

# Verbesserung von aminhaltigen Materialien für die Gasabscheidung aus der Luft\*\*

Julian P. Sculley und Hong-Cai Zhou\*

CO<sub>2</sub>-Abscheidung · Gasabscheidung aus der Luft ·  
Poröse Materialien

Gegenwärtig liegt der CO<sub>2</sub>-Anteil in der Erdatmosphäre bei ungefähr 392 ppm, und er wird noch mehr ansteigen, da weiterhin fossile Brennstoffe verbrannt werden.<sup>[1]</sup> Daher wurden durch verschiedene große Programme weltweit erhebliche finanzielle Mittel zur Verfügung gestellt, um Technologien zur Kohlenstoffabscheidung und -sequestrierung (CCS) zu entwickeln. Im Fokus der meisten Projekte stand die Abscheidung nach Verbrennungsvorgängen in großen Einzelquellen, zum Beispiel Kraftwerken, unter anderem deshalb, weil diese die Ursache für ca. ein Drittel der globalen Emissionen sind (ungefähr 12 Gigatonnen CO<sub>2</sub> pro Jahr). Auf diesem Gebiet konnten erhebliche Fortschritte erzielt werden, und es werden schon an verschiedenen Orten Systeme zur Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes verwendet.<sup>[2]</sup> Doch leider wird durch den Abbau dieser Emissionen der globale Anteil an CO<sub>2</sub> nicht reduziert, sondern bestenfalls auf andere Wege umgeleitet.

Im Zuge dieser Fortschritte hat sich eine kleine Gruppe von Forschern auch auf verschiedene Technologien zur direkten Gasabscheidung aus der Luft (DAC = direct air capture) konzentriert.<sup>[3]</sup> Diese Technologien stellen eine Ergänzung zur Abgasabscheidung dar, da sie auf denselben Prinzipien basieren und in beiden Szenarien verwendet werden können. Über die Jahre gab es verschiedene Diskussionen hinsichtlich der Kosten und der Realisierbarkeit der Entfernung von CO<sub>2</sub> aus der Luft, unter anderem auch einen detaillierten Bericht der American Physical Society.<sup>[4]</sup> Im Fokus dieser Berichte standen im Allgemeinen chemische Absorptionsprozesse, bei denen häufig Natriumhydroxid- oder Amin-Lösungen verwendet wurden, wobei die Betriebskosten allerdings recht hoch sind.

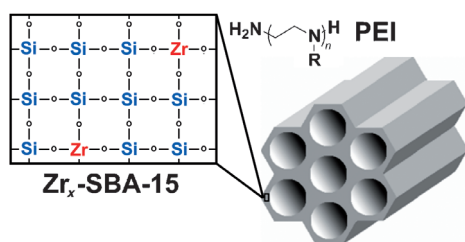
Immer mehr Forscher konzentrieren sich auf die Verwendung von festen Sorbentien für die DAC, zum Teil, weil sich diese potenziell mit einer günstigeren Energiebilanz regenerieren lassen als chemische Sorbentien in Lösung. Bei diesen Adsorbentien handelt es sich typischerweise um mit Aminfunktionen belegte Feststoffträger. Ein erster Bericht

