die bei der Abspaltung gebundener Wassermoleküle entstehen. Das CO_2 -Aufnahmevermögen von $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})]$ ist mehr als doppelt so groß wie das der anderen Verbindungen dieser Gruppe,^[112] und die vergleichsweise große Adsorptionsenthalpie (-47 kJ mol^{-1} gegenüber -41 und -37 kJ mol^{-1} bei den Gerüsten mit $\text{M} = \text{Ni}$ bzw. Co) deutet auf eine bevorzugte Adsorption von CO_2 an die Mg^{2+} -Ionen hin. IR-Untersuchungen bestätigten eine endständige Koordination von CO_2 , und die hohe Adsorptionskapazität resultiert aus der deutlich ionischen Natur der $\text{Mg}^{2+}\text{-O}$ -Wechselwirkung.^[112, 113, 129]

Ein besseres Maß für die Trenneigenschaften von Gerüsten ist die dynamische Trennkapazität. Wegweisende Experimente wurden dazu mit CO_2/CH_4 - und CO_2/N_2 -Gemischen an $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})]$ und $[\text{Ni}_2(\text{dobdc})]$ durchgeführt.^[113] Dabei durchströmte das Gasgemisch (z.B. 80 % CH_4 und 20 % CO_2) die Gerüste, und die Zeit bis zum Durchbrechen, also dem Nachweis von CO_2 hinter dem Gerüst, wurde gemessen. Mit beiden Verbindungen wurden CO_2 und N_2 quantitativ getrennt, und ein deutliches Rückhaltevermögen für CO_2 in Mischungen mit CH_4 wurde nachgewiesen. Die dynamische Trennkapazität ist wesentlich größer als die von Zeolith 13X unter den gleichen Bedingungen.

Eine hoch selektive Adsorption von CO_2 wurde auch für Stoffe nachgewiesen, die mehrere mögliche Adsorptionsstellen aufweisen. So enthält das Nickelphosphonat $[\text{Ni}_2(\text{pbmp})]$ ($\text{pbmp}^{4-} = N,N'$ -Piperazinbismethylenphosphonat) drei kristallographisch unterschiedliche, koordinativ ungesättigte Metallzentren und an den verbrückenden Bindgliedern $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen, die in die Poren hineinragen.^[110]

Mit IAST-Berechnungen wurde auch die Selektivität von Gerüsten wie $[\text{Zn}_3(\text{OH})(p\text{-cdc})_{2,5}(\text{DMF})_4]$ ($p\text{-cdcH}_2 = 1,12\text{-Dihydroxydicarbonyl-1,12-dicarba-closo-dodecaboran}$) bei der Adsorption von CO_2/CH_4 -Gemischen vorhergesagt. Dabei wurden zwei Fälle untersucht: mit und ohne koordinierte DMF-Moleküle und entsprechend ohne und mit koordinativ ungesättigten Zn^{2+} -Zentren.^[97, 114] Wie zu erwarten,

war die Adsorptionskapazität der völlig desolvatisierten Verbindungen (die koordinativ ungesättigte Zentren aufweisen) wegen günstiger Wechselwirkungen zwischen den Partialladungen des Gerüsts und dem Quadrupolmoment von CO₂ größer. Nach IAST-Berechnungen auf der Basis der Adsorptionsisothermen von Einzelkomponenten nähern sich die Selektivitäten solvatisierter und desolvatisierter Gerüste bei höheren Drücken (bis zu 20 bar) an, weil die bevorzugte Adsorption von CO₂ an ungesättigte Metallzentren sich mit zunehmender Ausfüllung der Poren weniger stark auswirkt. Die isostere Adsorptionswärme von Gerüsten mit ungesättigten Metallzentren nimmt bei völliger Ausfüllung der Poren ebenfalls deutlich ab.^[111]

Allerdings hängen die Gasadsorptionseigenschaften der Gerüste auch von der Gestalt der Proben ab. So wurden drei Proben der Carboran-haltigen Gerüstverbindung [Co₄(OH)₂-(*p*-cdc)₃(DMF)₂]^[130] unter leicht unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Colösungsmitteln hergestellt und Einkristallblöcke, polykristalline tetragonale Mikrostäbe oder weniger kristalline Agglomerate erhalten. Die unterschiedliche Porosität, Kristallinität und innere Oberfläche der Proben führte zu differierenden Werten für die CO₂-Aufnahme.

Auch das Gerüst aus [Co₄(μ-OH)₂)₄(mtb)₂] mit dem tetraedrischen organischen Bindeglied mtb⁴⁺ (Methantetrabenzoat), bei dem jedes Metallzentrum koordinativ einfach ungesättigt ist, adsorbiert in Gegenwart von CH₄ und N₂ selektiv CO₂.^[115] Ferner verleihen die Co²⁺-Ionen dem Gerüst eine außerordentlich große Selektivität für O₂ in Gemischen mit N₂. Dies ist beispielsweise für die Lufttrennung beim Oxyfuel-Prozess wichtig.

4.2.4.2. Durchdringung als Verfahren zur selektiven Adsorption

Interpenetrierende Gerüste könnten sich zur Gastrennung eignen, weil ihre Porengröße häufig in dem Bereich liegt, der für industrielle Gastrennungen wichtig ist (siehe Tabelle 1). Die Adsorptionskapazität ist aber oft geringer als die nicht-interpenetrierender Verbindungen.

[Zn(adc)(Bpe)_{0.5}] (adc²⁻ = 4,4'-Azobenzoldicarboxylat, Bpe = *trans*-Bis(4-pyridyl)ethylen) liegt als dreifach interpenetrierendes, kubisches Gerüst vor, das Poren mit einer Größe von 3.4 × 3.4 Å und eine innere Oberfläche von 100 m² g⁻¹ aufweist. Die selektive Sorption von CO₂ in Gegenwart von CH₄ durch dieses Gerüst wurde mit dem Molekularsiebeffekt erklärt.^[116] Auch das vierfach interpenetrierende, diamantartige Gerüst [Ni(cyclam)₂(mtb)] (cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan), das durch eindimensionale Kanäle mit einer Größe von 2.05 × 2.05 Å und eine BET-Oberfläche von 141 m² g⁻¹ charakterisiert ist,^[89] adsorbiert in Gegenwart von N₂ und CH₄ selektiv CO₂. Die Selektivität wurde in beiden Fällen dem kleineren kinetischen Durchmesser von CO₂ und den stärkeren Wechselwirkungen mit dem Gerüst aufgrund des Quadrupolmoments zugeschrieben.

Bei obigen Gerüsten wurde das Adsorptionsverhalten wie geschildert anhand des Adsorptionsverhaltens einzelner Komponenten analysiert. Das doppelt interpenetrierende Gerüst [Zn(bdc)(bpy)_{0.5}] (MOF-508b) mit eindimensionalen Mikroporen mit Abmessungen von 4.0 × 4.0 Å war das erste, an dem die Abscheidung von CO₂ aus binären CO₂/N₂- und

CO₂/CH₄- sowie ternären CO₂/CH₄/N₂-Mischungen mit der Festbett-Adsorption untersucht wurde.^[117] Nach den Befunden wird CO₂ wegen des Molekularsiebeffekts besser adsorbiert als N₂ und CH₄. Bei der Festbett-Adsorption der Gemische wurden Selektivitätsfaktoren von 3–4 für CO₂/CH₄- und 4–6 für CO₂/N₂-Gemische gemessen. Bei steigendem Partialdruck und abnehmender Temperatur nahmen diese Werte zu, bei noch tieferen Temperaturen und noch höheren Drücken werden die Adsorptionen vermutlich noch selektiver verlaufen.

Eine bevorzugte Adsorption von CO₂ wurde für Gerüste nachgewiesen, die eine interpenetrierende Struktur aufweisen und koordinativ ungesättigte Zentren enthalten.^[118] So adsorbiert das Gerüst [Mg(tcpbda)] (H₂tcpbda = N,N,N',N'-Tetrakis(4-carboxyphenyl)biphenyl-4,4'-diamin) CO₂ besser als CH₄ und N₂.^[118]

4.2.4.3. Flexible Gerüste

Bei den oben erwähnten Gerüstverbindungen bleibt die Porosität bei Adsorption und Desorption erhalten. Flexible und dynamische Gerüste kollabieren dagegen bei der Abgabe von Lösungsmittel-Gastmolekülen, die poröse Struktur wird bei der Adsorption von Gasen bei hohen Drücken aber zurückgebildet.^[131] Die Adsorptionsisothermen weisen meist eine deutliche Stufe bei dem Druck auf, bei dem sich das Material bei Eintritt der Gasmoleküle „öffnet“.^[15] In einigen Fällen unterbleibt die Adsorption unterhalb eines Schwellen- oder „Öffnungs“-Drucks der nichtporösen Phase sogar fast völlig, erst darüber werden die Poren zugänglich und eine merkliche Adsorption findet statt. Auch bei den Desorptionsisothermen tritt meist eine Hysterese auf. Eine mögliche Einschränkung ist aber zu erwähnen: flexible Gerüste, bei denen dieser Öffnungsmechanismus abläuft, scheinen sich hervorragend für Gastrennungen zu eignen, wenn Isothermen reiner Gase verglichen werden. Es ist aber nicht sicher, dass das auch für Gasgemische gilt, denn wenn eine Komponente des Gemischs die Öffnung der Poren auslöst, können alle Komponenten in die Poren eindringen. Eine selektive Trennung findet dann nicht statt, was die Nützlichkeit dieser Gerüste stark einschränken könnte. Messungen an Gasgemischen sind daher erforderlich.

Für Gasadsorptionen wird häufig gezielt nach Gerüsten mit großer innerer Oberfläche gesucht, weil diese am stärksten beladen werden können. Dies bringt in vielen Fällen eine geringere Selektivität mit sich, die aber für Gastrennungen erforderlich ist. In Abbildung 5 a ist schematisch ein flexibles, interpenetrierendes Gerüst wiedergegeben, das aus 4,4'-Bipyridin und Tetrakis[4-(carboxyphenyl)oxamethyl]methan als tetraedrischen organischen Bindegliedern besteht.^[132] Die CO₂-Adsorptionsisotherme dieses Gerüsts weist eine Stufe bei 10 bar auf, die maximale Adsorptionskapazität beträgt 7.1 mmol g⁻¹ bei 30 bar. Dieser Wert ist deutlich niedriger als der von MOF-177 (35 mmol g⁻¹) und Aktivkohle (MAXSORB, 25 mmol g⁻¹), aber ähnlich groß wie der von Zeolith 13X (7.4 mmol g⁻¹) beim gleichen Druck.^[88] Bei Drücken von 0–1 bar, die für Abgasströme typisch sind, adsorbiert das Gerüst CO₂ besser als N₂, und bei Drücken von bis zu 20 bar, die bei Syngas-Prozessen auftreten,

