

Der Kohlendioxid-Abscheidung an der Gas-flüssig-Grenzfläche auf der Spur

Florian Maier*

Grenzflächen · Ionische Flüssigkeiten · Monoethanolamin · Photoelektronenspektroskopie

Angesichts der Herausforderungen des globalen Klimawandels beschlossen die deutsche Bundesregierung und der Bundestag im Herbst 2010 das „Energiekonzept 2050“ zur Verringerung von Treibhausgasen. Dieses umfasste unter anderem die Betriebsverlängerung deutscher Kernkraftwerke weit über die geplante Laufzeitbegrenzung hinaus, die von der Vorgängerregierung gesetzlich bereits festgesetzt worden war. Fünf Monate später, im März 2011, wurde Japan von einem katastrophalen Erdbeben getroffen, und mit der Zerstörung von Fukushima Daiichi fiel auch innerhalb von Wochen die Regierungsstrategie bezüglich der Kernenergie in sich zusammen. Schon im Juni 2011 verkündete Bundeskanzlerin Angela Merkel offiziell Deutschlands Ausstieg aus der Kernenergie.

Aus einer pessimistischen, aber dennoch realistischen Sicht wird dieses überhastete und auch zum Teil emotional beschlossene Ausstiegsgesetz sehr wahrscheinlich zu deutlich vermehrten CO₂-Emissionen aus neuen, konventionell arbeitenden Verbrennungskraftwerken führen. Damit wird deutlich, dass zum einen langfristig die Suche nach neuartigen emissionsarmen oder -freien Energietechniken vorangetrieben werden muss; zum anderen dürften mittelfristig hocheffiziente Techniken zur CO₂-Abscheidung und -Speicherung (Carbon Dioxide Capture Storage, CCS) eine enorme Bedeutung als Übergangslösungen gewinnen. Das Speichungsproblem ist bisher völlig ungelöst; dies gilt übrigens auch für die dauerhafte Entsorgung/Lagerung des hochradioaktiven nuklearen Abfalls aus der Kernenergie – rational ein wesentlich besserer Grund für einen raschen Kernenergie-Ausstieg als mögliche Störfallrisiken. Was die CO₂-Abscheidetechniken selbst anbelangt, ist man heute wegen der äußerst anspruchsvollen Rahmenbedingungen ebenfalls noch weit entfernt von großindustriellen Anwendungen. Dazu die Ausführung im „Report of the Basic Energy Sciences Workshop for Carbon Capture: Beyond 2020“ unter der Schirmherrschaft des US Department of Energy im März 2010: „Das Problem der CO₂-Abscheidung ist eine echte Herausforderung für die heutige Wissenschaft, was letzten Endes neue Ent-

wicklungen in ganz unterschiedlichen Bereichen wie der theoretischen und experimentellen physikalischen Chemie, der Synthesechemie sowie den Material- und Chemieingenieurwissenschaften erfordert. [...] Ein typisches 550-MW-Kohlekraftwerk produziert pro Sekunde etwa 1000 m³ Verbrennungsgas, das außer CO₂ (bei konventioneller Verbrennung mit einem Anteil <15%) noch H₂O, N₂, O₂, NO_x, SO_x und Asche enthält. Der enorme CO₂-Anfall erfordert, dass das Abscheidemedium in einem Recycling-Prozess immer wieder verwendet werden muss: Nach der Absorption muss das CO₂ ebenso in einem zweiten Schritt unter möglichst geringem Energieaufwand wieder abgegeben werden können. [...] Insgesamt muss also CO₂ sehr schnell und selektiv aus dem Gasgemisch entfernt werden. [...] Der Flaschenhals aus schneller Abscheidung bei hohem Gasanfall, hoher Selektivität und minimalem Energieaufwand ist die daher wahre Herausforderung, bei deren Bewältigung aufwändige molekulare Manipulationstechniken, wie sie heute im Kleinen schon möglich sind, sicher keine Rolle spielen werden. Auf dem Weg zur Lösung dieses Problems sind daher grundsätzlich völlig neue Fortschritte im Bereich der Molekularwissenschaften zu erwarten.“^[1]

Zur Abscheidung von CO₂ aus Abgasen gibt es unterschiedlich weit entwickelte Konzepte, die auf der Physi- oder Chemisorption an Flüssigkeiten oder Feststoffen oder auf Membrantrenntechniken basieren. Eine der am besten etablierten Methoden beruht auf der selektiven Absorption in wässrigen Monoethanolamin(MEA)-Lösungen.^[2] Bei diesem Verfahren wird CO₂ in einem ersten Schritt in einer Absorbereinheit bei moderaten Temperaturen unter hohem Druck gebunden und in einer zweiten Stufe in der so genannten Stripper-Einheit bei hohen Temperaturen und herabgesetztem Druck für die weitere Prozessierung (z. B. Gasverdichtung zum Transport in Druckbehältern) wieder aus der Lösung ausgetrieben. In beiden Schritten passieren Moleküle die Gas-flüssig-Grenzfläche, die also eine entscheidende Rolle im gesamten Ablauf spielt. Das Verständnis von Gas-flüssig-Grenzflächen ist trotz deren Bedeutung noch sehr unzureichend. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass viele aussagekräftige experimentelle Methoden der Oberflächenforschung (mit Ausnahme etwa oberflächenempfindlicher optischer Spektroskopie, Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten) in der Regel Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen voraussetzen und damit wegen der hohen Dampfdrücke üblicher Flüssigkeitssysteme nicht einsetzbar sind.