von Kulkarni und Sholl über die mögliche Verwendung von derartigen Sorbentien an verschiedenen Standorten in den Vereinigten Staaten von Amerika deutet darauf hin, dass diese Variante wirtschaftlich viel günstiger sein könnte als zuvor angenommen, wobei sich die Schätzungen auf ungefähr 100\$ pro Tonne CO<sub>2</sub> belaufen.<sup>[5]</sup> Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die DAC in ökonomischer Hinsicht niemals mit den Nachverbrennungs-Abscheidetechnologien messen können wird, aber sie weist ganz sicher viele Vorteile auf, zum Beispiel die Nähe zu Lagerstätten, verringerte Leitungstransportkosten und die Möglichkeit der Reduzierung von CO<sub>2</sub> aus allen möglichen Quellen, sodass sie trotz höherer Kosten pro Tonne CO<sub>2</sub> tatsächlich attraktiv sein könnte. DAC-Systeme können auch mit erneuerbaren Energien betrieben und/oder zur Erzeugung von CO<sub>2</sub> für Produktionszwecke genutzt werden (Versorgung von Treibhäusern oder Algenanlagen zur Produktion von Biobrennstoffen), weshalb man sie tatsächlich auch als „kohlenstoffnegative Technologien“ bezeichnen kann. Ein entscheidender Faktor zur Reduktion der Kosten pro Tonne abgefangenes CO<sub>2</sub> wird darin bestehen, die Arbeitskapazität bei sehr geringen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen zu verbessern. Mit dem Ziel vor Augen, die Kapazität zu erhöhen und die Regenerierungsenergie zu reduzieren, haben verschiedene Gruppen den Einfluss von Aminbeladung sowie Zusammensetzung und Veränderung des Kieselsäureträgers untersucht. Sie kamen zu der allgemeinen Schlussfolgerung, dass verschiedene Faktoren im Gleichgewicht stehen müssen, damit optimale Werte erreicht werden.<sup>[6]</sup>

Im Zuge dieser Forschungen haben Jones und Mitarbeiter auch eine Reihe von Materialien systematisch optimiert, wobei sie einige der höchsten bislang beschriebenen CO<sub>2</sub>-Kapazitäten erzielen konnten.<sup>[8]</sup> Sie betrachteten kürzlich eine grundlegende, sehr interessante und bisher unerforschte Variable, wodurch außerordentliche Verbesserungen hinsichtlich der CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit, der Materialstabilität und der Desorptionskinetik erzielt worden sind.<sup>[7]</sup> Sie untersuchten den Einfluss der Acidität/Basizität des Trägermaterials durch den Einbau von 0–14 Mol-% Zr-Ionen in das SBA-15-Trägermaterial (Abbildung 1). Die Materialien wurden mit 30 Gew.-% Poly(ethylenimin) (PEI) beladen. Dann wurde mit einer thermogravimetrischen Analyse deren CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfähigkeit aus Umgebungsluft (400 ppm CO<sub>2</sub>) und aus einem Abgas-Modell (10% CO<sub>2</sub> in Ar) untersucht. Das mit 7 Mol-% Zr-Ionen beladene PEI/Zr7-SBA-15 war bezüglich der Beladungskapazität (0.19 bis 0.85 mmol g<sup>-1</sup>) und

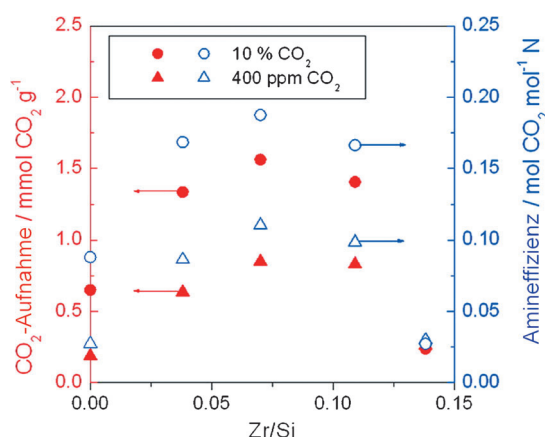
[\*] J. P. Sculley, Prof. Dr. H.-C. Zhou  
Department of Chemistry, Texas A&M University  
College Station, TX 77843 (USA)  
E-Mail: zhou@chem.tamu.edu  
Homepage: <http://www.chem.tamu.edu/rgroup/zhou/>

[\*\*] Die Finanzierung erfolgte durch das U.S. Department of Energy (DOE DE-SC0001015).