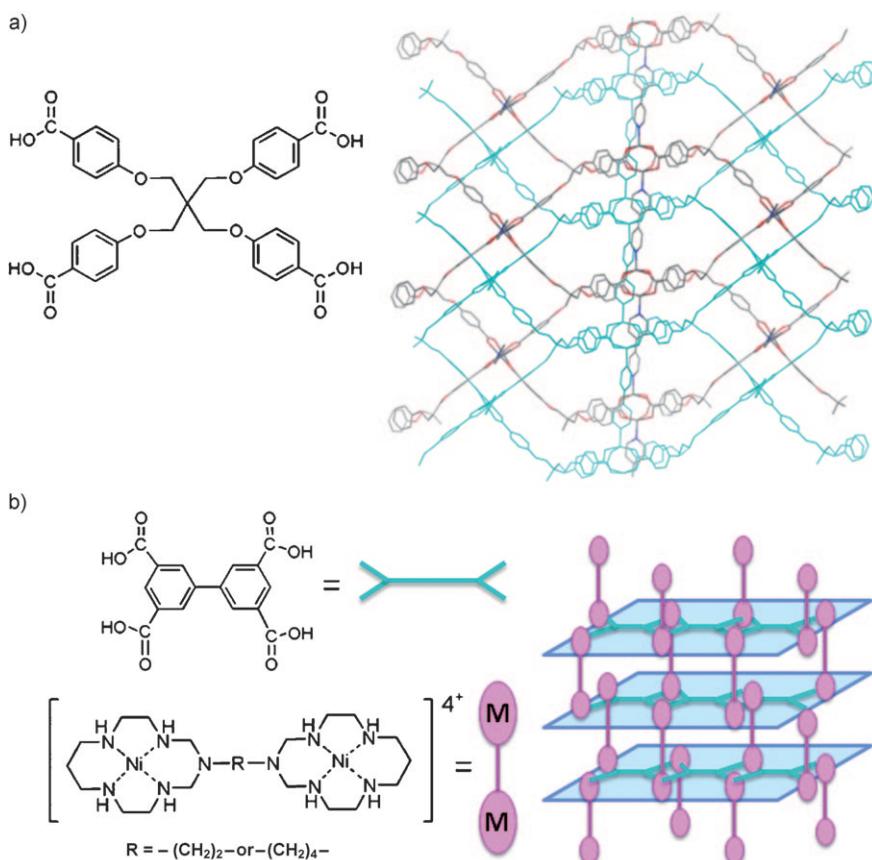


Abbildung 5. Flexible Metall-organische Gerüste. a) Das tetraedrische organische Bindeglied Tetraakis[4-(carboxyphenyl)oxamethyl]methan und das daraus mit Schaufelrad-artigen Zn_2 -Clustern und 4,4'-Bipyridin entstehende flexible interpenetrierende Gerüst.^[132] In einem Teilbereich der Abbildung sind die N-, O- und C-Atome blau, rot bzw. grau und das interpenetrierende Gerüst cyanfarben wiedergegeben. Der Klarheit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. b) Aufbau des $[(\text{Ni}_2\text{L})(\text{bptc})]$ -Gerüsts. Ni_2L steht für die abgebildeten Ethyl- oder Butyl-verbrückten bismakrocyclischen Komplexe.^[122] $\text{bptc} = 1,1'\text{-Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylat}$.

ten, wird nahezu kein H_2 adsorbiert. Diese Selektivität wurde der unterschiedlichen Größe und Gestalt der Adsorbatmoleküle zugeschrieben, anscheinend gibt es aber auch günstige elektrostatische Wechselwirkungen zwischen CO_2 und Gerüst (möglicherweise mit den Sauerstoffatomen in den Bindegliedern).

Eine oder mehrere Stufen in den Adsorptionsisothermen sind ein Schlüsselmerkmal flexibler Gerüste. An den MIL-53-Gerüsten wurde die Adsorption von CO_2 und CH_4 bei hohem Druck intensiv untersucht.^[119,133–137] Das Gerüst $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{bdc})]$ (MIL-53(Cr)) nimmt bei Drücken unterhalb von 5 bar nur wenig CO_2 auf. Die Öffnung der Poren (und eine bessere Gasaufnahme) lässt sich aber an einer Stufe in der Adsorptionsisotherme erkennen.^[119] In der entsprechenden Isotherme von CH_4 , die über den ganzen Druckbereich stetig besser aufgenommen wird, tritt diese Stufe nicht auf. Nach IR-spektroskopischen Analysen der diffusen Reflexion^[133] und mikrokalorimetrischen Untersuchungen und Monte-Carlo-Simulationen^[136] öffnet sich der flexible poröse Feststoff vermutlich in Gegenwart von CO_2 , aber nicht von CH_4 .^[68] Nach einer detaillierten Untersuchung der Adsorption binärer CO_2/CH_4 -Gemische durch MIL-53(Cr) wird diese

Atmung vor allem durch den Partialdruck von CO_2 gesteuert, CH_4 hat nur geringen Einfluss auf das Ausmaß des Übergangs.^[138] Die CO_2/CH_4 -Selektivität nimmt bei einem Anstieg des CO_2 -Partialdrucks von 0–0.25 (in einem 75:25-Gemisch) von 15 auf ca. 4 ab. Die geringe Selektivität für CO_2 bei höherem Druck und die ausgeprägte Hysterese führen zu einer Desorption bei niedrigeren Drücken als z.B. für Druckwechsel-Adsorptionen wünschenswert wäre.

Bei Anwesenheit von Wasser nimmt das Gerüst MIL-53(Cr) bezogen auf CH_4 sehr viel mehr CO_2 auf.^[120] Bei Drücken bis zu 10 bar nimmt das hydratisierte Gerüst nur wenig CO_2 auf, im Druckbereich von 12–18 bar dagegen deutlich mehr, weil die Poren sich öffnen. Vermutlich erschweren die Wassermoleküle im Gerüst bei niedrigen Drücken das Eindringen der Kohlendioxidmoleküle, bei höheren Drücken öffnen sich die Poren dann vollständig. Wegen der abstoßenden Wirkung der freien Wassermoleküle in den Poren wird die Adsorption unpolarer Stoffe erschwert oder unterdrückt, CH_4 wird daher kaum adsorbiert. Die Befunde deuten darauf hin, dass eine Voradsorptionssäule, mit der häufig vor der Trennung von CO_2 und CH_4 das Wasser abgetrennt wird, hier nicht erforderlich ist, sofern die Trennleistung des hydratisierten flexiblen Gerüsts hoch ist.

Die Öffnung flexibler Gerüste hängt also stark von kooperativen Effekten ab, die aus günstigen Wechselwirkungen zwischen den quadrupolaren CO_2 -Molekülen und der polaren Oberfläche des Gerüsts resultieren. So adsorbieren die Gerüste $[\text{M}(\text{F-pymo})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$; F-pymo = 5-Fluorpyrimidin-2-olat) wegen günstiger Wechselwirkungen von Kohlendioxid mit den fluorierten Liganden hochselektiv CO_2 bei Anwesenheit von CH_4 .^[121] Eine hochselektive Abscheidung von CO_2 (in Gegenwart von N_2 , H_2 und CH_4) wurde auch für die flexiblen Gerüste $[(\text{Ni}_2\text{L})(\text{bptc})]$ nachgewiesen. Ni_2L steht hier für Ethyl- (L1) oder Butyl-überbrückte (L2) bismakrocyclische Ni^{2+} -Komplexe und bptc für 1,1'-Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylat (Abbildung 5b).^[122] Auch Art und Kettenlänge der überbrückenden Alkylgruppen beeinflussen die strukturelle Flexibilität, das Ethyl- und das Butyl-haltige Gerüst öffnen sich daher bei unterschiedlichen Drücken.

Auch mit anderen externen Stimulanten wie der Temperatur lässt sich die Porengröße steuern, besonders bei Gerüsten, die eine graphitartige Struktur aufweisen, wie $[\text{M}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$; bpy = 4,4'-Bipyridin, BF_4^- = Tetrafluoroborat)^[139] und $[\text{M}(\text{bpy})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$).^[139,140] Jedes oktaedrisch koordinierte Metallatom ist hier

äquatorial von vier Stickstoffatomen der bpy-Liganden und axial von zwei BF₄⁻- oder CF₃SO₃⁻-Anionen umgeben, sodass sich zweidimensionale quadratische Gitter bilden. Bis zu einem Druck von 0.7 bar adsorbiert [Cu(bpy)₂(BF₄)₂] bei 298 K fast kein CO₂. Bei diesem Druck vergrößert sich der Abstand der Schichten, und die CO₂-Moleküle können eindringen. Für die größeren, unpolaren CH₄-Moleküle ist ein höherer Druck von 4.5 bar erforderlich. Da der „Porenöffnungsdruck“ temperaturabhängig ist, sollte mit einer Temperaturwechsel-Adsorption eine industrielle Gastrennung möglich sein.

Eine andere Stoffklasse, die sich zur Gastrennung eignet, sind Molekularsiebe mit einstellbarer Porengröße (MAMS, Mesh-Adjustable Molecular Sieves), deren Porengröße durch die Temperatur gesteuert werden kann.^[141] Die genannten Einschränkungen zu Messungen von Adsorptionsisothermen reiner Gase für flexible Gerüste treffen auch hier zu. Durch dynamische Substituenteneffekte bei der Porenöffnung bei MAMS können einige Gase in die Poren eindringen, andere werden zurückgehalten. Molekularsiebe mit einstellbarer Maschenweite eignen sich daher wahrscheinlich besser zur Gastrennung als viele der vorher erwähnten flexiblen Gerüste.

Ein Beispiel für MAMS sind die isostrukturellen Verbindungen aus 4'-*tert*-Butylbiphenyl-3,5-dicarbonsäure und M₂(COO⁻)₄-Einheiten (z.B. M = Cu²⁺, Co²⁺ und Zn²⁺).^[141] Die graphitischen Produkte bilden hydrophile Kanäle, die *tert*-Butylgruppen sind durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verknüpft. Aus der Struktur lässt sich ableiten, dass die hydrophoben Käfige vermutlich der Hauptspeicherort für Gasmoleküle sind, während die Gasmoleküle die Käfige über die hydrophilen Kanäle erreichen, sofern sie die *tert*-Butylgruppen passieren konnten. Die Porenweite lässt sich durch eine geeignete Wahl der Temperatur stufenlos zwischen 2.9 und 5.0 Å einstellen und deckt damit den Bereich der industriell wichtigsten Gastrennungen ab.^[141] Mit steigender Temperatur nehmen auch die thermischen Schwingungen der *tert*-Butylgruppen und damit die Größe der Eintrittsöffnung zu, sodass CO₂- und N₂-Moleküle eindringen können, die größeren CH₄-Moleküle aber zurückgehalten werden. Diese selektive Adsorption wurde zunächst bei kryogenen Temperaturen nachgewiesen, die Entwicklung von MAMS-Molekularsieben für Gastrennungen bei Umgebungstemperaturen ist aber im Gang. Dabei wird untersucht, ob sich die Maschenweite und die Temperatur-abhängigen Eigenschaften durch andere funktionelle Gruppen an den Bindegliedern,^[142] eine Veränderung der Länge und der Sperrigkeit der Bindeglieder,^[141] eine Interpenetration,^[143] die Einführung koordinativ ungesättigter Metallzentren^[114] oder postsynthetische Funktionalisierungen einstellen lassen.^[144] Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel^[16] gibt einen guten Überblick über die untersuchten Stoffe und ihre Eignung zur Abtrennung von CO₂ von N₂, CH₄ und H₂ und anderen Gasen.