[*] Dr. F. Maier

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II (Gruppe Prof. Steinrück)
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: florian.maier@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/steinrueck/>

Allerdings kann es mithilfe aufwändiger Aufbauten gelingen, dass die sehr aussagekräftige Photoelektronenspektroskopie (PES) auch an wässrigen Oberflächen ausgeführt werden kann: Kürzlich gelang Lewis et al. durch die Kombination von Synchrotronstrahlung und Flüssigkeits-Mikrojets (etabliert durch Faubel und Winter seit etwa 2000^[3]) der Nachweis, dass die obersten 1–2 nm einer MEA/Wasser-Lösung mit und ohne CO₂-Beladung eine geschichtete Struktur aufweisen.^[4] Während sich MEA-Moleküle ohne CO₂-Beladung bevorzugt an der Oberfläche aufhalten, lösen sich die MEA-CO₂-Komplexe bevorzugt im Volumen.^[4] Die Befunde dieser eleganten und überzeugenden Arbeit sind ein wichtiger Schritt auf dem Weg hin zu einem besseren Verständnis der Prozesse bei der Adsorption und dem Transport von CO₂ sowie hin zur Entwicklung hocheffizienter CCS-Systeme.

Zum Schluss sei noch ein zweiter Ansatz erwähnt, der sich speziell auf den Einsatz einer neuen Klasse von Flüssigkeiten, nämlich der ionischen Flüssigkeiten (Ionic Liquids, ILs) bezieht. Dank der äußerst niedrigen Dampfdrücke von ILs konnten einige Forschergruppen an diesen Raumtemperatur-Salzschmelzen die Einsetzbarkeit insbesondere der klassischen PES im Labor demonstrieren; einen guten Überblick bieten kürzlich erschienene Übersichtsartikel.^[5,6] Gerade mithilfe winkelaufgelöster Rumpfniveau-Photoelektronenspektroskopie (Angle Resolved X-ray Induced Photoelectron Spectroscopy, ARXPS) wurden unter anderem oberflächen-spezifische An- und Abreicherungseffekte von gelösten Metallsalzen oder Katalysatoren in ILs nachgewiesen,^[7] sehr ähnlich zu den oben angesprochenen Arbeiten von Lewis und Coautoren. ILs bieten damit generell eine neue Möglichkeit, Phänomene an Flüssigkeitsoberflächen und -grenzflächen unter UHV-Bedingungen auf molekularem Niveau detailliert zu studieren. Als ein Beispiel zur CO₂-Adsorption an endständigen Aminogruppen zeigte sich in kürzlich durchgeführten ARXPS-Experimenten, dass in der obersten Lage einer Amin-funktionalisierten Modell-IL sehr ausgeprägte molekulare Orientierungseffekte auftreten (Abbildung 1).^[8] Da der Einsatz dieser Art von funktionalisierten ILs seit Längerem für die CO₂-Abscheidung erforscht wird,^[9] werden in naher Zukunft sicher auch PES-Untersuchungen an ILs einen wesentlichen Beitrag auf dem Gebiet der CCS liefern.

Eingegangen am 22. Juli 2011
Online veröffentlicht am 31. August 2011

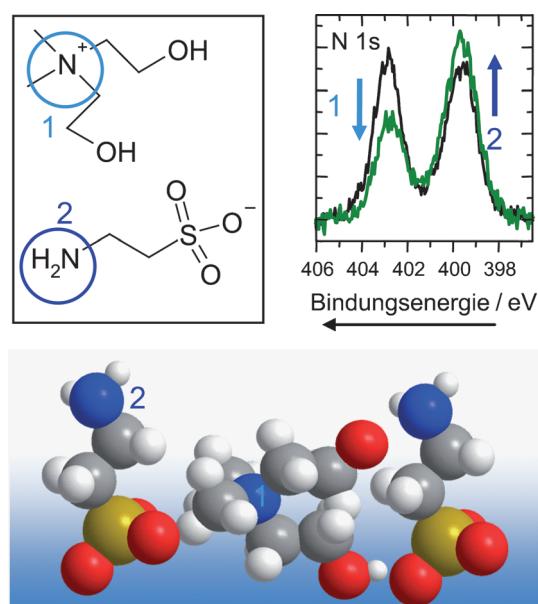


Abbildung 1. In der äußersten Lage einer Modell-IL zur CO₂-Absorption (oben, links) zeigen die Aminogruppen (2) der funktionalisierten Sulfonat-Anionen bevorzugt zum Vakuum hin, während die SO₃⁻-Endgruppen zur Flüssigkeitssseite hin orientiert sind (unteres Schema). Die Oberflächenanreicherung der Aminogruppen spiegelt sich direkt in der Intensitätszunahme des zugehörigen N-1s-Signals (2) mit zunehmender Oberflächenempfindlichkeit der winkelaufgelösten Rumpfniveau-Spektren wider (oben rechts: N-1s-ARXP-Spektren; eher volumenempfindlich: schwarz, eher oberflächenempfindlich: grün).^[8]

- [1] Übersetzt aus: U.S. Department of Energy, *Basic Research Needs for Carbon Capture: Beyond 2020*, **2010**, http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/CCB2020_rpt.pdf.
- [2] G. T. Rochelle, *Science* **2009**, 325, 1652.
- [3] B. Winter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2009**, 601, 139.
- [4] T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10178.
- [5] H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **2010**, 604, 481.
- [6] K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Licence, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5158.
- [7] a) F. Maier, J. M. Gottfried, J. Rossa, D. Gerhard, P. S. Schulz, W. Schwieger, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7778; b) C. Kolbeck, N. Paape, T. Cremer, P. S. Schulz, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12083.
- [8] a) I. Niedermayer, Masterarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **2011**; b) I. Niedermayer, C. Kolbeck, W. Wei, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, F. Maier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] F. Karadas, M. Atilhan, S. Aparicio, *Energy Fuels* **2010**, 24, 5817.