**Abbildung 1.** Darstellung eines SBA-15-Trägers mit eingebauten Zirkoniumionen, der mit Poly(ethylenimin) (PEI) beladen werden kann.

der Amineffizienz (0.026 bis 0.10 mol  $CO_2$  pro mol N) bei 400 ppm  $CO_2$  viermal so leistungsfähig wie das nichtmodifizierte PEI/SBA-15 (Abbildung 2). Bei den Untersuchungen



**Abbildung 2.**  $CO_2$ -Adsorptionskapazität aus Abgas und Umgebungsluft (rote Symbole) und Amineffizienz (blaue Umrisse) von PEI/Zr-SBA-15-Materialien als Funktion des molaren Zr/Si-Verhältnisses des Trägers.<sup>[7]</sup> Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society.

mit dem Abgas-Modell wurden ähnliche Verbesserungen (0.65 bis 1.56 mmol  $g^{-1}$ ) beobachtet. Die Amineffizienz, d. h., das molare Verhältnis von adsorbiertem  $CO_2$  pro Amino-Gruppe, ist ein wichtiger Faktor, da es angibt, wie viele Aminogruppen in einem Material so zugänglich sind, dass sie  $CO_2$  abfangen können. Typischerweise hängt dieses Verhältnis von der Art des Amins und vom freien Porenvolumen ab. Jedoch spielen auch noch andere Faktoren eine Rolle. Die Autoren folgern, dass die erhöhte Effizienz der Zr-dotierten Kiesel-säuren auf positive Wechselwirkungen zwischen der Zr-haltigen Oxidoberfläche und den Aminen zurückzuführen ist. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine Stabilisierung von PEI durch die Zr-Ionen, wodurch der unerwünschte Abbau/die Aggregation von PEI eingeschränkt wird. Diese Hypothese wurde durch Verschiebungen in den FTIR-Spektren und erhöhte Zersetzungstemperaturen des Zr-dotierten Materials im Vergleich zu SBA-15 sowie durch Kontrollexperimente mit reinem Zr7-SBA-15 bestätigt. Der Einfluss der Aminstabilisierung wurde auch beim Zyklustest beobachtet. Hierbei zeigte das Zr-beladene Material nur geringfügige Verluste, wohingegen beim nichtmodifizierten Material nach vier Zyklen ein Abfall der Adsorptionskapazität von 34 % zu verzeichnen war.

Wenn ein Material für die DAC im Großmaßstab in Betracht gezogen werden soll, muss es über eine hohe Arbeitskapazität verfügen und wenig Energie für die Regenerierung erfordern, zwei Faktoren, die normalerweise gegenläufig sind. Starke Sorbens-Sorbat-Wechselwirkungen führen im Allgemeinen zu einer hohen Kapazität unter Hochverdünnungsbedingungen, jedoch erfordern sie auch mehr Energie, um während der Regenerierung die  $CO_2$ -Moleküle wieder freizusetzen. Die mit Zr versetzten Materialien verfügen zweifellos über eine verbesserte Kapazität und scheinen interessanterweise auch bei der Regenerierung energieünstig zu sein, wie die FTIR-Differenzspektren zeigen. Die  $CO_2$ -Freisetzung wurde untersucht, indem mit Zr beladenes und nichtmodifiziertes PEI/SBA-15 zuerst  $CO_2$  und danach eine Stunde lang einem Vakuum ausgesetzt wurde. Die schnellere und umfassendere Freisetzung von  $CO_2$  aus dem Zr-dotierten Material spricht für geringere Bindungsenergien, weil unter gleichen Desorptionsbedingungen mehr  $CO_2$  freigesetzt wurde. Die umfassendere Freisetzung könnte auch ein Faktor für die verbesserte Regenerierungsfähigkeit von PEI/Zr7-SBA-15 sein.