4.2.4.4. Oberflächenfunktionalisierte Gerüste

Um die Kapazität und Selektivität poröser Stoffe bei der Adsorption von CO₂ zu steigern, wurde ihre Oberfläche mit

funktionellen Gruppen ausgerüstet, die eine hohe Affinität für CO₂ aufweisen, und die Koordination an ungesättigte Metallzentren untersucht. Dieser Ansatz ähnelt dem bei anderen funktionalisierten Adsorptionsmitteln wie Amin-be-schichteten Kieselgelen angewendeten, wegen der Kristalli-nität Metall-organischer Gerüste lassen sich die Gastrenn-eigenschaften aber auf molekularer Ebene steuern.

Gerüste, die koordinativ ungesättigte Metallzentren ent-halten, sind gezielt mit Stoffen beschichtet worden, die eine hohe Affinität für CO₂ aufweisen. Beispielsweise enthält der Komplex [Zn₂(bttb)(py-CF₃)₂] (bttb⁴⁻ = 4,4',4''-Benzol-1,2,4,5-tetrayltetrazenoat) das hoch polare Pyridinderivat py-CF₃ (4-(Trifluormethyl)pyridin, Abbildung 6a).^[123] Durch die Beschichtung nimmt die innere Oberfläche des Gerüsts zwar stark ab (von 1370 m² g⁻¹ beim nicht-funktionalisierten Typ auf 300 m² g⁻¹), die CO₂-Aufnahme steigt dabei, vergli-chen mit N₂, bei niedrigen Drücken (0–1 bar) aber stark an. Die CO₂/N₂-Selektivitäten, die aus binären Mischungen mit dem IAST-Verfahren für das modifizierte Gerüst berechnet wurden, sind sogar höher als die experimentell ermittelten Selektivitäten von Zeolith 13X^[51] und Aktivkohle.^[128]

Über Gerüste, die Lewis-Basen enthalten, ist wegen der Tendenz Lewis-basischer Positionen, bei der Synthese Metallatome zu koordinieren, im Gegensatz zu Gerüsten mit Lewis-sauren Zentren (mit koordinativ ungesättigten Me-tallatomen) nur selten berichtet worden. Dabei könnten Lewis-basische Gerüste CO₂ wegen der Säure-Base-Wechselwirkungen besser adsorbieren. Die Sulfon-funktionalisier-te Gerüstverbindung [H₃O][Zn₇(μ₃-OH)₃(bbs)₆] (UoC-1, bbsH₂ = 4,4'-Bibenzoësäure-2,2'-sulfon, Abbildung 6b) ad-sorbiert wegen einer günstigen Wechselwirkung zwischen CO₂ und den polaren Sulfonylgruppen reversibel und selektiv CO₂ in Gegenwart von CH₄, N₂ und H₂.^[124]

Amine weisen eine hohe Affinität für CO₂ auf, daher sind Amin-funktionalisierte Liganden in Gerüste eingeführt worden, um deren Selektivität und Adsorptionskapazität zu steigern. In der Tat nimmt das flexible Gerüst Amino-MIL-53(Al) [Al(OH)(NH₂bdc)] besser CO₂ aus Gemischen mit CH₄ auf als die Stammverbindung MIL-53(Al).^[125] Pulschro-matographische Messungen am funktionalisierten Gerüst lieferten bei einem niedrigen Belegungsgrad der Oberfläche einen Trennfaktor von 60 verglichen mit ca. 5 für MIL-53(Al). Auch die CO₂-Adsorptionsenthalpie beim Belegungsgrad null nimmt bei der Funktionalisierung von -20.1 auf -38.4 kJ mol⁻¹ zu. Durch den Einbau der beweglichen Ami-nogruppen verringert sich ferner die Zahl unpolarer Zentren, daher ist die Adsorption von CH₄ bei Drücken unterhalb von 2 bar vernachlässigbar gering. Amino- und Hydroxygruppen steigern die Selektivität des Gerüsts bei der Adsorption von CO₂ also drastisch. Ähnliche Befunde wurden für die Amin-funktionalisierten Gerüste [Ni₂(NH₂bdc)₂(dabco)] (dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) und [In(OH)(NH₂bdc)] erhal-ten.^[126]

Alkylamin-funktionalisierte Gerüste adsorbieren CO₂ mit höherer Selektivität, besonders bei den niedrigen Drücken, die in Abgasströmen auftreten. Das luft- und wasserbestän-dige Gerüst HCu[(Cu₄Cl)₃(BTTri)₈] (H₃BTTri = 1,3,5-Tri(1H-1,2,3-triazol-4-yl)benzol) enthält exponierte Metallzentren, die postsynthetisch mit Diaminen wie Ethylen diamin (en)

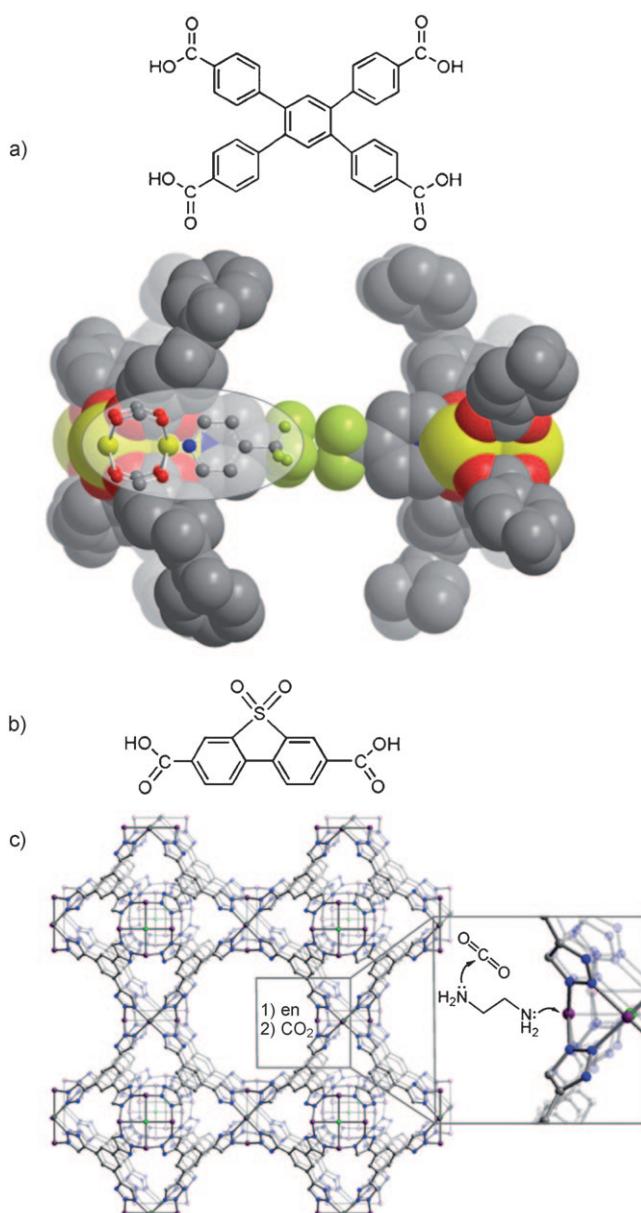


Abbildung 6. Funktionalisierte Metall-organische Gerüste.
a) 4,4',4'',4'''-Benzol-1,2,4,5-tetrayltetrabenzoesäure und Kugelnmodell eines Ausschnitts des Gerüsts $[Zn_2(L)(py-CF_3)_2]$; L ist die tetraanionische Form des Liganden.^[123] Im Einschub ist die Wechselwirkung zwischen einem der py-CF₃-Liganden und einem Zn₂-Cluster wiedergegeben. Zn-, O-, N- und C-Atome sind gelb, rot, blau bzw. grau dargestellt. b) Der Ligand 4,4'-Dibenzoësäure-2,2'-sulfon.^[124] c) Das Gerüst $HCu[(Cu_4Cl)_3(BTTri)_8(en)_2]$ mit en-funktionalisierten Cu²⁺-Zentren und Wechselwirkung mit einem CO₂-Molekül.^[127] Cu-, Cl-, N- und C-Atome sind purpur, blau bzw. grau dargestellt. Cu-Atome, die nicht zum Gerüst gehören, und H-Atome wurde der Klarheit halber weggelassen.

umgesetzt werden können.^[127] Eine Aminogruppe von $HCu[(Cu_4Cl)_3(BTTri)_8(en)_2]$ ist mit einem koordinativ ungesättigten Metallatom verknüpft (Abbildung 6c), die zweite ist für die selektive Aufnahme von CO₂ verfügbar. Trotz der geringeren Oberfläche adsorbiert die en-funktionalisierte Verbindung CO₂ bei sehr niedrigen Drücken (bis zu 0.01 bar) besser als die Stammverbindung. Daraus wurde eine Ad-

sorptionsenthalpie beim Belegungsgrad null von -90 kJ mol^{-1} abgeleitet (-21 kJ mol^{-1} beim nicht funktionalierten Gerüst). Dieser Wert ist der höchste, über den bislang bei der Chemisorption an Gerüstverbindungen berichtet wurde. Noch näher untersucht werden müssen der Mechanismus der Wechselwirkungen zwischen Alkylamin und Kohlendioxid in Gegenwart und bei Abwesenheit von Wasser und die Frage, ob sich Carbonate und/oder Hydrogencarbonate bilden (analog den in Schema 1 wiedergegebenen).

Die Selektivität und Adsorptionswärme Amin-funktionalisierter Gerüste sollte sich durch die Einführung sekundärer, tertiärer oder sterisch gehinderter Amine an koordinativ ungesättigte Metallzentren oder in die verbrückenden Liganden gut einstellen lassen. Einige der Einschränkungen, die bei anderen Trennmitteln zur CO₂-Abscheidung auftreten, könnten bei diesen Gerüsten vermieden werden, vor allem 1) die nicht eindeutige Struktur hyperverzweigter Aminokieselgele, die bei der Oberflächenpolymerisation entstehen,^[57] und 2) die fehlende Langzeitstabilität Aminbeschichteter Kieselgele und Zeolithe.^[54]

Allerdings gibt es bislang nur relativ wenige Untersuchungen zur Einsetzbarkeit Metall-organischer Gerüste zur CO₂-Abscheidung unter realen industriellen Bedingungen. Während die Robustheit und Stabilität Zeolith-artiger Imidazolat-Gerüste gesichert ist,^[99] ist die Mehrzahl Metall-organischer Gerüste weniger stabil, und ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser (die zu einem chemischen Abbau führen) sowie gegenüber anderen Verunreinigungen in Abgasströmen (siehe Tabelle 1) erschwert die praktische Anwendung erheblich. Vor einem Einsatz Metall-organischer Gerüste zur CO₂-Abscheidung muss ihre Eignung als Membranmaterial oder als Füllung für Adsorberbetten, in denen Druck- oder Temperaturwechsel-Adsorptionen durchgeführt werden können, daher genau geprüft werden.^[8] Es gibt nur wenige experimentelle Befunde zur Kinetik der Gasdiffusion in Metall-organischen Gerüsten,^[145–149] eine wachsende Zahl theoretischer Studien lieferte aber wichtige Einblicke. Demnach könnte die Gasdurchlässigkeit besonders bei MOFs mit kleinen oder dynamischen Porenöffnungen (bei MAMS) zu niedrig sein.

4.2.5. Simulationen der CO₂-Abscheidung in Metall-organischen Gerüsten und verwandten Stoffen

Oben haben wir über die in letzter Zeit erzielten Fortschritte bei neuartigen Prozesshilfsmitteln zur CO₂-Abscheidung berichtet. Einer der faszinierendsten Aspekte ist dabei die strukturelle Vielfältigkeit der Syntheseprodukte. Allerdings ist es kaum möglich, alle denkbaren Systeme auch zu synthetisieren. Daher kommt der Entwicklung von Rechenverfahren, mit denen eine Vielzahl an Stoffen untersucht werden kann, eine entscheidende Bedeutung zu. Diese Verfahren müssen vor allem 1) die thermodynamischen und Transporteigenschaften genau beschreiben können und 2) Reihenuntersuchungen von Adsorptionsmitteln ermöglichen.

Molekülsimulationen zählen zu den Verfahren, mit denen sich die Eigenschaften von Verbindungen am besten vorhersagen lassen, die in den Poren mikroporöser Stoffe adsorbiert

sind. Bei diesen Simulationen wird angenommen, dass die Wechselwirkungen zwischen den Atomen mit einem (klassischen) Kraftfeld genau beschrieben werden können. Die Kraftfelder und die Kristallstrukturdaten der Gerüste werden in Moleküldynamik- oder Monte-Carlo-Simulationen eingesetzt, um die thermodynamischen und Transporteigenschaften zu berechnen.^[150] Bei Zeolithen lieferten diese Methoden sehr gute Vorhersagen der Adsorption und Diffusion vieler unterschiedlicher Stoffe,^[151] und kürzlich wurde der Anwendungsbereich auf die Adsorption von Gasen wie CO₂ und CH₄ durch Metall-organische und kovalente organische Gerüste ausgedehnt.

4.2.5.1. Kraftfelder

Durch eine Variation der organischen Bindeglieder und der Metallzentren kann die Struktur Metall-organischer Gerüste viel besser gesteuert werden als die von Zeolithen. Es ist bei theoretischen Untersuchungen wichtig, alle Wechselwirkungen zwischen allen Atomen eines Systems mit Kraftfeldern zu beschreiben. Die Kraftfelder setzen sich aus drei Komponenten zusammen: eine Komponente berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Gerüsts (oder der anderen Adsorptionsmittel), eine weitere die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Gasen und eine schließlich die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Gerüst.

Wird für das Gerüst eine starre Kristallstruktur angenommen, erleichtert dies die Berechnungen sehr, denn das Kraftfeld für die Wechselwirkungen zwischen den Gerüst-Atomen kann dann vernachlässigt werden. Für zahlreiche Systeme liefert diese Annahme eine hinreichend gute Beschreibung der Adsorptionsisotherme. Es gibt aber auch mehrere Systeme, bei denen sich die Struktur des Gerüsts verändert,^[152] wenn z.B. Wasser^[153] oder Kohlendioxid^[119] adsorbiert werden oder die Temperatur sich ändert.^[154] Wird die Flexibilität von Gerüsten berücksichtigt, verlangsamt dies die Berechnungen um eine oder zwei Größenordnungen. Kürzlich wurden aber Fortschritte bei der Entwicklung von Kraftfeldern und Verfahren erzielt, mit denen strukturelle Veränderungen der Adsorptionsmittel beschrieben werden können.^[135, 155–158]

Wenn die Struktur eines Gerüsts bekannt ist, müssen Kraftfelder verwendet werden, die die Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen sowie zwischen Gas und Gerüst genau beschreiben. Das Modell der Gas-Gas-Wechselwirkungen wird gewöhnlich so optimiert, dass es die Eigenschaften von Zweiphasensystemen aus Dampf und Flüssigkeit exakt wiedergibt,^[159, 160] weil dies ein empfindlicher Test auf die Genauigkeit der Kraftfelder ist.^[161] Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Gerüst lassen sich nur schwer genau berechnen. Die meisten Kraftfelder berücksichtigen dispersive und Coulomb-Wechselwirkungen. Auch die Polarisierung hat erheblichen Einfluss,^[162] ihre Einbeziehung verteuert die Berechnungen aber. In den meisten Untersuchungen wird dieser Effekt daher indirekt durch die Einführung effektiver Parameter für Coulomb- und dispersive Wechselwirkungen berücksichtigt. Die Parameter für diese Potentiale werden entweder mit experimentellen Daten oder mit

quantenmechanischen Befunden abgeglichen.^[137, 163] Für [Zn₄O(bdc)₃] z.B. ist für eine angemessene Abbildung des Adsorptionsverhaltens ein Rechenmodell erforderlich, das das Lennard-Jones-Potential und Coulomb-Wechselwirkungen einschließt.^[91]

Beide Ansätze haben gravierende Nachteile. Experimentelle Daten können zwar sehr genau an gegebene Systeme angepasst werden, dies ist aber keine Gewähr für eine Übertragbarkeit der Potentiale auf andere Systeme. Mit quantenmechanischen Berechnungen lassen sich andererseits sowohl dispersive Wechselwirkungen^[164] als auch die Ladungsverteilung^[135] nur schwierig bestimmen, und unterschiedliche Rechenverfahren liefern unterschiedliche Ergebnisse.^[160] Trotz dieser Einschränkungen wurden mit zahlreichen Berechnungen recht genaue Beschreibungen der experimentellen Adsorptionsisothermen erhalten.^[165]

4.2.5.2. Simulation von Adsorption und Diffusion

Wir berichten hier über Simulationen, die einen Bezug zur CO₂-Abscheidung haben. Für einen allgemeinen Überblick verweisen wir den Leser auf exzellente Übersichtsartikel.^[166, 167] Ein großer Teil der theoretischen Studien diente der Validierung der Kraftfelder.^[160, 165] Meist wurden die reinen Stoffe untersucht, weil dafür experimentelle Daten vorliegen, mit denen die Berechnungen überprüft werden können.^[167]

Isothermen reiner Stoffe weisen häufig Stufen auf. Ein besseres Verständnis dieser Stufen wird zu verbesserten Modellen für die Kraftfelder führen. Bei Gerüsten muss dazu die Flexibilität berücksichtigt werden,^[119, 168] daneben gibt es aber weitere Einflussgrößen. So wurde die Stufe in der Isotherme der Adsorption von CO₂ an MOF-177 mit der Konensation von CO₂ in den Poren erklärt.^[88, 91] Simulationsrechnungen unter Annahme eines starren Gerüsts stimmten ausgezeichnet mit den experimentellen Daten überein. Stufen wurden auch für die Isothermen der Adsorption von CO₂ an die starren, kovalenten, organischen Gerüste COF-8 und COF-12 vorhergesagt.^[169] Die maximale Adsorptionskapazität von Zeolithen, Metall-organischen und kovalenten organischen Gerüsten für CO₂ wurde in Screenings ebenfalls untersucht.^[65, 170] In umfangreichen Monte-Carlo-Simulationen von Zeolithen, MOFs und COFs wurde nachgewiesen, dass Stufen in den Isothermen aus einer Clusterbildung von Gastmolekülen wie CO₂, CH₄ und Ar unterhalb einer Grenztemperatur resultieren.^[171] Insbesondere beeinflussen Cluster die Adsorptions- und Diffusionscharakteristik poröser Stoffe mit Porengrößen von mehr als 0.75 nm stark; möglicherweise kann dies für eine selektivere Trennung von CO₂ und CH₄ genutzt werden.^[172]

Eine wichtige Anwendung von Molekülsimulationen ist die Suche nach Adsorptionsmitteln mit optimaler Selektivität.^[24, 173] Die Übertragung der Daten reiner Stoffe auf Gas-mischungen ist recht einfach, und es gibt zahlreiche Vorhersagen zur Selektivität von Adsorptionsmitteln.^[165, 174, 175] Allerdings sind experimentelle Daten für die meisten dieser Systeme nicht verfügbar, und es ist daher schwer, die Zuverlässigkeit der Vorhersagen zu überprüfen. Nach unserer Erfahrung mit der Adsorption von Kohlenwasserstoffen er-

möglichen Molekülsimulationen gute Vorhersagen der Isothermen von Gemischen, wenn die Isothermen der Reinstoffe genau erfasst wurden.^[151]

Eine sehr hohe Selektivität für CO₂ wurde für Zeolith-artige Metall-organische Gerüste mit RHO-Struktur vorhergesagt, die Na⁺-Ionen enthalten.^[66] Dass eine Substitution der Bindeglieder die Wechselwirkungen des Gerüsts mit CO₂ beeinflusst, wurde mit quantenmechanischen Berechnungen nachgewiesen.^[163] So ist die Wechselwirkung bei einer Substitution der Arenringe mit Halogenen (z.B. Tetrafluor-, Chlor-, Brom- und Dibrombenzol) schwächer, während Methylgruppen (wie bei Mono-, Di- und Tetramethylbenzol) die Wechselwirkungen verstärken.

Die meisten Untersuchungen konzentrierten sich auf CO₂/N₂-Gemische, aber auch der Einfluss von Wasser auf die Kapazität und Selektivität wurde erforscht.^[108] Man würde erwarten, dass die Wasser- mit den CO₂-Molekülen um die günstigsten Bindungsstellen konkurrieren und Selektivität und Kapazität sich dadurch verringern. Die Simulationsrechnungen zeigen aber, dass CO₂ deutlich besser adsorbiert wird, wenn Wasser-Moleküle an koordinativ ungesättigte Metallzentren von [Cu₃(btc)₂] koordinieren. Dies wurde auch experimentell bestätigt.^[108]

Die Weiterentwicklung theoretischer Verfahren zum Screening von Gerüsten zur CO₂-Abscheidung ist also wünschenswert.^[173] Der Einbau von Gerüsten in Membranen und die Permeabilität dieser Hybridsysteme werden zunehmend intensiver untersucht.

Über die Eignung von Gerüsten als Membranen zur Gastrennung wurde erstmals in einer Fallstudie zur Trennung von CO₂/N₂^[176–178] und CO₂/CH₄-Gemischen^[177] mit einer hypothetischen Membran aus [Zn₄O(bdc)₃]-Kristallen berichtet. Demnach müssen nicht nur die Adsorption und die Diffusion berücksichtigt werden, sondern auch die binären Adsorptionsisothermen (und nicht die der reinen Stoffe) müssen einbezogen werden, um gute Vorhersagen der Membraneigenschaften zu erhalten. Mit dem IAST-Verfahren wurden die binären Adsorptionsisothermen eines äquimolaren CO₂/CH₄-Gemischs berechnet; nach den Ergebnissen ist die Adsorption von CO₂ gegenüber der von CH₄ stark begünstigt.

Anschließend wurde die Trennung von CO₂/CH₄ und CO₂/H₂-Gemischen mit Membranen aus [Cu₃(btc)₂] simuliert.^[179] Die aus den Adsorptionsisothermen reiner Gase berechneten Selektivitäten unterscheiden sich wegen Mehrkomponenteneffekten deutlich von der Selektivität der Mischung. Die stark adsorbierte Komponente (in einem CO₂/H₂-Gemisch also CO₂) verringert sowohl den Konzentrationsgradienten der schwach adsorbierten, mobilen Komponente (also H₂) durch die Membran als auch ihre Diffusionsgeschwindigkeit. Bei der Auswahl von Gerüsten für Membranen zur Gastrennung müssen also die Adsorptions- und die Diffusionseigenschaften berücksichtigt werden.^[24,179]

Bei den Simulationen wurde angenommen, dass die Membranen aus idealen, defektfreien Kristallen erhalten wurden. Wegen der großen Zahl unterschiedlicher Gerüste, aus denen Membranen hergestellt werden könnten, und des Zeitbedarfs für Messungen an Gasmischungen unter mehre-

ren Bedingungen könnten sich Simulationen als unverzichtbar für die Auswahl der aussichtsreichsten Gerüste erweisen.

4.3. Membranen

Mit Membranen lässt sich Kohlendioxid selektiv aus Abgasen abtrennen, der Energieaufwand bei ihrem Einsatz ist gering, und wegen ihrer Flexibilität lassen sie sich leichter an industrielle Prozesse anpassen als konventionelle Absorber/Desorber-Säulen auf Aminbasis. Mit Membranverfahren sollte sich CO₂ daher hoch effizient abscheiden lassen.^[18] Die Membranen können anorganisch aufgebaut sein (aus Keramik, Metalloxiden, Metallen, Molekularsieben, dünnen Pd-Schichten auf keramischen oder porösen Aluminiumoxid-Zylindern als Träger oder Metall-organischen Gerüsten) oder organisch (aus Celluloseacetat, Polymeren wie Polysulfon, Polyamid, Polyimid, vernetztem Polydimethylphenylenoxid oder Hohlfasern mit einem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von 1500–2000 m² m⁻³).

Bei Membrantrennungen treten mehrere Effekte auf, von denen die Lösungsdiffusion und der Molekularsiebeffekt am wichtigsten sind.^[180] Formal lassen sich diese Effekte durch die Gaspermeabilität (Transport) und die Selektivität (Stofftrennung) ausdrücken, beide sind umgekehrt proportional zueinander. Diese Wechselbeziehung wird häufig in einem „Robeson-Diagramm“ dargestellt,^[181] aus dem sich eine Obergrenze für die Trennleistung ablesen lässt. In Untersuchungen wurde nach Membranen gesucht, die diese Obergrenze erreichen können, indem sie sowohl sehr durchlässig als auch hoch selektiv und zudem hinreichend robust und langlebig sind.

Anorganische Membranen können porös oder nichtporös sein und bei hohen Temperaturen eingesetzt werden, was für die Abscheidung vor der Verbrennung günstig ist.^[180,182] Wasserstoff-durchlässige Membranen ermöglichen Precombustion-Abtrennungen in einem Schritt oder eine einzige zwischengeschaltete Wassergasreaktion, es können also gleichzeitig Wasserstoff als Permeat abgetrennt und CO₂ abgeschieden werden. Da das verbleibende CO₂ eine gute Reinheit aufweist und unter hohem Druck steht, ist der Energiebedarf für die Kompression vor dem Transport und der Speicherung geringer. Wasserstoff-permeable Membranen bestehen häufig aus mikroporösen anorganischen Stoffen, z.B. Zeolithen, Röhren aus Palladiumlegierungen oder Keramik wie Perowskit.^[183]

Die Trennwirkung anorganischer Membranen beruht vor allem auf der selektiven Adsorption und Diffusion auf der Oberfläche, die Trennfaktoren sind daher relativ niedrig (für H₂/CO₂ z.B. 15). Kommerziell verfügbare, mikroporöse Membranen aus γ-Al₂O₃ oder Kieselgel weisen größere Trennfaktoren von bis zu 40 auf, die Werte hängen aber von der Konstanz der Porengröße ab, die durch Dampf im Rohgas beeinträchtigt wird. Die Wasserstoff-Flussrate durch dichte keramische Membranen aus Perowskiten (auch protonenleitende Membranen genannt) ist nur bei hohen Betriebstemperaturen (oberhalb von 800 °C) hinreichend groß. Auch Molekularsiebe aus Zeolithen (Alumosilikaten), Aluminophosphaten oder Kieselgel sind als anorganische Membranen

in Betracht gezogen worden. Die Stofftrennung in den Kanälen basiert auf den unterschiedlichen kinetischen Durchmessern der Adsorbate.

Palladium-haltige Kompositmembranen sind wegen ihrer hohen Selektivität und Permeabilität für Wasserstoff im Temperaturbereich von 300–600 °C für Precombustion-Anwendungen eingesetzt worden. Röhren aus Palladiumlegierungen sind zwar bereits seit einigen Jahrzehnten verfügbar, sie werden aber als zu teuer für CCS-Applikationen angesehen, weil die Membranen eine gewisse Stärke aufweisen müssen, um hinreichend stabil zu sein und hohe Wasserstoff-Flussraten aufzuweisen. Nachteilig bei einigen der erwähnten Membranmaterialien ist die geringe Stabilität unter den Bedingungen, die in den Anlagen herrschen (d.h. Dampf und Schwefelwasserstoff im Gasstrom).

Auch die Entsaerung von Erdgas bei hohem Druck mit anorganischen Membranen aus Zeolith T, DDR, Silicat-1 und SAPO-34 ist untersucht worden. Einige dieser Membranen sind sehr selektiv für CO₂/CH₄-Gemische, weil die unterschiedlichen Diffusions- und Adsorptionseigenschaften die Stofftrennung gleichermaßen begünstigen.^[184] Eine noch höhere Selektivität weist z.B. SAPO-34 auf, wenn es auf porösen Edelstahlröhren oder auf porösen α -Al₂O₃-Trägern synthetisiert wird. Im letzten Fall ist der Selektivitätsfaktor für CO₂/CH₄-Gemische bei 295 K und einem Abgasdruck von 2.2 atm größer als 170. Selbst bei einem Druck von 16.7 atm wurde noch eine effektive Stofftrennung nachgewiesen.^[184]

Um höhere Selektivitäten zu erzielen, als sie alleine mit dem Molekularsiebeffekt möglich sind, wurden Hybridprozesse zur Trennung unter niedrigem Druck stehender Abgase erforscht, bei denen Membraneffekte und chemische Adsorption kombiniert wurden. Dazu wurden die Wände der Poren kovalent funktionalisiert. Beispiele sind anorganische Membranen aus Zeolithen oder keramische Träger aus Al₂O₃, auf die eine poröse Trennschicht aus Kieselgel, Al₂O₃ oder Zirconiumoxid sowie eine Funktionsschicht aufgebracht werden, die eine hohe Affinität für CO₂ aufweist. CO₂/N₂-Selektivitätsfaktoren von bis zu 120 bei 350 °C wurden ermittelt, dieser Wert liegt nahe der Obergrenze von Robeson.^[180] Ein weiterer Vorteil von Hybridmembranen ist, dass sie nur in minimalem Umfang abgebaut werden, sofern der Kontakt mit Sauerstoff verhindert wird.

Auch die Gastrennung mit Metall-organischen Gerüsten, die auf Trägermaterialien immobilisiert wurden, ist aussichtsreich. Es wurde über eine [Cu₃(btc)₂]-Membran auf einem Kupfernetz berichtet,^[185] und poröses Aluminiumoxid wurde als Träger für [Zn₄O(bdc)₃]^[186] und [Zn(bim)₂]^[187] (ZIF-7, bim⁺ = Benzimidazolat) eingesetzt. Im letzten Fall wies die Membran hervorragende Trenneigenschaften für H₂/CO₂-Gemische auf, war stabil gegen Luft und Wasser und hitzebeständig bis 500 °C. Computersimulationen haben sich als wertvoll für das Screening von Metall-organischen Gerüsten zur Membrantrennung erwiesen. Diese Simulationen sind komplizierter als diejenigen für Adsorptionsisothermen, unter anderem weil die Flexibilität der Gerüste zu berücksichtigen ist.

Auch der Einsatz anorganischer Ionentransportmembranen zur Abtrennung von Sauerstoff aus Gasgemischen wurde als Alternative z.B. zur kryogenen Entfernung in Oxyfuel-

Prozessen vorgeschlagen.^[35] Die Membranen enthalten leitfähige Elemente aus gemischten Metalloxiden, die bei hohen Temperaturen von 800–900 °C für Elektronen und für Sauerstoff-Ionen leitfähig sind. Diese Membranen werden gegenwärtig in Projekten zu emissionsfreien Kraftwerken (Zero Emission Power Plants) untersucht, weil sie die Abscheidung von CO₂ direkt in der Brennkammer der Gasturbine ermöglichen. Ein Hauptvorteil ist, dass die treibende Kraft für den Prozess durch die kontinuierliche Entfernung von Sauerstoff auf der Permeatseite durch die Verbrennung stets vorhanden ist.

Polymermembranen bilden eine zweite große Klasse von Membranen, die häufig kommerziell zur Entsaerung von Erdgas (also zur Trennung von CO₂ und CH₄) eingesetzt wird.^[180] Diese Membranen bestehen meist aus Celluloseacetat oder Derivaten davon, deren Struktur über die Glasübergangstemperatur gesteuert wird. Allerdings erweichen und verdichten sich diese Polymere leicht unter den Bedingungen, die in Abgasströmen herrschen, deshalb werden sie für diese Anwendung für ungeeignet gehalten. In der Patentliteratur zu Polymermembranen wird häufig über Polysulfone und Polyimide berichtet, deren Membranen eine höhere Permeabilität und Selektivität aufweisen und thermisch, chemisch und gegen Erweichung beständiger sind als solche aus Celluloseacetat.^[180] Kürzlich wurde über eine neue Klasse von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität berichtet.^[188] Diese Polymere bestehen aus zufällig angeordneten stabartigen Einheiten, die Hohlräume in der Membran bilden, deswegen hohe freie Volumina aufweisen und Gase besser lösen als konventionelle Molekularsiebe. Da in den letzten Jahren bereits in ausführlichen Übersichtsartikeln über die Vorteile von Polymermembranen berichtet wurde,^[14, 18, 180, 189, 190] konzentrieren wir uns hier auf neuartige Konzepte auf diesem Gebiet.

Die Selektivität von Membranen hängt von der relativen Größe der Gasmoleküle und ihrer Kondensierbarkeit ab. Daher müssen zwei Voraussetzungen gegeben sein, damit Polymermembranen für Gastrennungen eingesetzt werden können. Zum einen muss die Porenweite der Membranen gering sein. Daher wurden neuartige funktionalisierte Polymerkomposit-Membranen vorgeschlagen, die aus einem porösen Träger und einer dünnen Schicht eines permselektiven Materials besteht (Dicke 0.2–1 µm).^[191] Obwohl nanoporöse dünne Polymerschichten einfach zugänglich sind, ist die Herstellung von Schichten mit Porengrößen im Subnanometerbereich weiterhin schwierig. Zum zweiten kann die Anordnung der einzelnen Monomere im Raum wegen der begrenzten Heterogenität der Polymere nicht spezifisch gesteuert werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Gasen und den Polymermembranen müssen daher genau abgestimmt werden, damit Moleküle ähnlicher Größe selektiv getrennt werden können.

Hypervernetzte Polymere sollten sich gut als Rohstoff für Membranen eignen. Diese Polymere bestehen aus Arenringen, die durch Brücken definierter Länge miteinander verknüpft sind und so ein poröses Gerüst bilden. Ein Modifizieren der Oberfläche des Netzwerks ist durch die Funktionalisierung der Polymercavität und/oder der hypervernetzten Schicht möglich.^[192] Die Nützlichkeit dieses Ansatzes

wurde mit der Entwicklung von Produkten zur Wasserstoffspeicherung^[192–194] aus hypervernetztem Polyanilin bereits nachgewiesen. Das Polymer wurde durch die Umsetzung der unverzweigten Polyanilin-Vorstufe mit difunktionalisierten Reagentien wie Diiodbenzol erhalten.^[195] Andere Vorstufen lieferten Produkte mit anderer Porengröße und Polarität. In ähnlicher Weise wurden CO₂-selektive Polymermembranen aus aminhaltigem, vernetztem Polyvinylalkohol hergestellt.^[196]

Ein anderes Konzept für neuartige Polymermembranen sieht die Synthese von Hybridsystemen vor. So könnten Cyclopeptide und synthetische Polymere zu Hybrid-Biomolekülen kombiniert werden, deren innere Struktur zur Gas-trennung geeignet sein könnte. Um die Vorteile von anorganischen und Polymermembranen zu kombinieren (und die Einschränkungen beider Typen zu überwinden) wurden auch Membranen mit gemischter Matrix vorgeschlagen,^[180] bei denen anorganische Partikel in einer kontinuierlichen Polymerphase dispergiert sind. Beispielsweise wurden Metall-organische Gerüste wie [Cu(bpy)(SiF₆)] in Matrivid-Polymer eingebaut und formstabile Mischmatrixmembranen für CO₂/CH₄-Trennungen erhalten.^[197] AMH-3/PBI-Membranen bestehen aus einem Nanokomposit zwischen dem Schichtsilicat AMH-3 und Polybenzimidazol (PBI) und weisen eine H₂/CO₂-Selektivität auf, die doppelt so groß ist wie die des reinen Polymers.^[198]

Bei einer anderen wichtigen Stoffklasse, Flüssigmembranen zum erleichterten Transport, wird CO₂ aus Abgasen abgetrennt, indem das Kohlendioxid in der Membran mehrfach in einer Flüssigkeit absorbiert wird.^[183] Die Stofftrennung wird durch reversible Reaktionen zwischen CO₂ und Trägerstoffen wie Carbonaten, Aminen und geschmolzenen Salzhydraten,^[199] Carbonsäureanhydriden oder ionischen Flüssigkeiten^[200] begünstigt, die in der porösen Membran gelöst sind. Der CO₂/H₂-Selektivitätsfaktor von ionischen flüssigen Membranen zum erleichterten Transport ist außerordentlich hoch (≈ 10); die Membranen bestehen aus einer Amin-substituierten ionischen Flüssigkeit, die in einen polymeren Träger (wie Polysulfon oder vernetztes Nylon 66) eingelagert ist.^[201,202] Die treibende Kraft für den Transport durch die Membran ist der unterschiedliche Partialdruck von CO₂,^[183] der abgasseitig höher ist und durch die Membran abfällt. Dieser Druckgradient entsteht bei der Erhöhung des Drucks des Abgases und/oder das Anlegen eines Vakuums auf der anderen Seite. Der Druckabfall liefert die Energie für die Stofftrennung und ist der Grund für den niedrigen Energieaufwand des Prozesses.

Der Einsatz von Membranen ist also ein aussichtsreiches Verfahren, das aber auch Nachteile hat, insbesondere bei der CO₂-Abscheidung aus Abgasen. Wegen des niedrigen Vor-drucks ist die treibende Kraft für die Gastrennung gering, das Abgas muss also komprimiert werden, dadurch verschlechtert sich die Energiebilanz.^[203] Ferner nimmt die Durchlässigkeit von Membranen wegen der Ablagerung von Partikeln auf der Oberfläche mit der Zeit ab.

4.4. CO₂-Fixierung durch Mineralisation, Kraftstoffsynthese und biologische Prozesse

Die Bindung von CO₂ durch Überführung in Kraftstoffe, Massengüter, Baustoffe oder anorganische Carbonate ist eine weitere Alternative zur CO₂-Abscheidung, über die kürzlich umfassend berichtet wurde.^[19] Die Schwierigkeit besteht hier darin, dass CO₂ eine sehr stabile, energiearme Verbindung ist, natürliche Reaktionen dürften daher langsam verlaufen und ineffizient sein.

Bei einem vor kurzem beschriebenen Verfahren zur direkten Mineralisierung wird durch die Reaktion von CO₂ aus Abgasen mit Calcium und Magnesium in Meerwasser Zement hergestellt.^[8] Den Angaben nach werden pro Tonne Zement 0.5 Tonnen CO₂ umgesetzt (verglichen mit 1 t CO₂ pro Tonne Zement bei herkömmlichen Prozessen).

CO₂ kann auch genutzt werden, um Brennstoffe wie Methanol, Ameisensäure, Dimethylcarbonat, Methylformiat und höhere Kohlenwasserstoffe sowie Polymere und Pharmazeutika herzustellen.^[19] Wegen der Höhe der CO₂-Emissionen und des Bedarfs an effektiven Katalysatoren ist es aber unwahrscheinlich, dass dieser Ansatz kurzfristig einen größeren Beitrag zur Verringerung der CO₂-Emissionen leisten kann.

Vor kurzem wurde ein „Sonne zu Kraftstoff“(Solar-to-Fuel)-Ansatz vorgeschlagen, bei dem die Photosynthese zur Überführung von CO₂ in Biokraftstoffe eingesetzt wird.^[204] Das Kohlendioxid wird dabei an großen Punktquellen mit Mikroalgen (mikroskopischen Wasserpflanzen, die Photosynthese betreiben) in offenen Teichen oder geschlossenen Systemen wie Photobioreaktoren biologisch fixiert und erneuerbarer Kraftstoff gewonnen. Bei diesen Verfahren muss das CO₂ nicht rein vorliegen, und es fallen keine Kosten für Trennung, Abscheidung und Komprimierung des Gases an.

4.5. Andere aussichtsreiche Abscheidungsmethoden

Im letzten Abschnitt gehen wir auf neue Technologien zur CO₂-Abscheidung ein, die noch in der Labor- oder Pilotphase sind. Dazu zählen Kreislaufprozesse (Chemical Looping) oder die Hydratisierung zur Abtrennung von CO₂.

Eines dieser neuen Verfahren ist die Bindung von CO₂ in Clathraten (kristallinen Gashydraten). Das Verfahren kann sowohl bei Post- als auch bei Precombustion-Prozessen auf Abgase oder Synthesegas angewendet werden.^[205,206] Genutzt wird dabei die Eigenschaft von Wasser, bei hohen Drücken (10–70 atm) und niedrigen Temperaturen (nahe 0°C) in Gegenwart von CO₂, N₂, O₂, H₂ oder Erdgaskomponenten nichtstöchiometrisch zusammengesetzte kristalline Verbindungen zu bilden. Die Gasmoleküle werden dabei in einem Netzwerk von Hohlräumen im wasserstoffverbrückten Gerüst der Wassermoleküle eingeschlossen. CO₂/N₂- oder CO₂/H₂-Gemische bilden mit Wasser bei geeigneter Temperatur und Druck Hydratkristalle, die abgetrennt und zersetzt werden, dabei entsteht ein CO₂-reiches Gas. CO₂ wird bevorzugt in die Hydratkristalle eingelagert, weil Clathrate von N₂ oder H₂ erst bei höheren Drücken entstehen.

Allerdings erschweren die Rahmenbedingungen des Clathratverfahrens (hoher Druck und niedrige Temperatur) seine Einführung.^[14] Für die Trennung von CO₂/H₂-Gemischen bei hohem Druck, wie er in IGCC-Anlagen herrscht, wurden daher Hybridverfahren vorgeschlagen, bei denen die Kristallisation eines Hydrats mit Membranverfahren kombiniert wird.^[207] Der Energieverbrauch und das Anlagenvolumen könnten dadurch kleiner sein als bei Absorptionsprozessen. Interessanterweise senken Additive wie Tetrahydrofuran oder Propan den für die Clathratbildung von CO₂/H₂-Gemischen erforderlichen Gleichgewichtsdruck, ohne die Kinetik und Abtrennungseffizienz zu beeinträchtigen.^[206]

Bei der Chemical Looping Combustion wird die Verbrennung in die Teilschritte Oxidation und Reduktion aufgeteilt und ein Übergangsmetallocid (z.B. Mn, Fe, Co oder Ni) als Sauerstoffträger eingesetzt, der zwischen den beiden Reaktoren im Kreislauf geführt wird.^[12,46] Die Metallocidpartikel reagieren in einem Fließbettreaktor mit dem Brennstoff, dabei entstehen Metallpartikel und ein Gemisch aus CO₂ und H₂O. Das Metall wird dann in den Luftreaktor überführt und wieder oxidiert, dabei nimmt der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft ab. Die Nettoreaktion beider Teilschritte entspricht der einer normalen Verbrennung, nach der Abscheidung von Wasser wird das CO₂ aber nahezu rein erhalten. Daher sind für die Abscheidung weder ein zusätzlicher Energieaufwand noch teure Apparaturen erforderlich.

5. Ausblick

Insgesamt gibt es zurzeit keine Patentlösung für das Problem der CO₂-Abscheidung, und mit einiger Sicherheit werden mehrere Verfahren zur Anwendung kommen. Wir haben hier über die Chancen und Risiken der Verfahren zur Abscheidung von CO₂ berichtet, mit denen sich die Kohlendioxidemissionen in die Atmosphäre am ehesten verringern lassen. Dazu zählen die Verfahren Postcombustion (niedriger Druck, hauptsächlich Trennung von CO₂ und N₂), Pre-combustion (hoher Druck, vor allem CO₂/H₂-Trennung) und Erdgasentsäuerung (hauptsächlich CO₂/CH₄-Trennung). Je nach Sequestrierungsmethode und Prozessschritt können die Materialanforderungen erheblich variieren. So ist bei einigen Anwendungen die Selektivität wichtiger als bei anderen, eine Toleranz gegen andere Bestandteile des Abgasstroms als Wasser und H₂S kann in einigen Fällen notwendig sein und in anderen nicht, und die chemische und mechanische Langzeitstabilität kann wichtiger oder weniger wichtig sein.

Verbesserte industrielle Prozesse und effizientere Anlagen werden das Problem der CO₂-Abscheidung zwar verkleinern, der Schlüssel zur Problemlösung werden aber Fortschritte bei den Prozesshilfsmitteln sein. Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet werden nicht nur vielfältige Auswirkungen auf die CO₂-Sequestrierung, sondern auch auf andere Gastrennungen, Solar-to-Fuel-Prozesse, die H₂-Produktion etc. haben. Die direkte Abscheidung von CO₂ aus der Umgebungsluft (auf die wir nicht eingegangen sind) ist eine weitere Option, die noch genauer erforscht werden sollte.^[25]

Auch der Einsatz von Hybridmaterialien bietet große Chancen. So könnten Metall-organische Gerüste mit hydro-

phoben Polymeren zu Blockcopolymeren kombiniert werden, die wasserundurchlässig sind. Erhebliche Vorteile gegenüber Festbett-Adsorptionen sollte auch die Anwendung Metall-organischer Gerüste aufweisen, sofern verlässliche Methoden zur Einbettung dieser rieselfähigen Pulver in Membranen entwickelt werden.^[14]

Die wichtigste Aufgabe bei neuartigen Prozesshilfsmitteln ist die Schaffung einer Möglichkeit zur molekularen Steuerung und die Entwicklung moderner Analysen- und Rechenverfahren, die die gezielte Optimierung der aussichtsreichsten Stoffe unterstützen. Eine Charakterisierung neuer Produkte auf molekularer Ebene ist essenziell. Um diesen Vorgang bei Reihensynthesen zu beschleunigen, sollten auch Analyseverfahren eingesetzt werden, die einen hohen Durchsatz ermöglichen.

Bei Kristallen sind Messungen der Adsorptionsisothermen und Durchbruchskurven unverzichtbar, während bei Polymeren der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Adsorption und Durchlässigkeit dünner Polymerschichten liegen sollte. Zusammen mit den Messungen zur Gasaufnahme der Pulver und Membranen sollten es die Strukturinformationen ermöglichen, Fragen zur Beladung neuer Trennmittel mit unterschiedlichen Gasen zu klären. In jedem Fall muss die Adsorptionsenthalpie ermittelt werden, denn die Kosten der Regeneration aller Trennmittel hängen entscheidend vom Energieaufwand für die Freisetzung von CO₂ ab.

Die statischen Eigenschaften gasbeladener Stoffe können mit In-situ-Verfahren wie der resonanten Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht werden, die Informationen über die mittlere Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen in einer Matrix liefert. Bei Kristallen kann die In-situ-Röntgenbeugung an Einkristallen eingesetzt werden, um die Struktur bei unterschiedlichen Beladungsbedingungen aufzuklären. Chemische Informationen über dünne Polymerschichten sind in Nanometer-Auflösung durch energiedispersive Spektroskopie und relaxometrische NMR-Untersuchungen der Oberfläche zugänglich.

Für ein Verständnis der Transportprozesse auf molekularer Ebene müssen die Transporteigenschaften der Adsorptionsmittel charakterisiert werden. Grundlegend sind dabei die Fragen, wie sich die Struktur mit der Beladung ändert, wie, wo, und aufgrund welcher Wechselwirkung Adsorbate gebunden werden sowie wie unterschiedliche Permeate wechselseitig ihre Löslichkeit beeinflussen.

Chemische Reaktionen zwischen gasförmigen Permeaten und Adsorptionsmitteln sollten sich mit der resonanten Röntgenabsorptionsspektroskopie und der Zusammenhang zwischen Diffusion und Molekülstruktur mit Festkörper-NMR-Verfahren aufklären lassen. Der wichtigste Befund wird dabei eine Korrelation zwischen der Dynamik des Adsorbats und der Struktur des Adsorptionsmittels sein. Ein Vergleich zwischen mikroskopischer Mobilität und makroskopischer Diffusion sollte Einblicke in den Mechanismus des selektiven Transports durch diese Trennmittel liefern.

Auch die Computermodelle müssen weiterentwickelt werden, um die Leistungsfähigkeit neuer Adsorptionsmittel oder Membranen zur Stofftrennung besser vorhersagen zu können. Dies wird umfangreiche Screenings ermöglichen. Schließlich wird ein besseres Verständnis der Struktur-Wir-

kungs-Beziehungen zur zielgerichteten Entwicklung einer neuen Generation von Trennmitteln mit besseren Eigenschaften führen. Das Modellieren der Transport- und Adsorptionseigenschaften von Kristallen ist weniger schwierig als bei amorphen Polymermembranen.^[151,208] Die Entwicklung von Molekülmodellen und Kraftfeldern auf der Basis genauer Strukturdaten ist daher die Voraussetzung für die Vorhersage der thermodynamischen und Transporteigenschaften neuer Trennmittel.

Die Erforschung der Synthese, Charakterisierung und Berechnung von Trennmitteln erfordert also eine intensive interdisziplinäre Zusammenarbeit. Ebenso müssen Wissenschaftler und Ingenieure klären, inwiefern aussichtsreiche Trennmittel sich zur großtechnischen Abscheidung von CO₂ eignen. Ferner muss beim Übergang zu industriellen Anwendungen die Wirtschaftlichkeit der Trennmittel untersucht werden, und die Kosten der Verfahren über die gesamte Prozesskette von Abtrennung, Abscheidung und Sequestrierung von CO₂ müssen mit ökonomischen Modellen ermittelt werden. So wird die Einsetzbarkeit von Membranmaterialien und Metall-organischen Gerüsten entscheidend von der Einfachheit und den Kosten der Synthese im Großmaßstab abhängen. Diese Fragen waren nicht Gegenstand unseres Aufsatzes, sind bei der Erforschung des Gebiets aber genau zu prüfen.

Bislang ist zwar noch keine integrierte, kommerzielle CCS-Anlage in Betrieb, weite Teile der Technologie zur Komprimierung und zum Transport (z.B. durch existierende Pipelines) von CO₂ sind aber weitgehend ausgereift. Fortschritte wurden bei der Herstellung und Prüfung neuer Prozesshilfsmittel zur Abscheidung (in Pilotanlagen) gemacht, dennoch müssen dringend neuartige Konzepte entwickelt und die Markteinführung kosteneffizienter Systeme beschleunigt werden. Die Langzeitspeicherung von CO₂ wird derzeit weltweit in großen Pilotanlagen untersucht. Als mögliche Senken werden tiefe geologische Formationen wie salzhaltige Aquifere oder ausgebeutete Öl- oder Gasfelder angesehen, ferner eine Injektion in die Ozeane oder eine Sequestrierung in Form mineralischer Carbonate.

Trotz der vielen ungelösten Fragen bei der CO₂-Abscheidung und der politischen, gesetzlichen und wirtschaftlichen Zwänge, die letztlich den Zeitrahmen für die Einführung neuer CCS-Verfahren bestimmen werden, ist die Zeit für uns als wissenschaftliche Gemeinde reif, eine zentrale Rolle bei der Lösung der Probleme bei der CO₂-Abscheidung zu übernehmen.

Diese Arbeit wurde vom Sustainable Products & Solutions Program an der University of California, Berkeley gefördert. Wir danken der 1851 Royal Commission und der American-Australian Association for Research Fellowships für die Unterstützung von D.M.D. B.S. und J.R.L. wurden als Mitglieder des Center for Gas Separations Relevant to Clean Energy Technologies, einem vom U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences finanziell geförderten Energieforschungszentrum, unter der Award Number DE-SC0001015 unterstützt.

Eingegangen am 25. Januar 2010
Online veröffentlicht am 22. Juli 2010

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] N. Stern, *Stern Review on the Economics of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [2] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, *Intergovernmental Panel on Climate Change. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, <http://www.ipcc.ch/>.
- [3] M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 148.
- [4] United Nations Framework Convention on Climate Change, <http://unfccc.int/2860.php>.
- [5] McKinsey Climate Change Initiative, *Carbon Capture & Storage: Assessing the Economics*, McKinsey & Company, **2008**.
- [6] G. T. Rochelle, *Science* **2009**, 325, 1652.
- [7] IPCC, *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [8] Electric Power Research Institute, *Program on Technology Innovation: Post-combustion CO₂ Capture Technology Development*, Electric Power Research Institute, Palo Alto, **2008**.
- [9] R. S. Haszeldine, *Science* **2009**, 325, 1647.
- [10] *Science* **2009**, 325, 1644.
- [11] The National Mining Association of the American Mining Industry, Status of CCS Development, <http://www.nma.org/ccs/ccsprojects.asp>.
- [12] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. D. Srivastava, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, 2, 9.
- [13] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, 2, 796.
- [14] D. Aaron, C. Tsouris, *Sep. Sci. Technol.* **2005**, 40, 321.
- [15] M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1007.
- [16] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477.
- [17] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4966.
- [18] A. D. Ebner, J. A. Ritter, *Sep. Sci. Technol.* **2009**, 44, 1273.
- [19] K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S. C. E. Tsang, *ChemSusChem* **2008**, 1, 893.
- [20] M. Radosz, X. Hu, K. Krutkramelis, Y. Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3783.
- [21] Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.* **2002**, 26, 195.
- [22] M. C. Trachtenberg, R. M. Cowan, D. A. Smith in *Proceedings of the Sixth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration*, Pittsburgh, **2007**.
- [23] P. Chowdhury, C. Bikkina, S. Gumma, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6616.
- [24] R. Krishna, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 19756.
- [25] D. W. Keith, H.-D. Minh, J. K. Stolaroff, *Clim. Change* **2006**, 74, 17.
- [26] P. D. Vaidya, E. Y. Kenig, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 1467.
- [27] G. Sartori, D. W. Savage, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1983**, 22, 239.
- [28] A. Dibenedetto, M. Aresta, C. Fragale, M. Narracci, *Green Chem.* **2002**, 4, 439.
- [29] J. T. Yeh, H. W. Pennline, K. P. Resnik, *Energy Fuels* **2001**, 15, 274.
- [30] T. Mimura, T. Suda, I. Iwaki, A. Honda, H. Kumazawa, *Chem. Eng. Commun.* **1998**, 170, 245.
- [31] J. Johnson, *Chem. Eng. News* **2008**, 86(March 3), 7.
- [32] P. H. M. Feron, C. A. Hendriks, *Oil Gas Sci. Technol.* **2005**, 60, 451.
- [33] L. I. Eide, D. W. Bailey, *Oil Gas Sci. Technol.* **2005**, 60, 475.
- [34] Vattenfall's Project on CCS, http://www.vattenfall.com/www/co2_en/co2_en/index.jsp.

- [35] P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russeka, D. M. Taylor, *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 21.
- [36] M. M. Abu-Khader, *Energy Sources Part A* **2006**, *28*, 1261.
- [37] M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1182.
- [38] J. L. Anthony, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *Int. J. Environ. Technol. Manage.* **2004**, *4*, 105.
- [39] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300.
- [40] J. L. Anderson, J. K. Dixon, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15059.
- [41] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926.
- [42] J. Tang, T. H. , W. Sun, M. Plancer, M. Radosz, Y. Shen, *Chem. Commun.* **2005**, 3325.
- [43] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 5477.
- [44] P. J. E. Harlick, A. Sayari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3248.
- [45] K. B. Lee, M. G. Beaver, H. S. Caram, S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8048.
- [46] B. Feng, H. An, E. Tan, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 426.
- [47] T. Yamaguchi, T. Niituma, B. N. Nair, K. Nakagawa, *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 16.
- [48] E. Ochoa-Fernandez, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Ronning, A. Holmen, D. Chen, *Catal. Today* **2005**, *106*, 41.
- [49] C. T. Yavuz, B. D. Shinall, A. V. Iretskii, M. G. White, T. Golden, M. Atilhan, P. C. Ford, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3473.
- [50] T. O. Nelson, L. J. Coleman, D. A. Green, R. P. Gupta, *Energy Procedia: Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9)*, 16.–20. November 2008, Washington, **2009**, *1*, 1305.
- [51] R. V. Sirwardane, M.-S. Shen, E. P. Fisher, J. A. Poston, *Energy Fuels* **2001**, *15*, 279.
- [52] K. T. Chue, J. N. Kim, Y. U. Yoo, S. H. Cho, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 591.
- [53] G. Maurin, P. L. Llewellyn, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16084.
- [54] J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2902.
- [55] O. Leal, C. Bolivar, C. Ovalles, J. Garcia, Y. Espidel, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 183.
- [56] R. V. Sirwardane, U.S. Patent 6,908,497 B1, 1, **2005**.
- [57] X. Xu, C. Song, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1457.
- [58] S. Lee, T. P. Fiblurn, M. Gray, J.-W. Park, H.-J. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7419.
- [59] N. Hiyoshi, D. K. Yogo, T. Yashima, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 510.
- [60] S. Mazumder, P. van Hemert, A. Busch, K.-H. Wolf, P. Tejera-Cuesta, *Int. J. Coal Geol.* **2006**, *67*, 267.
- [61] C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 194.
- [62] P. K. Thallapally, P. B. McGrail, J. L. Atwood, C. Gaeta, C. Tedesco, P. Neri, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3355.
- [63] P. K. Thallapally, P. B. McGrail, S. J. Dalgarno, H. T. Schaeff, J. Tian, J. L. Atwood, *Nature Mater.* **2008**, *7*, 146.
- [64] H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8876.
- [65] R. Babarao, J. W. Jiang, *Langmuir* **2008**, *24*, 6270.
- [66] R. Babarao, J. W. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11417.
- [67] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.
- [68] G. Férey, *Dalton Trans.* **2009**, 4400.
- [69] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [70] R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8164.
- [71] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [72] D. Tanaka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 922.
- [73] S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490.
- [74] C. J. Kepert, *Chem. Commun.* **2006**, 695.
- [75] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- [76] D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 273.
- [77] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [78] M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 15.
- [79] A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763.
- [80] S. Natarajan, S. Mandal, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4798.
- [81] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [82] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- [83] D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136.
- [84] M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782.
- [85] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- [86] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [87] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494.
- [88] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
- [89] Y. E. Cheon, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3961.
- [90] Z. Zhao, Z. Li, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10015.
- [91] K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 406.
- [92] M. Xue, Y. Liu, R. M. Schaffino, S. Xiang, X. Zhao, G.-S. Zhu, S.-L. Qui, B. Chen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4649.
- [93] S. R. Miller, P. A. Wright, T. Devic, C. Serre, G. Ferey, P. L. Llewellyn, R. Denoyel, L. Gaberova, Y. Filinchuk, *Langmuir* **2009**, *25*, 3618.
- [94] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664.
- [95] B.-Q. Ma, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912.
- [96] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9604.
- [97] Y. S. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2008**, *24*, 8592.
- [98] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58.
- [99] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939.
- [100] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186.
- [101] H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 501.
- [102] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, K. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325.
- [103] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.

- [104] Q. M. Wang, D. Shen, M. Bülow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semancin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217.
- [105] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 406.
- [106] Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2785.
- [107] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2676.
- [108] A. O. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis, R. Q. Snurr, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425.
- [109] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jhung, G. Ferey, *Langmuir* **2008**, *24*, 7245.
- [110] S. R. Miller, G. M. Pearce, P. A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margioliaki, N. Guillou, G. Ferey, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967.
- [111] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362.
- [112] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870.
- [113] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20637.
- [114] Y.-S. F. Bae, O. K. Farha, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Chem. Commun.* **2008**, 4135.
- [115] Y. E. Cheon, M. P. Suh, *Chem. Commun.* **2009**, 2296.
- [116] B. Chen, S. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8490.
- [117] L. Bastin, P. S. Barcia, E. J. Hurtado, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, B. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1575.
- [118] Y. E. Cheon, J. Park, M. P. Suh, *Chem. Commun.* **2009**, 5436.
- [119] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, L. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519.
- [120] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Ferey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751.
- [121] S. Galli, N. Masciocchi, G. Tagliabue, A. Sironi, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, L. Mendez-Linan, M. Domingo, M. Perez, E. Barea, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9890.
- [122] H.-S. Choi, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6865.
- [123] Y.-S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2131.
- [124] E. Neofotistou, C. D. Malliakas, P. N. Trikalitis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4523.
- [125] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326.
- [126] B. Arstad, H. Fjellvag, K. O. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, *Adsorption* **2008**, *14*, 755.
- [127] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784.
- [128] F. Dreisbach, R. Staudt, J. U. Keller, *Adsorption* **1999**, *5*, 215.
- [129] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.* **2008**, 5125.
- [130] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, S. Galli, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 1727.
- [131] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695.
- [132] P. K. Thallapally, J. Tian, M. R. Kishan, C. A. Fernandez, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. E. Warren, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16842.
- [133] A. Vimont, A. Travert, P. Bazin, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Serre, G. Ferey, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, *Chem. Commun.* **2007**, 3291.
- [134] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Ferey, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246.
- [135] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. Llewellyn, T. Loiseau, G. Ferey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1059.
- [136] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Loiseau, C. Serre, G. Ferey, *Chem. Commun.* **2007**, 3261.
- [137] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, T. Loiseau, T. Devic, G. Ferey, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 514.
- [138] L. Hamon, P. L. Llewellyn, T. Devic, A. Ghoufi, G. Clet, V. Guillerm, G. D. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. van Beek, E. Jolimaitre, A. Vimont, M. Daturi, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17490.
- [139] H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, M. Inoue, T. Siugiura, K. Morita, T. Ohba, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 334, 1.
- [140] A. Kondo, A. Chinen, H. Kajiro, T. Nakagawa, K. Kato, M. Takata, Y. Hattori, F. Okino, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7549.
- [141] S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2458.
- [142] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, 453, 207.
- [143] S. Ma, X.-S. Wang, E. S. Manis, C. D. Collier, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3432.
- [144] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508.
- [145] F. Salles, H. Jobic, A. Ghoufi, P. L. Llewellyn, C. Serre, S. Bourrelly, G. Ferey, G. Maurin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8335.
- [146] D. Saha, S. Deng, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2245.
- [147] D. Saha, Z. Wei, S. Deng, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 7479.
- [148] S. Keskin, J. Liu, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Langmuir* **2008**, *24*, 8254.
- [149] V. Krungleviciute, K. Lask, A. D. Migone, J.-Y. Lee, J. Li, *AICHE J.* **2008**, *54*, 918.
- [150] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **2002**.
- [151] B. Smit, T. L. M. Maesen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4125.
- [152] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380.
- [153] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [154] Y. Liu, J. H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, C. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11813.
- [155] D. Dubbeldam, R. Krishna, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19317.
- [156] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Ferey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8487.
- [157] D. S. Coombes, F. Cora, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 544.
- [158] F. X. Coudert, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, A. Boutin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11329.
- [159] A. Garcia-Sanchez, C. O. Ania, J. B. Parra, D. Dubbeldam, T. J. H. Vlugt, R. Krishna, S. Calero, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8814.
- [160] R. B. Rankin, J. C. Liu, A. D. Kulkarni, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16906.
- [161] J. I. Siepmann, S. Karaborni, B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6454.
- [162] J. L. Belof, A. C. Stern, B. Space, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1332.
- [163] A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 194703.
- [164] K. Sillar, A. Hofmann, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4143.
- [165] B. Liu, B. Smit, *Langmuir* **2009**, *25*, 5918.

- [166] C. Mellot-Draznieks, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4348.
- [167] T. Düren, Y. S. Bae, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237.
- [168] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2491.
- [169] Q. Y. Yang, C. L. Zhong, *Langmuir* **2009**, *25*, 2302.
- [170] R. Babarao, J. W. Jiang, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 139.
- [171] R. Krishna, J. M. van Baten, *Langmuir* **2010**, *26*, 3981.
- [172] R. Krishna, J. M. van Baten, *Langmuir* **2010**, *26*, 8450.
- [173] R. Krishna, J. M. van Baten, *Chem. Eng. J.* **2007**, *133*, 121.
- [174] Q. Yang, C. Xue, C. Zhong, J.-F. Chen, *AICHE J.* **2007**, *53*, 2832.
- [175] A. Martin-Calvo, E. Garcia-Perez, J. M. Castillo, S. Calero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7085.
- [176] S. Keskin, D. S. Sholl, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 914.
- [177] S. Keskin, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. Lett. C* **2007**, *111*, 14055.
- [178] D. Sholl, S. Keskin, S. E. Jee, H. Chen, Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, 19.–23. August 2007, FUEL216.
- [179] S. Keskin, J. Liu, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *125*, 101.
- [180] C. A. Scholes, S. E. Kentish, G. W. Stevens, *Recent Pat. Chem. Eng.* **2008**, *1*, 52.
- [181] L. Robeson, *J. Membr. Sci.* **1991**, *62*, 165.
- [182] L. Zhang, I.-S. Park, K. Shqau, W. S. W. Ho, H. Verweij, *JOM* **2009**, *61* (April), 61.
- [183] *Carbon Capture and its Storage: an Integrated Assessment* (Hrsg.: S. Shackley, C. Gough), Aldershot, Ashgate, **2006**, S. 313.
- [184] M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5412.
- [185] H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, S. Qui, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1646.
- [186] Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H.-K. Jeong, C. Ching, Z. Lai, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 296.
- [187] Y.-S. Li, F.-Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.-S. Yang, J. Caro, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 548.
- [188] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [189] V. Abetz, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K.-V. Peinemann, S. Pereira-Nunes, N. Scharnagi, M. Schossig, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8*, 328.
- [190] C. E. Powell, G. G. Qiao, *J. Membr. Biol.* **2006**, *279*, 1.
- [191] R. W. Baker, K. Lokhandwala, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2109.
- [192] J. Germain, J. M. J. Frechet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989.
- [193] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *PMSE Preprints* **2007**, *97*, 272.
- [194] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Frechet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430.
- [195] J. Germain, J. M. J. Frechet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7069.
- [196] J. Zou, W. S. W. Ho, *J. Membr. Sci.* **2006**, *286*, 310.
- [197] Y. Zhang, I. H. Musselman, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, *J. Membr. Sci.* **2008**, *313*, 170.
- [198] S. Choi, J. Coronas, E. Jordan, W. Oh, S. Nair, F. Onorato, D. F. Shantz, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 552.
- [199] R. Quinn, J. B. Appleby, G. P. Pez, *J. Membr. Sci.* **1995**, *104*, 139.
- [200] J. E. Bara, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, T. K. Carlisle, S. Lessmann, R. D. Noble, D. L. Gin, *J. Membr. Sci.* **2008**, *321*, 3.
- [201] C. Myers, H. Pennline, D. Luebke, J. Ilconich, J. K. Dixon, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Membr. Sci.* **2008**, *322*, 28.
- [202] J. Ilconich, C. Myers, H. Pennline, D. Luebke, *J. Membr. Sci.* **2007**, *298*, 41.
- [203] E. Favre, *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 50.
- [204] C. Stewart, M.-A. Hessami, *Energy Convers. Manage.* **2005**, *46*, 403.
- [205] P. Linga, R. Kumar, P. Englezos, *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 625.
- [206] R. Kumar, P. Englezos, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, *AICHE J.* **2009**, *55*, 1584.
- [207] R. Kumar, P. Linga, J. A. Ripmeester, P. Englezos, *J. Environ. Eng.* **2009**, *411*.
- [208] B. Smit, R. Krishna, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 557.