Kostensenkungen beim Abfangen von Gasen stehen in direktem Zusammenhang mit einer höheren Arbeitskapazität (insbesondere über mehrere Zyklen) und einem verringerten Bedarf an Regenerierungsenergie. Die langfristige thermische und chemische Stabilität, vorrangig gegenüber Schadstoffen, und eine verbesserte Widerstandsfähigkeit hinsichtlich des oxidativen Abbaus tragen dazu bei, die Betriebs- und Unterhaltungskosten zu senken. Zur Verbesserung dieser Faktoren werden eine innovativere Chemie und eine komplexe Analyse vieler Variabler erforderlich sein, wenn Parameter wie Aminbeladung, Porenvolumen, Art des Amins und des Kiesel-säureträgers und nun auch die Oberflächenzusammensetzung des Trägers systematisch verändert werden. Es gibt noch viel zu tun, aber angesichts der Untersuchungen, die über die letzten Jahre von Jones und Mitarbeitern vorgelegt wurden, sind weitere bahnbrechende Fortschritte zu erwarten. Es sind noch viele wichtige wissenschaftliche und politische Veränderungen durchzusetzen, damit die DAC zu einer wirtschaftlich sinnvollen Technologie entwickelt werden kann, aber können wir es uns leisten, noch länger zu warten?

Eingegangen am 16. September 2012

Online veröffentlicht am 19. November 2012

- [1] National Oceanic and Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>, überprüft am 30. August 2012.
- [2] a) N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah, P. Fennell, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1645–1669; b) P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Muller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7281–7305.
- [3] C. W. Jones, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, 2, 31–52.
- [4] R. H. Socolow, et al., *A Technology Assessment for the APS Panel on Public Affairs*, American Physical Society, 1. Juni **2011**.
- [5] A. R. Kulkarni, D. S. Sholl, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 8631–8645.
- [6] a) J. H. Drese, S. Choi, R. P. Lively, W. J. Koros, D. J. Fauth, M. L. Gray, C. W. Jones, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3821–3832; b) Y.

- Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, A. Sayari, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 3695–3698; c) S. Choi, M. L. Gray, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 628–635; d) S. A. Didas, A. R. Kulkarni, D. S. Sholl, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2058–2064.
- [7] Y. Kuwahara, D.-Y. Kang, J. R. Copeland, N. A. Brunelli, S. A. Didas, P. Bollini, C. Sievers, T. Kamegawa, H. Yamashita, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10757–10760.
- [8] a) S. Choi, J. H. Drese, P. M. Eisenberger, C. W. Jones, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2420–2427; b) J. H. Drese, S. Choi, S. A. Didas, P. Bollini, M. L. Gray, C. W. Jones, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *151*, 231–240; c) W. Chaikittisilp, R. Khunsumpat, T. T. Chen, C. W. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 14203–14210.

# Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH

MICHAEL GROß

## Der Kuss des Schnabeltiers

und 60 weitere irrwitzige Geschichten  
aus Natur und Wissenschaft

ISBN: 978-3527-32490-3

September 2009 278 S. mit 26 Abb.

Gebunden € 24,90

Groß berichtet von winzigen „Bärtierchen“, die schon mal einen „Winterschlaf“ von 100 Jahren machen; von Fröschen, die man getrost küssen kann, auch wenn sie sich nicht in Prinzen verwandeln; von der Rekonstruktion genetischer Codes, die uns irgendwann einen echten Jurassic Park bescheren könnten. „Die Maus, die in die Kälte ging“, „Bakterien halten zusammen“ oder „Die spinnen, die Spinnen!“ – Michael Groß hat Spaß an den intelligenten und mitunter etwas bizarren Erfindungen der Natur. Spannende Phänomene, dazu ungewöhnliche Forscherpersönlichkeiten und neueste Technologien stellt er in 61 Kapiteln vor.

Der Chemiker und Wissenschaftsjournalist, der auch für Magazine wie „Nature“ oder „New Scientist“ schreibt, zeigt, dass Wissenschaft Spaß macht, Neugier weckt und den eigenen Forschergeist beflügelt.



529340908\_bu

WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch