



Diplomarbeit

Direct Air Capture Experimentelle Untersuchungen zum Desorptionsverhalten eines Adsorbensfestbetts

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

(Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften)

unter der Betreuung von

Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Fuchs

(Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Andreas Wallmüller

11713094 $(066\ 445)$



Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Danksagung

Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer möchte ich für die Leitung dieser Diplomarbeit danken.

Ebenfalls großer Dank geht an Projektass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Josef Fuchs, einerseits für die Betreuung dieser Arbeit, andererseits für seine stetige Unterstützung in diversen Belangen und die zielführenden Gespräche.

Ich möchte mich bei der gesamten DAC Arbeitsgruppe für die nette Aufnahme bedanken. Allen voran Projektass. Dipl.-Ing. Florian Chimani und Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Fuchs, welche immer ein offenes Ohr hatten und stets konstruktive Vorschläge im Bezug auf die Anlage brachten.

Meinem langjährigen Freund Michael Fahrngruber danke ich für das Ermöglichen dieser Arbeit, die Unterstützung bei allen praktischen und theoretischen Aspekten und die äußerst gute Zusammenarbeit. Ich empfehle auch seine Arbeit zum Thema DAC zu lesen.

Meiner Lebensgefährtin Julia Kladnik danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, aber auch dafür, dass sie mir während der gesamten Studiendauer stets zur Seite stand.

Bei meinen Eltern Franz und Leopoldine Wallmüller möchte ich mich für die Ermöglichung dieser Ausbildung ausdrücklich bedanken.

Ich danke auch Jonathan Reisinger und Thomas Riedler, beide ebenfalls langjährige Kollegen und Freunde, für die gemeinsame Studienzeit. Ohne euch wäre sie definitiv länger ausgefallen.

Danke



Kurzfassung

Die Direktabscheidung von Kohlendioxid (CO₂) aus der Atmosphäre (Direct Air Capture (DAC)) ist eine wichtige Technologie, um die Konzentration von CO₂ zu reduzieren und damit den Einfluss auf die Klimaerwärmung zu begrenzen. Ein Forschungsprojekt der Technischen Universität Wien widmet sich dieser Thematik mit einer DAC Versuchsanlage. Diese nutzt das Prinzip der Adsorption durch den Einsatz von festen, aminbasierten Adsorbentien.

Nach erfolgter Abscheidung des CO₂ kann dieses als Rohstoff weiterverwendet werden. Die Möglichkeiten gehen dabei von Treibstoffen, über Beton und Chemikalien bis hin zum Einsatz als Nahrungsmittel. Bereits heute werden über 230 Mt CO₂ jährlich industriell genutzt.

Der praktische Teil dieser Arbeit untersucht den Einfluss verschiedener Parameter auf die Perfomance der Abscheidung besonders der Desorption. Untersucht wurden der angelegte Unterdruck (200|300|400|500|600|700 mbar_a), die Menge an Spüldampf (37,5|75|105|150 g/h) sowie die Wirkung einer externen Wärmeeinbringung (90°C). Eine Validierung wurde durchgeführt, um die Qualität aller Versuche zu bewerten. Ein exaktes Optimum konnte nicht bestimmt werden.

Abstract

Direct Air Capture (DAC) of carbon dioxide (CO₂) from the Atmosphere is an important technology for reducing the concentration of CO₂ and thus limiting the impact on global warming. A research project at the Vienna University of Technology is addressing this issue with a DAC test facility. It uses the principle of adsorption with solid, amine-based adsorbents.

Once the CO₂ has been separated, it can be reused as a raw material. The possibilities range from fuels, concrete and chemicals up to a use as food. As of today, more than 230 Mt CO_2 are used industrially every year.

The practical part of this work investigates the influence of different parameters on the performance of the separation, especially the desorption. The applied vacuum $(200|300|400|500|600|700 \text{ mbar}_a)$, the amount of purge steam gas (37,5|75|105|150g/h) and the effect of an external heat source (90°C) were investigated. A validation was carried out in order to evaluate the quality of all experiments. An exact optimum could not be determined.

Inhaltsverzeichnis

1	EIII	leitung		1
2	Sta	nd der	Technik zu Carbon Capture	3
	2.1	Grund	lagen Carbon Capture	3
		2.1.1	Post Combustion Capture	5
		2.1.2	Pre Combustion Capture	5
		2.1.3	Oxyfuel	5
		2.1.4	Chemical Looping	5
		2.1.5	Industrielle Prozesse	6
		2.1.6	Direct Air Capture	6
	2.2	Grund	lagen Adsorption	
		2.2.1	Bindungsarten	
		2.2.2	Thermodynamisches Gleichgewicht	
		2.2.3	Adsorptionskinetik	10
		2.2.4	Desorption	10
		2.2.5	Eigenschaften von Adsorbentien	12
		2.2.6		13
		2.2.0		10
3	Sta	nd der	Technik zur Verwendung von CO ₂	17
	3.1	_	s Rohstoff	17
	3.1 3.2	_	soffe	18
	3.2 3.3	Treibst Beton	coffe	18 19
	3.2	Treibst Beton	kalien	18 19 22
	3.2 3.3	Treibst Beton	kalien	18 19 22
	3.2 3.3	Treibst Beton Chemil	kalien	18 19 22 22 23
	3.2 3.3	Treibst Beton Chemil 3.4.1	kalien	18 19 22 22 23
	3.2 3.3	Treibst Beton Chemil 3.4.1 3.4.2 3.4.3	kalien	18 19 22 22 23 26
	3.2 3.3 3.4	Treibst Beton Chemil 3.4.1 3.4.2 3.4.3	kalien	18 19 22 22 23 26
	3.2 3.3 3.4	Treibst Beton Chemil 3.4.1 3.4.2 3.4.3 Biologi	kalien	18 19 22 22 23 26 27
	3.2 3.3 3.4	Treibst Beton Chemil 3.4.1 3.4.2 3.4.3 Biologi 3.5.1 3.5.2	kalien	18 19 22 23 26 27
	3.2 3.3 3.4	Treibst Beton Chemil 3.4.1 3.4.2 3.4.3 Biologi 3.5.1 3.5.2 3.5.3	kalien	18 19 22 23 26 27 27 31
4	3.2 3.3 3.4 3.5	Treibst Beton Chemil 3.4.1 3.4.2 3.4.3 Biologi 3.5.1 3.5.2 3.5.3 Weiter	kalien Grund- und Feinchemikalien Harnstoff Seifen sche Nutzung Algen Archaeen Lebensmittel	18 19 22 23 26 27 27 31 32 33
4	3.2 3.3 3.4 3.5	Treibst Beton Chemil 3.4.1 3.4.2 3.4.3 Biologi 3.5.1 3.5.2 3.5.3 Weiter	kalien Grund- und Feinchemikalien Harnstoff Seifen sche Nutzung Algen Archaeen Lebensmittel e Nutzungsmöglichkeiten	18 19 22 23 26 27 27 31 32

Inhaltsverzeichnis

		4.1.2 Desorptionsaufbau	37			
		4.1.3 Messtechnik	38			
	4.2	Versuchsabläufe	41			
		4.2.1 Adsorptionsversuche	41			
		4.2.2 Desorptionsversuche	41			
5	Vali	dierung der Messungen	43			
6	Vers	suchsdaten und Diskussion	48			
	6.1	Adsorptionen bei Umgebungsbedingungen	48			
	6.2	Variation des Desorptionsdrucks	50			
	6.3	Variation der Dampfmenge	54			
	6.4	Desorption ohne externe Beheizung	56			
	6.5	Diskussion der Ergebnisse	58			
7	Zus	ammenfassung und Ausblick	60			
Al	okür	zungsverzeichnis	62			
Al	Abbildungsverzeichnis					
Ta	Tabellenverzeichnis					
Li	Literaturverzeichnis					
\mathbf{A}	A Anhang					

 iv

1. Einleitung

Die letzten vier Jahrzehnte waren jeweils die Wärmsten seit Beginn der Aufzeichnungen. Der Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [1] gibt an, dass sich die globale Oberflächentemperatur um etwa 1°C seit dem vorindustriellen Zeitalter vor 1850 erhöht hat. Dieser rasche Anstieg übersteigt damit auch die rekonstruierten wärmsten Perioden der letzten 100 000 Jahre. Dabei ist der Beitrag der Menschheit an dieser Erwärmung nicht von der Hand zu weisen. Abbildung 1.1 zeigt diesen Sachverhalt.

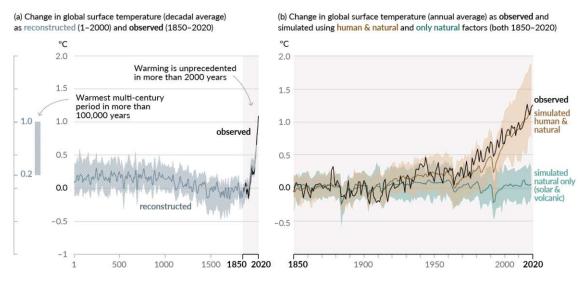


Abbildung 1.1: Veränderung der globalen Oberflächentemperatur [1]

Auslöser dieser Erwärmung ist der Treibhauseffekt. Durch sogenannte Treibhausgase verbleibt mehr Strahlungsenergie der Sonne in der Erdatmosphäre und erhitzt diese. Eines dieser Treibhausgase ist Kohlenstoffdioxid (CO₂). Vor 1850 betrug die Konzentration von CO₂ in der Atmosphäre 250 bis 290 parts per million (ppm) [2]. Diese hat sich bis 2021 auf etwa 414 ppm ($\approx 0.04\%$) erhöht. Im selben Jahr wurde der globale anthropogene CO₂ Ausstoß auf etwa 38,5 GtCO₂ geschätzt. [3]

Durch die weltweite Regulation von bestimmten Treibhausgasen (z.B. Fluorkohlenwasserstoffe) stieg der Anteil von CO₂ im Bezug auf den Gesamtausstoß der wichtigsten Treibhausgase von 50% im Jahr 1990 [2] auf 66% im Jahr 2021. [4] Damit steigt auch die Relevanz von CO₂ im Bezug auf den Klimawandel und die Klimaziele aus dem Pariser Abkommen der Vereinten Nationen. [5]

Um das 2°C beziehungsweise 1,5°C Ziel zu erreichen und damit gravierende Auswirkungen auf die Umwelt zu beschränken, gibt der IPCC an, dass weitreichende Reduktionen der CO₂ Emissionen bis hin zu "net zero", also in Summe kein CO₂ Ausstoß, notwendig sind. Um schneller dorthin zu gelangen und potentiell unvermeidbare Restemissionen auszugleichen, soll eine Entfernung von CO₂ aus der Einleitung 2

Atmosphäre (engl.: Carbon Dioxide Removal (CDR)) in der Größenordnung von 100-1000 Gt stattfinden. [1, 6]

Neben "Carbon Capture" (CC) direkt aus Punktquellen (z.B. Kraftwerke) gibt es dabei auch die Möglichkeit der direkten Abscheidung von CO₂ aus der Luft. Dabei spricht man von der sogenannten "Direct Air Capture" (DAC). Ein Forschungsprojekt der Technischen Universität Wien widmet sich genau dieser Thematik um eine funktionsfähige und wirtschaftliche DAC Pilotanlage zu entwickeln, welche auch in raumlufttechnischen Anlagen (engl.: Heating, Ventilation and Air Conditioning (HVAC)) Anwendung finden soll.

Die vorliegende Arbeit dient diesem Forschungsprojekt und soll dabei folgende Teile umfassen:

- Literaturrecherche: Wie ist der aktuelle Stand der Technik zu Carbon Capture und Direct Air Capture? Welche Rolle spielt dabei die Adsorption und der Einsatz von aminbasierten Adsorbentien? Wie kann CO₂ nach erfolgreicher Abscheidung genutzt werden? Wie sieht die derzeitige Verwendung von CO₂ als Rohstoff aus und was sind mögliche zukünftige Wege?
- Durchführung von Versuchen: Wie verändert sich das Desorptionsverhalten durch unterschiedlich angelegte Absolutdrücke und variierende Wasserdampfmengen? Welchen Einfluss hat eine externe Beheizung auf die desorbierten Mengen? Können die gemessenen Daten validiert werden?



Stand der Technik zu Carbon 2. Capture

Grundlagen Carbon Capture 2.1

Direct Air Capture gliedert sich in eine Reihe von möglichen CO₂ Abscheidetechnologien ein. Die bisher eingesetzen Verfahren besitzen jedoch die Gemeinsamkeit, dass sie bei Punktquellen, also direkt am Entstehungsort der Emissionen angewendet werden. Dieser Abschnitt dient zur kurzen Beschreibung dieser Technologien. Eine Übersicht der Methoden ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Für die meisten Arten der CO₂ Abscheidung stehen grundsätzlich folgende physikalischen und/oder chemischen Prinzipien zur Verfügung. Welche Methode für eine bestimmte Anwendung in Frage kommt, muss jedoch jeweils im Detail evaluiert werden. [7]

Absorption

Bei der Absorption wird der aufzunehmende Stoff chemisch oder physikalisch gelöst. Bei der chemischen Absorption reagiert der aufzunehmende Stoff mit dem Lösungsmittel, bei der physikalischen Variante kommt es zu einer Aufnahme des Stoffes ohne chemische Reaktion. [7]

Adsorption (vgl. Abschnitt 2.2)

Die Adsorption ist der Absorption sehr ähnlich, jedoch wird der Stoff nur an der Oberfläche aufgenommen. Hierbei kann es ebenfalls zur chemischen oder physikalischen Adsorption kommen. [7]

Membranabscheidung

Das Prinzip der Membranabscheidung ist das Gleiche wie bei anderen Filtrationen. Eine Komponente kann durch die Öffnungen der Membran hindurch und wird dadurch abgeschieden. Für CO₂ sind die Öffnungen in der Größenordnung von 0,3-0,4 nm. Weiters gibt es die Möglichkeit mittels Diffusion durch geschlossene Membranen Stoffe abzuscheiden. Die Membranen können dabei fest oder flüssig sein. [7]

Kryogene Abscheidung

Die kryogene Abscheidung macht sich den Prozess der Destillation zu Nutze. Durch adäquat tiefe Temperaturen können Gase selektiv verflüssigt werden und so von den restlichen Gasen abgeschieden werden. [7]



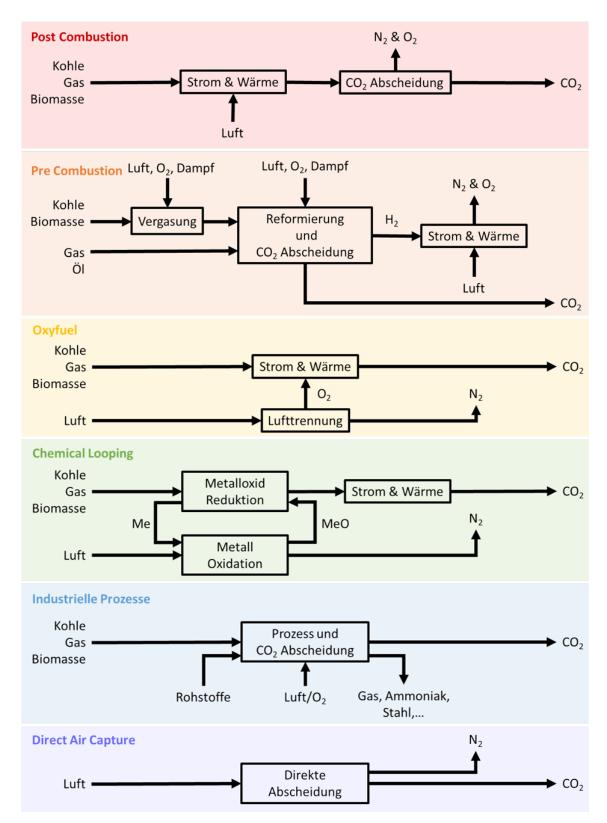


Abbildung 2.1: Methoden zur CO₂ Abscheidung adaptiert von Rackley [7] und IPCC [8]

2.1.1Post Combustion Capture

Die Post Combustion CC setzt nach der Verbrennung von Energieträgern (Kohle, Gas, Biomasse) an. Nach der Verbrennung kommt CO₂ typischerweise mit 3-15 vol-% im Abgasstrom vor. Hier gilt es nun das CO₂ mit einem geeigneten Verfahren von den anderen Gasen (hauptsächlich Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2)) abzutrennen. Aktuell ist die Abscheidung mittels organischen Lösungsmittels wie flüssigem Monoethanolamin am weitesten verbreitet. Auch eine direkte Leitung in Bioreaktoren soll möglich sein. (vgl. Abschnitt 3.5.1) Großer Vorteil der Technologie ist die Möglichkeit, sie in bestehende Kraftwerke nachträglich zu integrieren. Die mittlerweile ausgereifte Methode ist im großen Maßstab umsetzbar und erprobt. Sie benötigt jedoch im Vergleich zu anderen CC Arten große Mengen an Energie. [7–9]

2.1.2Pre Combustion Capture

Pre Combustion Prozesse basieren auf der Idee einer "sauberen" Verbrennung von reinem Wasserstoff (H₂), bei der als Abfallprodukt lediglich Wasser entsteht. Mithilfe eines Vergasers und/oder eines Reformers wird aus den Ausgangsstoffen Synthesegas erzeugt. Dieses besteht hauptsächlich aus Wasserdampf und Kohlenstoffmonoxid (CO). Mittels Wassergas-Shift-Reaktion werden daraus H₂ und CO₂, welche anschließend voneinander getrennt werden. Aufgrund der höheren Konzentration von CO₂ (>20 vol-%) und dem größeren Unterschied der molekularen Gewichte von CO₂ und H₂ ist bei dieser Methode eine Abscheidung leichter als bei der Post Combustion CC. Insgesamt benötigt diese Technologie weniger Energie und ist ausgereift, sie muss jedoch bereits bei der Planung eines Kraftwerks berücksichtigt werden. [7–9]

2.1.3 Oxyfuel

Beim Oxyfuel-Verfahren werden die Energieträger anstatt mit Umgebungsluft mit reinem Sauerstoff (95-99\% Reinheit) verbrannt. Durch die nahezu vollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit O₂ entsteht ein Abgas, welches hauptsächlich aus Wasserdampf und CO₂ (>80 vol-%) besteht. Durch Kondensation von Wasser können die beiden leicht voneinander getrennt werden. Die Schwierigkeit dieser Methode besteht in der Herstellung des reinen Sauerstoffs. Die Luftverflüssigung nach dem Lindeverfahren stellt dabei eine weit verbreitete Art da, wenngleich sie energieund kostenintensiv ist. [7–9]

2.1.4Chemical Looping

Chemical Looping ist im Prinzip eine Variante des Oxyfuel-Verfahrens. Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff wird in Form von Metalloxiden (Me_xO_y) in die

Brennkammer gebracht. Dort löst sich der Sauerstoff vom Metall und der Brennstoff verbrennt vollständig. Der metallische Sauerstoffträger wird danach in einem weiteren Reaktor reoxidiert und steht wieder zur Verfügung. Als Trägermetalle sind Ubergangsmetalle wie Eisen, Kupfer, Nickel, Mangan und Barium in verschiedensten Formen denkbar. Meist wird mit Partikelgrößen von 100-500 µm gearbeitet. Großer Vorteil dieser Technologie ist, dass die Reoxidation mit gewöhnlicher Luft erfolgt, was eine aufwendige Lufttrennung obsolet macht. [7, 8]

2.1.5Industrielle Prozesse

Neben den Strom erzeugenden Kraftwerken sind auch industrielle Prozesse große CO₂ Emittenten und dabei verantwortlich für etwa 20% des globalen Ausstoßes. CC bei industriellen Prozessen ähnelt stark der Post Combustion CC, jedoch variieren die CO₂ Konzentrationen und die abzuscheidenden Verunreinigungen je nach Prozess stark. Denkbare Einsatzszenarien gibt es zum Beispiel für die Zement-, Stahlund Ammoniakherstellung, Erdölraffinerien, Erdgasverarbeitung und Papierproduktionen. [7, 8]

2.1.6 Direct Air Capture

DAC, also die Direktabscheidung von CO₂ aus der Luft, setzt dort an, wo die Emissionen zu klein sind, um andere CC Technologien zu implementieren. "Zu klein" ist dabei relativ, da etwa 50% des globalen CO₂ Ausstoßes auf diese Quellen zurückzuführen sind. Exemplarisch können das Heizen und Kühlen von Wohn- und Bürogebäuden, sowie der Transportsektor genannt werden. Der genaue Standort einer DAC Anlage ist dabei unerheblich. Durch atmosphärische Bewegungen stellt sich weltweit ein Gleichgewicht der CO₂ Konzentration ein. Weiters sind auch keine lokalen Verarmungen an CO₂ zu erwarten, da die weltweiten Luftbewegungen relativ schnell sind. [10]

DAC ist die einzige CC Methode die wirklich "carbon negative" ist, also das CO₂ Level in der Atmosphäre senkt. Andere Technologien können im besten Fall kein CO₂ ausstoßen. Jedoch haben alle CC Arten gemeinsam, dass die von ihnen benötigte Energie im Allgemeinen zusätzliches CO₂ hervorruft. [8, 10]

Thermodynamisch betrachtet ist die theoretisch minimal benötigte Energie, um CO_2 aus der Luft abzuscheiden relativ gering und steigt nur logarithmisch mit sinkenden CO₂ Konzentrationen. Die dabei benötigte Energie beläuft sich in der Theorie auf nur etwa 1,8 bis 3,4 mal höher als bei der CC aus Abgasen. In der Praxis umgesetzte Anlagen benötigen heute jedoch wesentlich mehr Energie. [10]

Der Einsatz bewährter Abscheidungstechnologien bei Punktquellen kann sich bei DAC als schwierig beziehungsweise unmöglich herausstellen, da andere Bedingungen vorherrschen: Umgebungsluft hat geringe Anteile an CO₂, enthält Feuchtigkeit, hat Atmosphärendruck und eine relativ geringe Temperatur (im Vergleich zu Abgasströmen). FÜr DAC sind aktuell häufig betrachtete Abscheidungsmethoden vorallem der Einsatz von inorganische Chemisorbentien, ebendiese in Lösungen, Zeolithen und feste aminbasierte Adsorbentien (vgl. Abschnitt 2.2.6). [10]

Grundlagen Adsorption 2.2

Die Geschichte der Adsorption geht bis in die Antike zurück und findet seither breite Anwendung in der Technik, vorallem in der Reinigung von Fluiden. [11, 12] Die Grundlagen der Adsorption werden in diesem Abschnitt erläutert.

Die Adsorption basiert auf der Fähigkeit bestimmter Feststoffe andere Stoffe an ihrer Oberfläche zu binden. Dies ist mit Stoffen, die sich sowohl in Gasen als auch in Flüssigkeiten befinden können, möglich. Solange der Feststoff mit dem Fluid (und dem abzuscheidenden Stoff) in Kontakt ist, wird stetig mehr aufgenommen, bis sich ein Gleichgewicht (Equilibrium) einstellt. Gleichung 2.1 beschreibt dieses Gleichgewicht. Die adsorbierte Menge q ist abhängig vom Partialdruck p des abzuscheidenden Stoffes und der Temperatur T. [11]

$$q = f(p, T) \tag{2.1}$$

Zum eindeutigen Verständniss ist eine Begriffsdefinition erforderlich. Abbildung 2.2 zeigt eine gängige Variante. Adsorbens beschreibt den Feststoff, welcher ein oder mehrere bestimmte Moleküle (Adsorptive) an sich bindet. Im Allgemeinen handelt es sich um ein feinporiges Granulat. Die Adsorptive befinden sich frei beweglich in einer fluiden Phase. Sobald sich die Moleküle an das Adsorbens binden, werden sie Adsorpt und der entstehende Komplex Adsorbat genannt. Bei diesem Prozess spricht man von der eigentlichen Adsorption. Diese verläuft stets exotherm. Die Umkehrung der Adsorption, also das Lösen eines Moleküls in die fluide Phase, wird als Desorption oder Regeneration bezeichnet. Es handelt sich um einen endothermen Prozess. [13]

2.2.1Bindungsarten

Aufgrund unterschiedlicher grundlegender Mechanismen können Adsorptionen in chemische (Chemisorption) und physikalische (Physisorption) Prozesse eingeteilt werden. [12, 13]

Durch die chemische Reaktion des Adsorptivs mit dem Adsorbens mittels eines "echten" Elektronenübergangs wird die sogenannte Chemisorption definiert. Die dabei

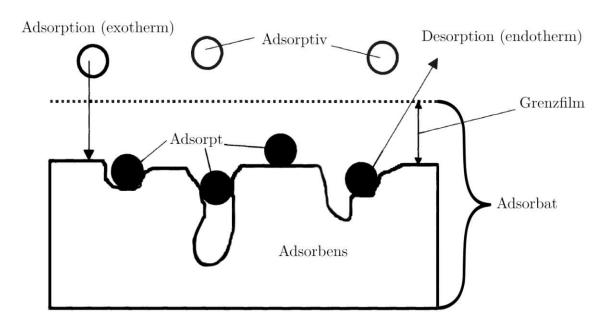


Abbildung 2.2: Begriffsdefinition in der Adsorptionstechnik [13]

vorhandene Bindungsenthalpie ist relativ hoch und wird mit etwa 2 bis 3 mal der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs angegeben. Wie auch bei anderen chemischen Reaktionen wird häufig eine Aktivierungsenergie benötigt. Diese kann bei tiefen Temperaturen nicht ausreichend vorhanden sein und somit eventuell die Equilibriumsbildung beeinträchtigen. Aufgrund des benötigten Elektronenübergangs kann die Chemisorption je nur eine Schicht Adsorpt rund um das Adsorbens aufbauen. [12, 13]

Kommt es zu keinem Elektronenaustausch und wird das Adsorptiv nur durch Dipoloder andere Van-der-Waals-Kräfte gebunden, spricht man von der Physisorption. Die Bindungsenthalpie ist nur etwa 1,5 mal größer als die Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs. Eine Aktivierungsenergie wird nicht benötigt, weshalb sich ein Gleichgewichtszustand bei der Physisorption meist schneller einstellt. Im Gegensatz zur Chemisporption können sich auch mehrere Schichten Adsorptiv an das Adsorbens binden. [12, 13]

Bei Adsorptionen von Gasen kommt es noch zu einem dritten Effekt: Sind alle Adsorptionsplätze belegt, kann es zu einem Auskondensieren des gasförmigen Adsorptivs in den feinen Poren des Adsorbens kommen. Dieser Mechanismus wird Kapillarkondensation genannt. Die hier vorherrschende Bindungsenthalpie entspricht etwa der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs. [13]

2.2.2Thermodynamisches Gleichgewicht

Für die Auslegung von Adsorptionsprozessen ist die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts des Prozesses wichtig. Abbildung 2.3 zeigt die grundsätzlichen Be-

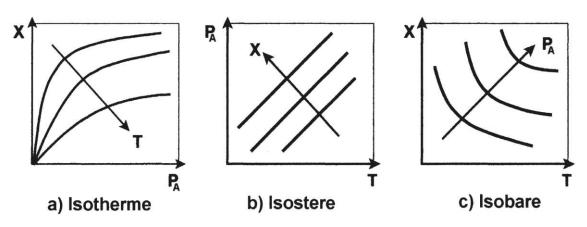


Abbildung 2.3: Gleichgewichtsdarstellungen bei der Adsorption [13]

schreibungen solcher Gleichgewichtszustände. X beschreibt die Beladung des Adsorbens, P_A den Partialdruck des Adsorptivs und T die Temperatur. Man unterscheidet je nach Art der Darstellung in Isothermen, Isosteren und Isobaren. [13]

Isothermen zeigen die Abhängigkeit der Beladung vom Partialdruck bei bestimmten Temperaturen an. [13]

Isosteren beschreiben konstante Beladungen des Adsorbens (beziehungsweise adsorbierte Volumina) und zeigen davon abhängig den Druck über die Temperatur. Isosteren können zur Berechnung von Adsorptionsenthalpien herangezogen werden. [13]

Bei Isobaren wird die Beladung über die Temperatur bei bestimmten Partialdrücken des Adsorptivs aufgetragen. [13]

Am häufigsten ist die Verwendung von Adsorptionsisothermen. Die Darstellung dieser in Abbildung 2.3 ist dabei nur beispielhaft für eine von 6 unterschiedlichen Isothermenformen. Diese können exponentiell verlaufen, "Stufen" oder Hysteresen zwischen Adsorption und Desorption aufweisen. [11–13]

Für die mathematische Beschreibung der verschiedenen Isothermen dienen unter anderem die Langmuir-Gleichung und die BET-Gleichung. Diese sollen an dieser Stelle jedoch nur erwähnt werden, für Details sei auf die entsprechende Literatur wie etwa Tien [11], Rouquerol et al. [12] und Bathen und Breitbach [13] verwiesen.

Laut Bathen und Breitbach [13] verwenden jedoch alle diese mathematischen Beschreibungen die gleichen grundlegenden Annahmen:

- 1. Vollständiges thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht des Systems
- 2. Der Adsorptionsvorgang verändert das Adsorbens nicht
- 3. Druck und Temperatur haben keinen Einfluss auf die Oberfläche oder die



Struktur des Adsorbens

4. Die Art des adsorbierten Moleküls beeinflusst die benetzte Oberfläche nicht

2.2.3 ${f Adsorptions kinetik}$

Für technische Prozesse ist neben der Lage eines theoretischen thermodynamischen Gleichgewichts auch die Geschwindigkeit, mit der dieses erreicht werden kann, essentiell. Für isotherme Prozesse sind dabei Durchbruchskurven interessant. Abbildung 2.4 zeigt eine beispielhafte Kurve, welche durch ein Festbett wandert. Als Festbett wird eine Adsorberform bezeichnet, welche sich durch eine fixe Aufschüttung von Adsorbens in einem Behälter auszeichnet. Dieser wird vom Fluid durchströmt. [13]

Eine Durchbruchskurve zeigt die Beladung des Adsorbens beziehungsweise den Partialdruck des Adsorptivs. Dabei durchläuft sie die folgenden Zonen: [13]

- 1. Anfänglich besteht der gesamte Adsorber aus der Gleichgewichtszone (1). In dieser Zone sind sowohl der Partialdruck als auch die Beladung des Adsorbens 0.
- 2. Im Laufe des Prozesses verdrängt die Massentransferzone (2) die Gleichgewichtszone (1). Dabei kommt es zur eigentlichen Adsorption des Adsorptivs. Die Geschwindigkeit dieser Front beeinflusst dabei maßgeblich den Prozess. Die Isothermenform und die Kinetik der Adsorption bestimmen die Form der Kurve.
- 3. Nach der Massentransferzone (2) folgt erneut ein Equillibriumszustand, die Gleichgewichtszone (3). In dieser Zone ist das Adsorbens bereits voll beladen und kann kein weiteres Adsorptiv aufnehmen, weshalb auch der Partialdruck dem ursprünglichen Partialdruck im Fluid entspricht. Am Ende des Prozesses besteht idealerweise das gesamte Festbett aus der Gleichgewichtszone (3).

2.2.4Desorption

Um nach erfolgter Adsorption das Adsorbens wieder verwenden zu können, muss dieses regeneriert beziehungsweise desorbiert werden. Dadurch werden die Adsorptionsplätze des Adsorbens im Idealfall wieder vollständig der Adsorption zur Verfügung gestellt. [11–13]

Bathen und Breitbach [13] gingen 2001 noch davon aus, dass die Regeneration von chemisch-bindenden Adsorbentien unter technischen und wirtschaftlichen Aspekten nicht sinnvoll ist und das voll beladene Adsorbens fast immer entsorgt werden muss. 2019 schreibt Tien [11] hingegen, dass eine solche Entsorgung keine eine Option mehr darstellt. Die hohe Bindungsenthalpie ist jedoch zu beachten (vgl. Abschnitt 2.2.1).

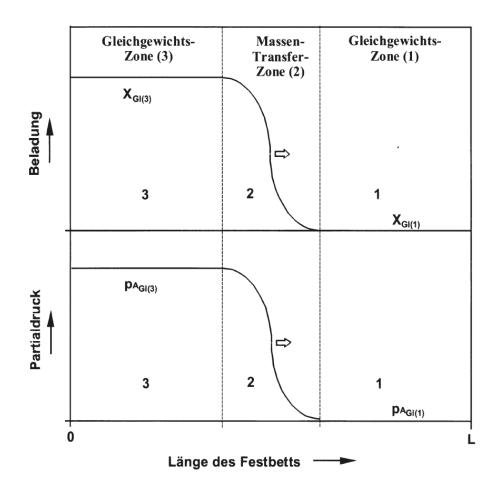


Abbildung 2.4: Durchbruchskurve in einem Festbett Adsorber [13]

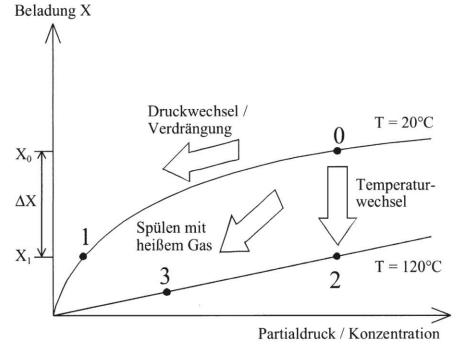


Abbildung 2.5: Wirkprinzipien zur Desorption [13]

Gleichung 2.1 beschreibt das Equilibrium, welches es zu Gunsten der Desorption zu verschieben gilt. Das bedeutet, dass eine Desorption nur durch eine Temperaturoder Partialdruckänderung durchgeführt werden kann. Für diesen Vorgang gibt es prinzipiell 3 Möglichkeiten: [13]

- 1. Bei der Druckwechsel-Adsorption (engl.: Pressure Swing Adsorption (PSA)) wird der Druck im Adsorber soweit herabgesenkt, dass der Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase soweit sinkt, dass sich Moleküle wieder vom Adsorbens lösen.
- 2. Wird die Temperatur des Adsorbats erhöht, verschiebt sich das Gleichgewicht ebenfalls passend und führt zur Desorption. Man spricht von der Temperaturwechsel-Adsorption (engl.: Temperature Swing Adsorption (TSA)).
- 3. Der Partialdruck des Adsorptivs im Fluid kann auch dadurch gesenkt werden, dass die Zusammensetzung des Fluids verändert beziehungsweise das gesamte Fluid getauscht wird. Dies wird als Konzentrationswechsel-Adsorption (engl.: Composition Swing Adsorption (CSA)) bezeichnet.

Auch eine Kombination der Arten ist möglich, dies erfolgt beispielsweise beim Spülen mit heißem Gas. Abbildung 2.5 zeigt Isothermen und die Arten der Desorption. ΔX bezeichnet die Menge der Beladung, die durch die Regeneration wieder frei wird. [13]

2.2.5Eigenschaften von Adsorbentien

Die passende Wahl des Adsorbens für eine bestimmte Adsorption ist essentiell, da dieses maßgeblich die Performance des Prozesses bestimmt. Wichtige Kriterien für die Auswahl sind die Adsorptionskapazität, -selektivität und -kinetik. Ebenso müssen die Desorptionseigenschaften und die Kosten berücksichtigt werden. In den Herstellerangaben und der Literatur sind zwar häufig Informationen zu den Kriterien angegeben, jedoch sollten für den Einsatzzweck vorher eigene Untersuchungen stattfinden. [11]

Im Folgenden werden weitere wichtige Charakteristiken von Adsorbentien beschrieben. Diese wurden adaptiert von Tien [11] und Bathen und Breitbach [13].

1. $Partikelgrö\beta e d_p$: Generell gilt, dass kleinere Partikel zu kleineren Diffusionswegen und damit zu größerem Stoffaustausch beitragen. Gleichzeitig erhöht sich der Druckverlust durch das Schüttgut. Bei der Partikelgröße ist darauf zu achten, ob ein mittlerer Wert oder ein Wertebereich für das Adsorbens angegeben wird, da es zwischen einzelnen Körnern immer Abweichungen gibt.

- 2. Partikeldichte ρ_p : Sie gibt das Verhältnis der Partikelmasse m_p zum gesamten Partikelvolumen (Feststoffvolumen + Porenvolumen) an. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Materialdichte ρ_s des Adsorbens, welche nur das Feststoffvolumen berücksichtigt.
- 3. Schüttdichte ρ_{sch} : Werden die Partikel in einen Behälter (zum Beispiel ein Festbett) gefüllt, ergeben sich neben den inneren Poren auch Hohlräume zwischen den Körnern. Die Schüttdichte berücksichtigt diese und errechnet sich aus dem Quotienten von Partikelmasse zu ausgefülltem Volumen (Schüttvolumen) im Behälter. Je nach Einfüllvorgang und eventuell nachfolgenden Erschütterungen kann die Schüttdichte variieren.
- 4. Kornporosität ϵ_p : Sie gibt das Verhältnis von Porenvolumen zu Feststoffvolumen an. Mithilfe der nachstehenden Gleichung kann sie aus der Partikel- und der Materialdichte errechnet werden.

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \tag{2.2}$$

5. Spezifische Oberfläche S_q : Mit ihr wird die innere Oberfläche von Partikeln der Masse des Adsorbens gegenübergestellt. Sie hängt dabei stark von der Kornporosität ab. Interessant ist sie, weil die innere Oberfläche eines Adsorbenskorns um Größenordnungen größer ist, als die ersichtliche Partikeloberfläche. Deshalb finden die Adsorptionsprozesse hauptsächlich im Inneren der Partikel statt.

2.2.6 Aminbasierte Adsorbentien

Für die DAC Pilotanlage wurde als Adsorbens Lewatit® VP OC 1065 [14] der Firma LANXESS gewählt. Dabei handelt es sich um ein festes, aminbasiertes Adsorbens. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen dieser Adsorbensart erläutert.

Da neben aminbasierten Adsorbentien auch eine Vielzahl an weiteren Stoffen zu Adsorption von CO₂ denkbar sind und auch untersucht werden, sollen diese im Folgenden kurz erläutert werden.

Adsorbentien zur CO₂ Abscheidung

Calciumoxid, Magnesiumoxid und Lithiumzirkonat sind Beispiele für geeignete inorganische Chemisorbentien zur CC. Sie sind bereits lange Zeit bekannt und haben hohe theoretische CO₂ Adsorptionskapazitäten. Sie fallen jedoch in den Bereich der Hochtemperatur-Adsorbentien und benötigen 400-600°C, um betrieben zu werden. Die Regenerationstemperaturen sind nochmal weit höher. Aufrund dieser Betriebsbedingungen sind diese Adsorbentien für DAC nicht geeignet. [7, 10]

Starke inorganische Basen wie Calcium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid reagieren mit CO₂ aus der Atmosphäre und bilden Carbonate. Durch den hohen Energiebedarf zur Wiederaufbereitung rechnet sich diese Möglichkeit der DAC jedoch nicht. [10]

Aktivkohle und aktiviertes Aluminiumoxid (engl.: activated alumina) sind weitverbreitete Physisorbentien und werden aufgrund ihrer sehr großen spezifischen Oberfläche häufig als Filter eingesetzt. Die Aufnahme von CO₂ ist möglich, der Einsatz in DAC Anlagen jedoch meist nicht sinnvoll, da beide Arten in feuchten Umgebungen eine schlechte Selektivität für CO₂ aufweisen. [7, 10]

Zeolithe sind Kristalle, welche aus Alumosilicaten und Natrium, Kalium oder anderen (Erd-)Alkalimetallen bestehen. Sie kommen natürlich vor, können aber auch günstig synthetisch hergestellt werden, wobei die Kristallstruktur leicht beeinflussbar ist. Als Physisorbentien haben sie ebenfalls ein Selektivitätsproblem bei feuchten Bedingungen. Bei trockener Luft konnten jedoch Zeolithe ausgemacht werden, welche sinnvolle Mengen an CO_2 adsorbieren können. [7, 10]

Metal-organic Frameworks (MOF) sind kristalline, hochporöse Stoffe. Sie bestehen aus Metallionen (beispielsweise Eisen, Cobalt,...), welche durch organische Moleküle verbunden werden. Je nach Kombination können die Porengröße und generelle Struktur der MOF verändert werden. Dies hat direkten Einfluss auf die Adsorptionskapazität und die Selektivität. Bei geringen Temperaturen weisen MOF hohe Kapazitäten auf, welche aber durch Verunreinigungen und Feuchtigkeit verringert werden. [7]

Aminbasierte Adsorbentien

Amine haben sich als hervorragende Wahl zur Ab- und Adsorption von CO₂ herausgestellt und sind weit verbreitet. Nachteilig sind jedoch die einhergehenden Probleme beim Einsatz von flüssigen Materialien, wie etwa Korrosion, Schaumbildung und verunreinigtes Abwasser. Diese können umgangen werden, indem Amine auf feste, poröse Stützstrukturen aufgebracht werden und dann als Adsorbens fungieren. Die Stützmaterialien basieren meist auf Silicium (Kieselgel), Aluminium oder Polymeren. [7]

Die Reaktionsgleichung 2.3 zeigt die Aufnahme von CO₂ bei trockenen Bedingungen. H⁺ Ionen werden mit CO₂ ersetzt und es bildet sich ein Carbamat. Pro mol Stickstoff können trocken theoretisch 0,5 mol CO₂ aufgenommen werden, da jeweils zwei Amine für ein Molekül CO₂ benötigt werden. [15]

Dies ändert sich mit dem Vorhandensein von Wasser (H_2O) . Anders als bei anderen Adsorbentien (wie etwa Zeolithe) konkurriert die Aufnahme von H₂O nicht mit jener von CO_2 , sondern fördert diese sogar. Gleichung 2.4 zeigt, wie sich mithilfe von Wasser Bicarbonate als Zwischenprodukt bilden, welche in der feuchten Umgebung weiter zu Carbonaten reagieren. Das stöchiometrische Verhältnis von Amin zu aufgenommenen CO₂ beträgt dann 1:1. Betrachtet man jedoch die relativ ineffiziente Reaktionskinetik bei der Bildung von Bicarbonaten, ergibt sich eine reale Effizienz zwischen 0.5 und 1. [15]

$$2 (RNH_2) + CO_2 \longleftrightarrow RNHCO_2^-RNH_3^+$$
 (2.3)

$$RNH_2 + CO_2 + H_2O \longleftrightarrow RNH_3^+HCO_3^- \longleftrightarrow RNH_3^+CO_3^{2-}$$

$$\xrightarrow{\text{Carbonat}} Carbonat$$
(2.4)

Heute verwendete feste aminbasierte Adsorbentien werden in drei Klassen eingeteilt, welche sich in ihrem Aufbau und ihrer Herstellung unterscheiden. Die Klassen sind in Abbildung 2.6 dargestellt. [15, 16]

Unter der ersten Klasse verstehen sich jene Materialien, bei denen das Amin durch Physisorption in die Poren des Trägermaterials "imprägniert" wird. Dies geschieht durch langes Rühren des Materials im gewünschten Amin. [15, 16]

Bei der zweiten Klasse liegen kovalente Bindungen vor, welche das Amin mit dem Grundgerüst verbinden. Häufig werden Organosilane als Bindeglied dazwischen verwendet. Zur Herstellung werden die Aminosilane in Lösung gebracht und bei erhöhter Temperatur mit dem Trägermaterial vermengt, bis sich die kovalenten Bindungen ausbilden. [15, 16]

In Adsorbentien der dritten Klasse liegen ebenfalls kovalente Bindungen vor. Der Unterschied liegt hier jedoch in der Herstellung des Polymeres. Die verwendeten Monomere enthalten bereits die Amine und werden über eine "in-situ Polymerisation" miteinander verkettet. Dadurch entfällt die Notwendigkeit der Silanverbindung. [15, 16]

Bei der Betrachtung der Isothermenform fällt auf, dass auf einen anfänglich sehr starken Anstieg eine kontinuierliche Steigung folgt. Dies lässt sich durch zwei Anteile erklären, welche in Abbildung 2.7 gezeigt werden. Einerseits liegt die Chemisorption der Amine vor, andererseits bestimmt auch die Physisorption des Trägermaterials die Isotherme. Die Wahl der Grundstruktur hat demnach einen besonderen Einfluss, besonders bei hohen Partialdrücken. [15, 17]

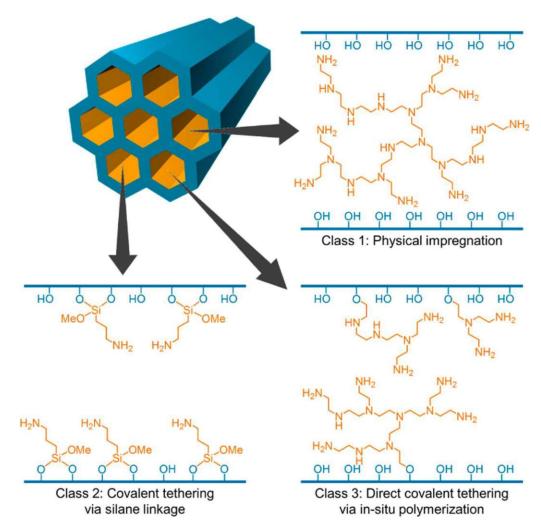


Abbildung 2.6: Klasseneinteilung von festen aminbasierten Adsorbentien [16]

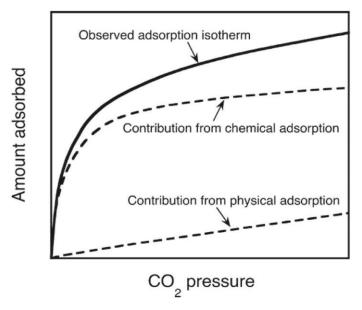


Abbildung 2.7: Adsorptionsisotherme von aminbasierten Adsorbentien [17]

Stand der Technik zur Verwen-3. dung von CO₂

Nachdem CO₂ abgeschieden wurde, kann es nicht nur sequestriert werden ("Carbon Capture and Storage" (CCS)), sondern auch für verschiedenste technische Zwecke zur Anwendung kommen ("Carbon Capture and Utilization" (CCU)). Dieses Kapitel zeigt verschiedene Möglichkeiten zur Nutzung von CO_2 .

CO₂ als Rohstoff 3.1

Die Verwendung von CO₂ als Rohstoff kann vielfältigste Formen annehmen. Im Jahr 2015 wurden global etwa 230 Mt CO₂ genutzt, wobei hier die Tendenz steigend ist, siehe Abbildung 3.1 Der größte Bedarf mit etwa 57% fällt bei der Harnstoffproduktion (Urea) an, welcher für Düngemittel essentiell ist. [18]

Die Ölgewinnung durch "Enhanced Oil Recovery" (EOR) folgt an zweiter Stelle. Dabei wird superkritisches CO₂ in leer werdende Ölfelder gepumpt, um ansonsten unzugängliche Ölvorkommen auszuschöpfen. Das ${\rm CO}_2$ bleibt danach dauerhaft in den Ölfeldern gespeichert. [18]

Der restliche Anteil wird von der Getränke- und Lebensmittelindustrie, der Metallverarbeitung, der Chemikalienherstellung, der Wasseraufbereitung und dem Gesundheitswesen benötigt. [18]

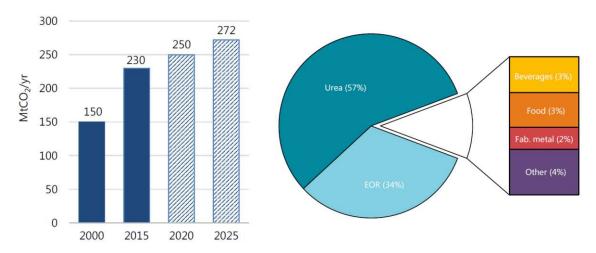


Abbildung 3.1: Globaler CO₂ Bedarf und Aufteilung des CO₂ Bedarfs [18]

Im Bezug auf die Klimaziele spielt die Nutzung von CO₂ im Vergleich zu dessen Einlagerung hingegen eine untergeordnete Rolle. Der Markt für CO₂ steigt zwar, ist jedoch gesättigt. Neue Verwendungsmöglichkeiten von CO₂ werden ständig erforscht, sind meist jedoch noch am Beginn der Entwicklung. Im großen Maßstab hängt die Nutzung von CO₂ stark von der Förderungspolitik ab. Regierungen in Kanada, den USA, Japan, im Vereinigten Königreich und die Europäische Union fördern die Forschung und Entwicklung in diesem Bereich erheblich. [18]

Grundsätzlich kann CO₂ in zweierlei Hinsicht verwendet werden: Entweder man nutzt es direkt oder es wird chemisch umgewandelt. Abbildung 3.2 zeigt mögliche Wege für die Nutzung von CO₂. Chemisch umgewandelt dient es beispielsweise als Treibstoff, chemischer Rohstoff oder als Baumaterial. In seiner reinen Form wird es unter anderem als Lösungsmittel, Kühlmittel oder als Schutzgas verwendet. [18]

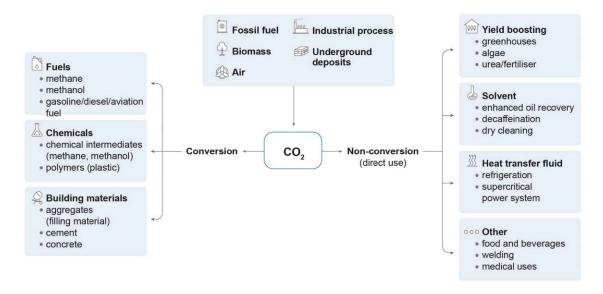


Abbildung 3.2: Breites Spektrum an Möglichkeiten zur CO₂ Nutzung [18]

3.2 ${ m Treibstoffe}$

CO₂ in Treibstoffe umzuwandeln (e-Fuels) erscheint als geeignete Alternative zu fossilen Rohstoffen. Ein großer Vorteil dabei ist, dass auf die bestehende Infrastruktur zurückgegriffen werden kann. In bestimmten Bereichen, wie etwa der Luftfahrt, ist eine Decarbonisierung durch herkömmliche Methoden (z.B. elektrische Antriebe) schwierig. Auch hier können e-Fuels Abhilfe schaffen. [19]

Für den Transportsektor sind vor allem Methanol, Methan, Dimethylether (DME) und Fischer-Tropsch Treibstoffe interessant. Fischer-Tropsch Treibstoffe beinhalten zum Beispiel Benzin, Diesel, aber auch Kerosin. Wie stark einzelne Treibstoffe dabei in Zukunft zum Einsatz kommen werden, hängt von den Erzeugungskosten und eventuellen politischen Förderungsmaßnahmen ab. Die Kostenentwicklung von herkömmlichen und anderen erneuerbaren Treibstoffen, wie etwa Wasserstoff und Ammoniak, spielen auch eine wichtige Rolle. Erste Anlagen sind bereits in Betrieb.

E-Fuel	PKW	Schwerlast	Maritim	Luftfahrt	Andere
e-Methan (CH ₄)	Gering	Sekundär	Sekundär	-	Primär
e-Wasserstoff (H_2)	Sekundär	Sekundär	Gering	-	Gering
e-Ammoniak (NH_3)	Gering	Gering	Primär	-	-
e-Methanol (CH ₃ OH)	Sekundär	Gering	Gering	-	-
$e ext{-}DME/e ext{-}OME$	Gering	Sekundär	Sekundär	-	-
e-Benzin	Gering	-	-	-	-
e-Diesel	Gering	Primär	Sekundär	-	-
e-Jet/e-Kerosin	-	-	-	Primär	-

Tabelle 3.1: Potentielle Nutzung von e-Fuels in Zukunft nach Bharti et al. [20]

Um rentabel zu sein, nutzen sie jedoch häufig geografische Gegebenheiten. Beispielsweise gibt es in Island eine CO₂ zu Methanol Umwandlungsanlage, welche sich die günstige Geothermie der Insel zu Nutze macht. [19]

Tabelle 3.1 stellt eine Zusammenfassung von möglichen Einsatzszenarien für E-Fuels dar. Darin geben Bharti et al. [20] an, welche Rolle verschiedene e-Fuels in Zukunft einnehmen könnten. Neben Treibstoffen aus CO_2 sind auch e-Wasserstoff und e-Ammoniak aufgeführt. Bei DME und Polyoxymethylendimethylether (OME) handelt es sich um Diesel-ähnliche Treibstoffe. Primär steht für einen Hauptnutzen im jeweiligen Bereich, während Sekundär nur einen unterstützenden Charakter aufweist. Gering beschreibt eine untergeordnete Nutzung.

Ein wichtiger Aspekt von e-Fuels ist, dass das CO₂ nur kurz gespeichert wird und spätestens nach wenigen Monaten durch die Verbrennung in Fahrzeugen wieder in die Atmosphäre gelangt. Um zumindest CO₂ neutral zu bleiben, ist es daher essentiell, nur erneuerbaren Strom und Wasserstoff zur Herstellung der Treibstoffe zu verwenden. [19]

3.3 Beton

Vermengt man Zement, Wasser und feste Aggregate erhält man den Baustoff Beton. Die festen Aggregate sind dabei Zusatzstoffe wie etwa Sand, Kies oder zerkleinerte Steine. Global werden davon jährlich 30 Milliarden Tonnen produziert und anschließend in Bauwerken genutzt. [18]

Beton dient als hervorragender CO₂ Speicher, besonders durch seine Langlebigkeit wird das CO_2 über Jahrhunderte gespeichert und kann nur durch sehr saure Bedingungen gelöst werden. Grundsätzlich gibt es drei Möglichkeiten CO₂ in Beton zu speichern, welche alle auf der Erzeugung von Carbonaten aus Mineralien, wie

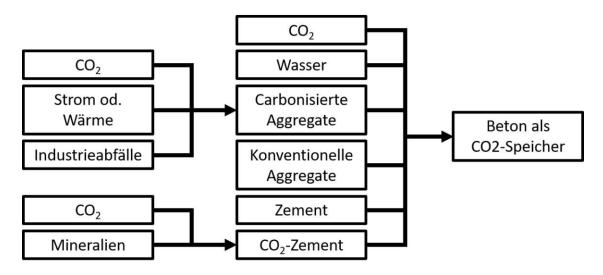


Abbildung 3.3: Möglichkeiten zur Speicherung von CO₂ in Beton adaptiert von IEA [18]

Calcium oder Magnesium, basieren: [18, 19]

- 1. Beimischung während der Zementherstellung
- 2. Externe Carbonate als Füllstoff
- 3. Unterstützung beim Aushärten

Abbildung 3.3 zeigt eine Zusammenfassung der Verwendungsmöglichkeiten. Liegen passende Verhältnisse vor, wird keine externe Energie benötigt, um die Carbonate herzustellen. [18, 19]

Wird CO₂ bereits bei der Herstellung von Zement eingesetzt, wird durch die Bildung von Carbonaten bei der späteren Mischung des Betons insgesamt weniger Zement benötigt. Ein weiterer Vorteil ist, dass auch unreines CO₂, etwa aus Abgasen anderer Prozesse, dazu herangezogen werden kann. Die Untersuchungen zu dieser Art der Nutzung befinden sich derzeit im Anfangsstadium und müssen sich im großen Maßstab erst beweisen. [18]

In Form von festen Aggregaten können Carbonate im Beton als Ersatz für Kies dienen. Zu Herstellung dieser eignen sich Abfälle aus anderen Industriezweigen wie etwa der Stahl- oder Aluminiumindustrie. Schlacke aus der Stahlproduktion, Rotschlamm, Zementofenstaub und Flugasche können carbonisiert werden und als Füllstoffe verwendet werden. [18, 19]

Rahmouni et al. [21] haben untersucht, wie sich carbonisierte Aggregate auf die Eigenschaften des Betons auswirken. Bei steigendem Anteil von Carbonaten (anderer Anteil: konventionelle Füllstoffe) zeigte sich eine sinkende Dichte und eine sinkende thermische Leitfähigkeit, jedoch auch eine sinkende Druck- und Biegefestigkeit (Abbildung 3.4). Dies kann auf die hohe Porosität der Aggregate zurückgeführt werden. Die Autoren kommen zum Schluss, dass der Einsatz von hohen Anteilen an

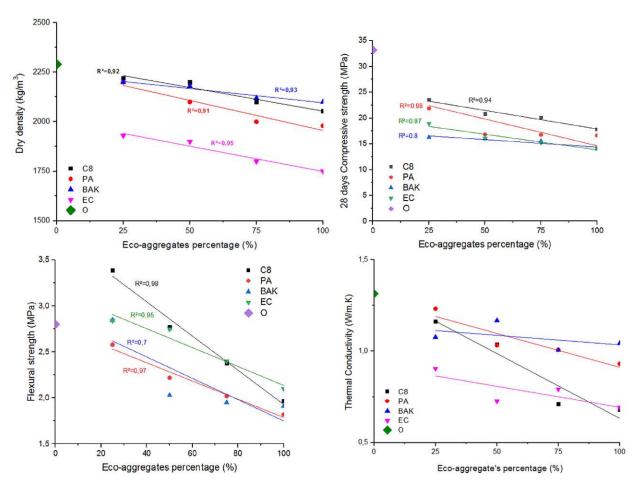


Abbildung 3.4: Veränderungen der Dichte, Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Anteil von Carbonaten laut Rahmouni et al. |21|

Carbonaten, beispielsweise für Hohlblocksteine, sinnvoll ist.

Um mithilfe von CO₂ den Beton aushärten zu lassen, gibt es unter anderem die Option den Beton in einer CO₂ Umgebung zu halten oder das CO₂ direkt in den Beton einzublasen. Zweiteres ist im Allgemeinen vorteilhafter, da die Diffusionsprozesse von CO₂ in Beton sehr langsam ablaufen. CO₂ ersetzt bei der Aushärtung zum Teil Wasser. Dies führt zu einem geringeren Wasserverbrauch, kürzeren Aushärtezeiten und steigert auch die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes, wie etwa die Festigkeit. [18, 22, 23]

Beton kann CO₂ lange speichern, jedoch werden bei der Herstellung große Mengen an CO₂ Emissionen, unter anderem durch die Kalzinierung von Kalkstein, frei. Für einen nachhaltigen Ansatz ist es deshalb unentbehrlich, geeignete CC bei der Zementherstellung zu implementieren. [18]

Chemikalien 3.4

3.4.1Grund- und Feinchemikalien

Der vorhandene Kohlenstoff macht CO₂ zu einem hervorragenden Ausgangsstoff für verschiedenste Chemikalien. Durch eine chemische Umwandlung kann eine Vielzahl an Zwischen- und Endprodukten hergestellt werden. Zwischenprodukte sind beispielsweise Ethylen oder Propylen, wobei derzeit die Produktion von Methanol und Methan technisch am weitesten entwickelten ist. [18]

Bei der Umwandlung von CO₂ ist ein essentieller Gesichtspunkt jener der benötigten Energie. Diese unterscheidet sich signifikant je nach herzustellender Chemikalie. Während die Produktion von Stoffen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, sehr energieaufwändig ist, benötigt die Herstellung von Chemikalien mit hohen Anteilen an Sauerstoff oder Carbonaten (CO_3^{2-}) sehr viel weniger Energie. Natriumcarbonat und Natron sind Beispiele für solche Carbonate. [18]

Während theoretisch nahezu endlos viele Möglichkeiten bestehen, CO₂ umzuwandeln, machen nur manche davon technisch und wirtschaftlich Sinn. Otto et al. [24] haben in einer Studie 23 Grund- und 100 Feinchemikalien auf ihre Herstellbarkeit aus CO₂ untersucht. Grundchemikalien sind dabei Stoffe, welche jährlich in Mengen über 10 000 Tonnen hergestellt werden.

Bei den Grundchemikalien sehen die Autoren Ameisensäure (CH₂O₂), Oxalsäure $(C_2H_2O_4)$, Formaldehyd (CH_2O) , Methanol (CH_3OH) , DME (C_2H_6O) und Harnstoff (NH₂CONH₂) als jene mit dem höchsten Potential an. Da bei fünf dieser Stoffe nur Wasserstoff zusätzlich benötigt wird, kann hier von zukünftig großen Produktionsund verbrauchten CO₂-Volumen ausgegangen werden.

Auch Feinchemikalien wie etwa Methylcarbamat $(C_2H_5NO_2)$ oder Urethan $(C_3H_7NO_2)$ können sinnvolle Optionen zur Nutzung von CO₂ darstellen. Da die Produktionsmengen dieser Stoffe jedoch weit unter denen der Grundchemikalien liegen, sind auch die Kapazitäten zur Einlagerung von CO₂ begrenzt.

Eine weitere Möglichkeit das CO₂ zu nutzen, ist es Polymere herzustellen. Dabei kann dieses Teile von fossilen Bestandteilen der Kunststoffe ersetzen. Die Herstellung von Polycarbonaten ist derzeit die am weitesten gereifte Technologie. Polycarbonate können bis zu 50 wt-% aus CO₂ bestehen und der benötigte Energiebedarf ihrer Erzeugung ist gering. [18]

Die Folgestufe von Polycarbonaten ist die Verwendung in Polyurethanen. Meist eingesetzt als Schaumstoff (Abbildung 3.5) sind auch Anwendungen als Beschichtungen, Klebstoffe und Elastomere denkbar. [18, 25]

CO₂ ist neben Biomasse einer der wenigen Grundbausteine für kohlenstoffhaltige Chemikalien. Durch eine geringere Umweltbelastung als bei der Verwendung von

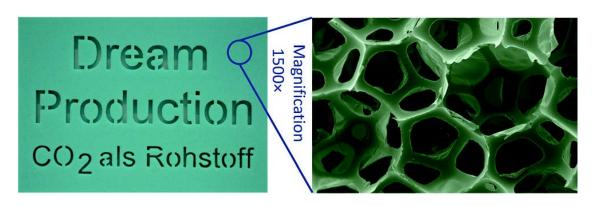


Abbildung 3.5: Foto und Vergrößerung von Polyurethan-Schaumstoff aus CO₂ [25]

fossile Alternativen können chemische Stoffe nachhaltig produziert werden. Beispielsweise können bei der Herstellung von einer Tonne Methanol Treibhausgase im Bereich von 500 bis 1000 kg CO₂-eq eingespart werden. Dies entspricht einer Verringerung von 74 bis 93% im Vergleich zur herkömmlichen Produktion. [18]

Chemikalien aus CO₂ können als nachhaltige Alternative zu jenen aus fossilen Kohlenstoffträgern dienen. Gebremst werden dabei manche Verfahren hauptsächlich durch die höheren Kosten. Laut Alberici et al. [26] ist ein weiterer Grund für die Zögerlichkeit, dass manche Eigenschaften der Chemikalien möglicherweise anders sein könnten, als bei herkömmlicher Erzeugung. Durch die Novität vieler dieser Stoffe, muss dies erst widerlegt werden.

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Chemikalien, kann die Speicherdauer von CO₂ zwischen kurz- und langfristig stark variieren und ist für jeden Stoff einzeln zu bewerten. [19]

3.4.2Harnstoff

Die Harnstoffproduktion ist aktuell der größte Abnehmer von CO₂. Durch den von Bosch und Meiser in 1922 entwickelten Prozess wird aus Ammoniak und CO₂ über einen Zwischenschritt Harnstoff (NH₂CONH₂) und Wasser: [27, 28]

$$2 NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4$$

$$\Delta H = -117 \text{ kJ/mol}$$
(3.1)

$$NH_2COONH_4 \Longrightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$$

 $\Delta H = +15, 5 \text{ kJ/mol}$
(3.2)

Gleichung 3.1 beschreibt die schnelle und exotherme Reaktion zu Ammoniumcarbamat. Aus diesem wird laut Gleichung 3.2 in einer langsamen und endothermen Reaktion ein Harnstoff-Wasser-Gemisch. Insgesamt ist die gesamte Reaktion exotherm und läuft bei Temperaturen von 150-250°C und bei Drücken von 5-25 MPa



ab. Durch Variation der Temperatur, des Drucks und des Mischungsverhältnisses der Ausgangsstoffe ergeben sich verschiedenste Prozessführungen mit unterschiedlichen Umwandlungsraten. [27, 29]

Abbildung 3.6 zeigt einen typischen Ablauf für die Harnstofferzeugung. Ammoniak und CO₂ reagieren miteinander und werden in einem Destillator gebracht. Dort wird Wasserdampf eingebracht und das Gemisch teilweise wieder in den Synthese-Reaktor zurück gepumpt. In einem Tropfenabscheider wird in Wasser gelöster Harnstoff abgeschieden. In einem weiteren Prozessschritt wird mithilfe von Vakuum der Harnstoff konzentriert und geschmolzen. Dieser wird wiederum in einem Sprühkondensationsturm eingebracht und als Feststoff abgeführt. [28]

Mit einem Stickstoffgehalt von etwa 47% gilt Harnstoff als weltweit wichtigster und meist genutzter Stickstoffdünger. [30] Erst durch die Entwicklung dieses Düngers war es möglich die steigende Weltpopulation zu ernähren, da die meisten Böden zu arm an Stickstoff sind. Wird der Harnstoff als Dünger ausgebracht, mineralisiert der Stickstoff mithilfe von Organismen im Boden zu NH₄⁺. Dieses wird wiederum durch Bakterien im Erdreich zu NO_3 umgewandelt. Beide Stoffe sind wichtiger Bestandteil des Pflanzenwachstums, wobei je nach Pflanzenart unterschiedliche Mischungsverhältnisse benötigt werden. [31]

Da die Gleichungen 3.1 und 3.2 grundsätzlich reversibel sind, kommt es bei der Düngerausbringung auch zu einer Emission von Ammoniak und CO₂ in die Atmosphäre und den Boden. [28, 31] Laut Statistik Austria [32] war Ammoniak aus der Landwirtschaft eines der wenigen Luftschadstoffe, deren Ausstoß von 1995 bis 2018 in Osterreich zugenommen hat. Weiters wird durch die Düngung Distickstoffmonoxid (N₂O, Lachgas) frei, welches im Bezug auf den Treibhauseffekt etwa 300 mal potenter wirkt als CO_2 . [31]

Für die Produktion von einer Tonne Harnstoff werden etwa 735 bis 750 kg CO_2 benötigt. Bei der aktuellen Produktionsweise werden laut Rafiee et al. [28] für eine Tonne genutztes CO_2 etwa 2,27 Tonnen CO_2 -eq emittiert.

Diese Aspekte zeigen die Schwierigkeit einer nachhaltigen Sequestrierung von CO₂ in Harnstoff.

Neben dem Hauptnutzen als Stickstoffdünger ist Harnstoff auch in zahlreichen anderen Gebieten ein essentieller Grundbaustein. Unter anderem findet er in folgenden Spaten Anwendung: Fermentierungs- und Brauindustrie, Treibstoffherstellung, Ausgangsmaterial für pharmazeutische Erzeugnisse, Bestandteil von Druckertinte, Ausgangsstoff für Harnstoff-Formaldehydharze (Spannplatten, Lackharze,...), Feuchtigkeitsspender in Hautcremen und auch als Enteiser für Flugzeuglandebahnen. [27, 30

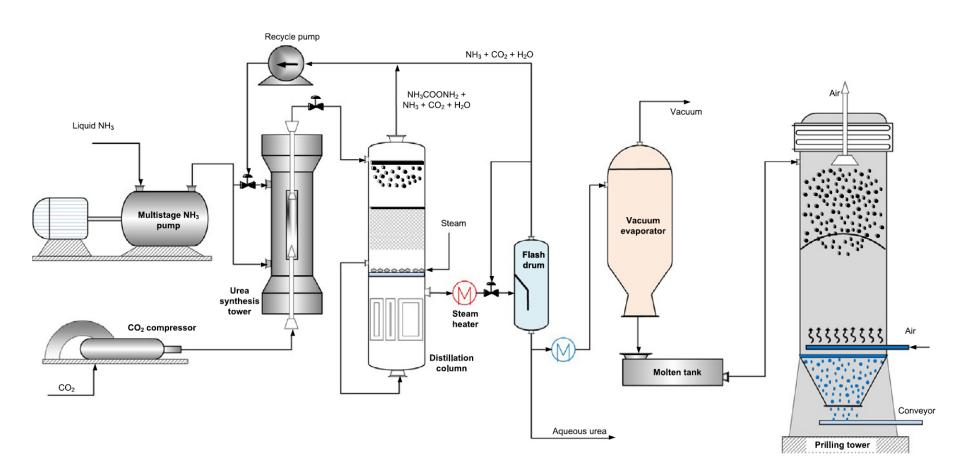


Abbildung 3.6: Typischer Herstellungsprozess für Harnstoff [28]

3.4.3 Seifen

Auch alltäglich genutzte Seifen können zur Einlagerung von CO₂, in Form von Carbonaten, dienen.

Industriell wird Seife durch die Verseifung von minderwertigen Fetten hergestellt. Diese werden mit Natron- oder Kalilauge vermischt und über mehrere Stunden erwärmt, wobei ein dickflüssiger "Seifenschleim" entsteht. Abbildung 3.7 zeigt den Prozess, bei dem sich neben Glycerin (C₃H₈O₃) der sogenannte "Seifenkern" bildet. Nach der Beimengung von Zusatzstoffen (Farb- und Duftstoffe,...) und der Trocknung wird dieser zu den fertigen Seifen gepresst. Bei neueren Verfahren werden die Ausgangsstoffe bei höheren Temperaturen und Drücken verarbeitet, was eine spätere Abscheidung leichter macht. [33]

Abbildung 3.7: Verseifung von Fetten [33]

CO₂ kann in Form von Kaliumcarbonaten der Seife beigemengt werden. Die kanadische Firma CleanO2 Carbon Capture Technologies [34] stellt in einem patentierten Verfahren [35] aus Kalium Hydroxid (KOH) und CO₂ Kaliumcarbonat(K₂CO₃) her (Gleichung 3.3). Das CO₂ stammt aus Abgasen von Heizelementen und die Reaktion verläuft exotherm.

$$2 \text{ KOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \tag{3.3}$$

Die Beimengung von Kaliumcarbonat in die Seife bringt laut CleanO2 Carbon Capture Technologies [34] Vorteile für die Performance der Seifen, wie etwa die Erzeugung von "seidig-glattem Schaum". Das CO₂ soll auch bei Benutzung der Seife dauerhaft gespeichert bleiben.

Laut einem Patent von Unilever [36] kann Kaliumcarbonat in Waschmitteln die Dispensationsdauer der gesamten Zusammensetzung signifikant erhöhen.



Biologische Nutzung 3.5

3.5.1Algen

Pflanzen können durch Photosynthese (Gleichung 3.4) CO₂ aufnehmen und in Glu- $\cos (C_6H_{12}O_6)$ und Sauerstoff umwandeln. Für die Nutzung von CO_2 sind dabei Algen sehr attraktiv. Im Vergleich mit Landpflanzen können sie das 10- bis 50-fache an CO_2 aufnehmen und ihre Masse in 4 bis 6 Stunden verdoppeln. [37, 38]

$$6 H2O + 6 CO2 + Licht \longrightarrow C6H12O6 + 6 O2$$
(3.4)

Klassischerweise teilt man Algen in die zwei Gruppen der Mikro- und der Makroalgen ein. Mikroalgen sind einzellige Organismen, welche durch ihre gut ausgeprägten Adaptionsfähigkeiten in allen Biomen der Erde vorkommen. Makroalgen ("Seegras") sind mehrzellige Pflanzen, welche nochmals unterteilt werden in rote, braune und grüne Makroalgen. [37]

Die Kultivierung von Algen kann auf zwei Arten erfolgen: in offenen und in geschlossenen Systemen.

Bei offenen Systemen handelt es sich um seichte Teiche mit Umwälzmechanismen. Diese werden für eine gleichmäßige Lichtverteilung und eine Verhinderung von Ablagerungen benötigt. Der Einsatz solcher Kultivierungsteiche ist in Form von "Rund"und "Rennbahn"-Teichen (Abbildung 3.8a) weltweit verbreitet. Offenen Systeme können bis etwa 22 g/m² pro Tag an Trockengewicht zunehmen. Nachteilig ist, dass zugeführtes CO₂ in die Atmosphäre gelangen kann.

Geschlossenen Systeme sind Photobioreaktoren (Abbildung 3.8b) mit flachen Paneelen oder horizontalen beziehungsweise vertikalen Rohren. Täglich können über 0,8 bis 1,3 g/L Biomasse generiert werden. In geschlossenen Systemen ist es leichter, ideale Bedingungen für das Algenwachstum aufrecht zu erhalten. [38]

Diese Bedingungen sind auch einer der herausforderndsten Teile der Algenproduktion: Es werden große Mengen an Wasser und Nährstoffen gebraucht. [41] Die wichtigsten Nährstoffe für das Wachstum sind Stickstoff und Phosphor, welche den Photobioreaktoren gemeinsam mit CO₂ zugeführt werden müssen. Bei optimalen Bedingungen können Algen bis zu 80-99% des zugeführten CO_2 aufnehmen. Dabei ist darauf zu achten, die CO₂ Konzentration auf einem passenden Level zu halten. Sowohl zu hohe als auch zu niedrige Werte können die Wachstumsrate hemmen. Im Allgemeinen sind Konzentrationen von etwa 10 vol\% üblich. [38]

Nach der Wachstumsdauer von wenigen Tagen bis mehreren Wochen werden die Algen zunächst geerntet und danach getrocknet. Für die Ernte der Algen stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, wie etwa chemische Gerinnung, gravimetrische Sedimentation oder Zentrifugieren. Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht an





(a) Rennbahn-Teich [39]

(b) Photobioreaktor [40]

Abbildung 3.8: Offene und geschlossene Systeme zur Algenkultivierung [38]

möglichen Verfahren und deren Vor- und Nachteile. [38]

Nach der Abscheidung der Algen können diese je nach Spezies in zahlreiche Produkte weiterverarbeitet werden. Manche Arten können einen Ölgehalt von bis zu 80% aufweisen, was sie ideal für die Herstellung von Treibstoffen und Kunststoffen macht. [19, 26, 38, 41] Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind die Abwasseraufbereitung, die Herstellung von Pharmazeutika, Kosmetika und anderen Chemikalien. [26]

Eine weitere Anwendung der Algen stellt der Lebensmittelsektor dar, da Algen ein breit aufgestelltes Nährstoffspektrum bieten. Makroalgen haben einen hohen Anteil an Ballaststoffen, Vitaminen und Mineralien, während Mikroalgen reich an Proteinen und bioaktiven Substanzen sind. Bioaktive Substanzen sind Inhaltsstoffe, welche für den menschlichen Organismus gesundheitsfördernd sind. So sind in Algen Stoffe enthalten, welche unter anderem antioxidantisch, anti-diabetisch und entzündungshemmend wirken. [37]

Das Aminosäurenprofil von gewissen Algenspezies, beispielsweise jene der Gattung Chlorella, sind sehr ausgewogen. Für die menschliche Ernährung existieren neun essentielle Aminosäuren (engl.: Essential Amino Acids (EAA)). Diese müssen über die Nahrung aufgenommen werden, da sie der Körper nicht selbst herstellen kann. Abbildung 3.9 zeigt den Gehalt an EAA von Algen im Vergleich zu pflanzlichen Proteinquellen und Tierfleisch. Mikro- und Makroalgen sind im Vergleich zu Soja und Kichererbsen reichhaltiger an Protein und etwa auf einer Stufe mit Puten- und Rindfleisch. Algen übertreffen die Empfehlung der WHO für die Zufuhr von EAA. |37|



Ernteverfahren	Vorteile	Nachteile
Chemische	-Einfach und schnell	-Chemische Flockungsmittel
Gerinnung und	-Kein Energiebedarf	können teuer und giftig für
Ausflockung		Mikroalgen sein
		-Recycling des Wachstummediums
		ist begrenzt
Auto- und Bio-	-Günstig	-Veränderung der Zellzusammen-
ausflockung	-Ermöglicht Recycling des	setzung
	Wachstummediums	-Mikrobiologische Kontamination
	-Ungiftig für Mikroalgen	möglich
Gravimetrische	-Einfach und günstig	-Zeitintensiv
Sedimentation		-Beeinträchtigung der Algen
		-Geringe Algenkonzentration in
		der abgeschiedenen Masse
Aufschwimmen	-Geeignet für großen	-Normalerweise chemische
	Maßstab	Flockungsmittel benötigt
	-Günstig	-Nicht geeignet für Meeresalgen
	-Geringer Platzbedarf	
	-Kurze Zeitdauer	
Elektrische	-Geeignet für große Anzahl	-Wenig verbreitet
Prozesse	von Algenspezies	-Hohe Energie- und Equipment-
	-Keine chemischen	kosten
	Flockungsmittel notwendig	
Filtration	-Hohe Effizienz der	-Verschmutzung/Verstopfung
	Wiederaufbereitung	erhöhen Betriebskosten
	-Geeignet für mechanisch	-Regelmäßige Reinigung der
	sensitive Spezies	Membranen
		-Wartung der Membranen und das
		Pumpen sind Kostentreiber
Zentrifugierung	-Schnell	-Teuer
	-Hohe Effizienz der	-Hoher Energiebedarf
	Wiederaufbereitung	-Geeignet nur für hochwertige
	-geeignet für fast alle	Produkte
	Algenspezies	-Mögliche Beschädigung der Zelle
		durch hohe Scherkräfte

Tabelle 3.2: Vor- und Nachteile verschiedener Ernteverfahren für Algen nach Alami et al. [38]

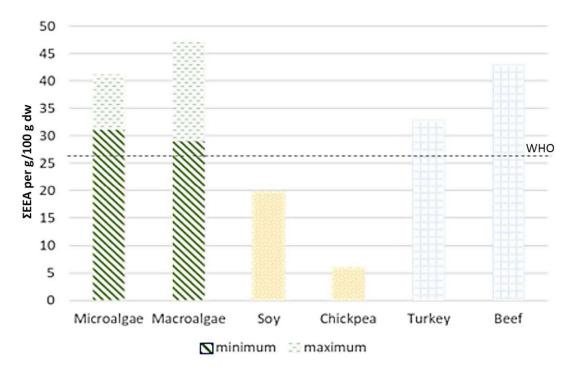


Abbildung 3.9: Gehalt an essentiellen Aminosäuren von Algen im Vergleich mit anderen Proteinquellen [37]

Trotz der guten Nährstoffeigenschaften von Algen, sind sie für Menschen teilweise schwer verdaulich. Um sie dennoch zur Lebensmittelherstellung verwenden zu können, gibt es Methoden die Zellmembran der Algen aufzureißen. Dadurch werden die Inhaltsstoffe leichter verdaulich. Verfahren dafür sind unter anderem die Nutzung von Kugelmühlen, Mikrowellen oder osmotischer Schocks. [37]

Algen werden bereits in vielen verschiedenen Nahrungsmitteln verwendet. Sie werden entweder aufgrund ihrer Nährstoffe oder anderer Eigenschaften verwendet. Beispielsweise kann gewonnenes Agar-Agar als Geliermittel dienen. Getränke, Kekse, Riegel, Pasta, Schokolade und Fleischersatz sind Produkte, in denen Algen bereits verwendet werden. [37, 42]



3.5.2Archaeen

Archaeen gelten neben Eukaryoten (Tiere, Pflanzen, Pilze,...) und Bakterien als die dritte Domäne biologischen Lebens. Es handelt sich dabei um einzellige Mikroorganismen, welche häufig in extremen Lebensräumen (z.B. heiße Thermalquellen oder vulkanische Schwefelquellen) vorkommen. Sie sind sehr adaptiv und bewohnen für andere Lebewesen feindliche Habitate, indem ihnen beispielsweise Erdöl als Nahrung dient. [43-45]

Das 2021 gegründete Start-up Arkeon Biotechnologies [46] nutzt eine spezielle Archaea Spezies, um aus CO₂ Lebensmittel herzustellen. Diese Art von Archaeen verwendet CO₂ als Nahrungsmittel. In einem speziellen Fermentationsprozess, welcher ohne Zucker auskommt, erzeugen die Archaeen 20 proteinogene Aminosäuren (darunter die 9 EAA), welche für den menschlichen Organismus wichtig sind. Der Fermentationsprozess soll 20 mal effizienter als die Photosynthese und 200 mal effizienter als die Fleischproduktion sein. [46, 47]

Der Prozess läuft in einem Bioreaktor ab, welcher mit einer Salzlösung gefüllt ist. Als Energiequelle dient Wasserstoff. Im Gegensatz zu anderen Verfahren liegen die Aminosäuren nicht in Form von Biomasse vor, sondern werden von den Mikroorganismen ausgeschieden. Diese werden in einem einstufigen Filtrationsschritt vom Salz abgetrennt und danach getrocknet. Die entstehenden, pulverförmigen Aminosäuren können danach weiterverarbeitet werden. [47]

Die Aminosäuren können wie andere Protein Nahrungsergänzungsmittel, aber auch als Getränk oder Babynahrung verwendet werden. Durch einen speziellen Prozess können aus den Aminosäuren Ketten gebildet werden (sogenannte Peptide), welche für verschiedene Eigenschaften der Lebensmittel verantwortlich sind. Beispiel dafür sind etwa ein Umami Geschmack oder eine gelatierende Wirkung. Damit können auch Fleischersatzprodukte hergestellt werden. [47]

Innerhalb eines Jahres soll es möglich sein in 1000 L Reaktionsvolumen 430 kg pulverförmige Aminosäuren herzustellen. Dabei wird in einem Kilogramm Aminosäuren der Kohlenstoff aus etwa 1,5 kg CO₂ gespeichert. Arkeon Biotechnologies gibt an, dass im Vergleich zur regulären Landwirtschaft nur 1% der Landfläche und 0,01% des Wasserverbrauchs benötigt werden. [46, 47]

3.5.3Lebensmittel

In der Lebensmittelindustrie wird CO₂ als wichtiger Rohstoff eingesetzt. Am bekanntesten ist hierbei die Herstellung von Kohlensäure in Getränken. CO₂ wird unter Druck in das Getränk eingebracht. Bei diesem sogenannten "Imprägnieren" reagiert das CO₂ teilweise mit dem Wasser zu Kohlensäure, welche im Getränk verbleibt. Bei alkoholischen Getränken, wie etwa Bier, entsteht die Kohlensäure durch den Gärungsprozess und es entsteht zusätzliches CO₂. [48, 49]

Hierbei spielt die Reinheit des Gases eine essentielle Rolle. Generell gilt, laut EU Verordnung Nr. 852/2004 [50], dass der Lebensmittelunternehmer die Unbedenklichkeit der Produkte in allen Stufen der Lebensmittelkette sicherstellen muss. Für CO₂ (E 290) greift dabei weiters die EU Verordnung Nr. 231/2012 [51], welche Spezifikationen für Lebensmittelzusatzstoffe enthält.

Unter anderem ist ein CO₂ Gehalt von 99 vol.-\%, eine maximale Kohlenmonoxidverunreinigung von 10 μL per L und ein Ölgehalt von maximal 5 mg/kg vorgeschrieben. Für genauere Details zur Reinheit siehe EU Verordnung Nr. 231/2012 [51]. Im Allgemeinen haben technische Gase Reinheiten, welche über den geforderten Werten liegen. [52]

Neben dem Einsatz zur Kohlensäureerzeugung dient CO₂ aufgrund seiner inerten Eigenschaften als Schutzgas bei Lebensmittelverpackungen. Es beugt Bakterien und Schimmelpilzen vor und hemmt weiters die Oxidation. Im Normalfall bringt ein höherer CO₂ Gehalt auch eine längere Haltbarkeit mit sich, wobei manche Nahrungsmittel bei zu hohen Konzentrationen schneller sauer werden.

Weitere für die Schutzatmosphäre geeignete Gase sind Sauerstoff und Stickstoff. Sauerstoff fördert die Oxidation, welche grundsätzlich die Haltbarkeit heruntersetzt und Speisen schneller ranzig werden lässt. Bei Fleisch, kann dies jedoch beispielsweise dazu führen, dass das Produkt länger appetitlich aussieht.

Stickstoff wird meist zur Luftverdrängung und als Stützgas verwendet. Im Gegensatz zu CO₂ diffundiert er sehr langsam aus Kunststoffverpackungen, was einem Zusammenfallen der Packung vorbeugt. [53]

Tabelle 3.3 zeigt beispielhaft Zusammensetzungen von Schutzatmosphären. Während bei rohem Fleisch der O₂ Gehalt wegen der länger haltenden Farbe hoch ist, wird er bei fetthaltigen Lebensmittel niedrig gehalten, um ein Ranzigwerden zu verhindern. Harter Käse verträgt höhere CO₂ Anteile, die einer vorzeitigen Schimmelbildung entgegenwirken. Weicher Käse und andere Milcherzeugnisse benötigen geringere CO_2 Anteile, da sie bei höheren Konzentrationen schneller sauer werden. Durch die Stützwirkung und die Verdrängung von Sauerstoff, wird bei Snacks und Kaffee Stickstoff eingesetzt. [53]

Die Speicherdauer des CO₂ ist im Bereich der Lebensmittel gering. Bei kohlensäure-

Produkt	O_2	CO_2	N_2
Fleisch, roh, rot	70	23-30	0-10
Geflügel, roh, mit Haut	0	30	70
Geflügel, roh ohne Haut	70	20-30	0-10
Fisch, roh, fettarm	20-30	40-60	20-40
Fisch, roh, fettreich	0	30-60	40-70
Käse, hart	0	30-100	0-70
Käse, weich	0	10-40	60-90
Joghurt	0	0-30	70-100
Kuchen, Gebäck	0	50	50
Obst/ Gemüse, frisch	3-10	3-10	80-90
Snacks/Chips/Erdnüsse	0	0	100
Wein, weiß/Rosé	0	20	80
Kaffee	0	0	100

Tabelle 3.3: Beispielhafte Zusammensetzungen von Schutzatmosphären für Lebensmittel in Prozent nach WITT-Gasetechnik [53]

haltigen Getränken und der Verwendung als Schutzatmosphäre entweicht es teils sofort beim Öffnen des Behältnisses.

Wird ein Nahrungsmittel verzehrt, wird der darin enthaltene Kohlenstoff im Körper zu CO₂ verstoffwechselt. Durch das Atmen gelangt dieses ebenfalls in die Atmosphäre. [54]

Weitere Nutzungsmöglichkeiten 3.6

Neben den bereits ausgeführten Arten der CO₂ Nutzung, gibt es zahlreiche Weitere. In diesem Abschnitt sollen einige dieser Möglichkeiten kurz beschrieben werden.

- Kühlt man CO₂ bei Normaldruck unter etwa -78°C so resublimiert es zu Trockeneis. Dieses feste CO₂ wird aufgrund seiner geringen Temperatur zum Kühlen von Speisen und Getränken, beispielsweise für Caterings, genutzt. In der Bühnentechnik kommt Trockeneis in Nebelmaschinen zum Einsatz. Als rückstandslose Alternative zum Sandstrahlen können beim Trockeneisstrahlen Oberflächen gereinigt und Werkstücke entgratet werden. [55]
- Medizinische Anwendungen sind weit verbreitet. Trockeneis wird zur Vereisung von Warzen und Muttermalen verwendet. Auch Sensibilitätstests beim Zahnarzt und Transporte von Transplantationsorganen werden mithilfe von Trockeneis durchgeführt. [55, 56]

Weiters wird in der Medizin gasförmiges CO_2 als Stützgas bei minimal invasi-

ven Eingriffen verwendet. Während oder nach Narkosen kann dem Sauerstoff zur Stimulierung der Atmung CO₂ hinzugefügt werden. [56, 57]

- Beim Schweißen von metallischen Werkstoffen wird CO₂ als aktives Schutzgas eingesetzt. Durch die Hitze in der Nähe des Lichtbogens, zersetzt es sich zu Kohlenmonoxid und Sauerstoff, was mit einer vorteilhaften Volumenszunahmne einhergeht und die Schmelze besser schützt. Weiters hat es eine aufkohlende Wirkung, reduziert die Anzahl der Poren und bildet mehr Schlacke. [58]
- Als chemische Reinigung werden Waschvorgänge bezeichnet, welche ohne Wasser durchgeführt werden. Die heute eingesetzten Chemikalien sind im Bezug auf ihre Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit meist jedoch sehr bedenklich. CO₂ kann dabei als Alternative dienen. Bei Drücken von etwa 700 psi (≈48 bar) wird das flüssige oder superkritische CO₂ mit Waschmitteln vermengt, um Stoffe zu waschen. Durch die hohen Drücke sind die benötigten Maschinen teurer als herkömmliches Equipment. Neben der besseren Umweltverträglichkeit soll der Einsatz von CO₂, wegen der fehlenden Erhitzung, schonender für die Kleidung sein. Weiters soll das Ausbleichen der Textilfarben verringert werden. [59, 60]
- Wird CO₂ als Kühlmittel verwendet ist es als R-744 bekannt. Im gasförmigen Zustand besitzt CO₂ eine hohe thermische Leitfähigkeit und eine relativ hohe Dichte, was kleine Kühlaggregate zulässt. Da es nicht brennbar und nicht toxisch ist, stellt es eine gute Alternative zu anderen Kühlmitteln dar, wobei es nicht direkt in bestehenden Systemen genutzt werden kann. Es werden hohe Drücke benötigt, was die Ausführungen von Kühleinheiten dementsprechend aufwendiger macht. [61]
- Aufgrund seiner luftverdrängenden Eigenschaften wird CO₂ in Feuerlöschern eingesetzt. Durch die höhere Dichte, sinkt es zu Boden und entzieht der Brandquelle den notwendigen Sauerstoff. Solche Feuerlöscher werden für Brände der Brandklasse B eingesetzt, was flüssigen oder flüssig werdenden Stoffen entspricht. Da es nicht elektrisch leitfähig und rückstandslos ist, wird CO₂ bei Feuer in EDV-Zentren und Großküchen eingesetzt. [62]

Darüber hinaus wird CO₂ auch zur Extraktion von Geschmacksstoffen, zur Entkoffeinierung und als Sprühdosen Gas verwendet. [57]

Experimenteller Aufbau **4.**

4.1 Beschreibung der Anlage

Für alle durchgeführten Experimente wurde eine DAC Versuchsanlage genutzt, welche sich an der Technischen Universität Wien im Technikum Labor befindet. Abbildung 4.1 zeigt die Anlage im Adsorptionsmodus.



Abbildung 4.1: DAC Versuchsanlage

Kernstück der Anlage ist das ausbaubare Festbett, welches mit Adsorbens gefüllt ist. Zusätzlich befinden sich im Inneren Wärmetauscherrohre und ein Temperatursensor, welche in Abbildung 4.2a zu sehen sind. Um ein Durchströmen von Luft zu

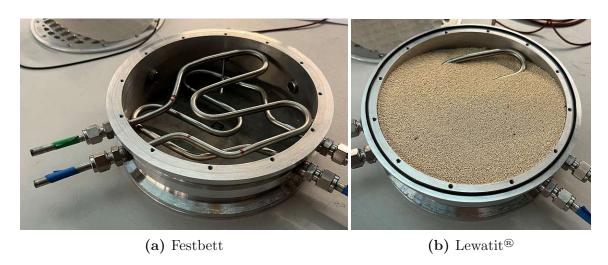


Abbildung 4.2: Festbett mit innenliegenden Wärmetauscherrohren und Temperatursensor, gefüllt mit Lewatit®

gewährleisten, gleichzeitig aber kein Adsorbens auszublasen, sind an beiden Stirnseiten des Festbettes feine Gitter angebracht. Das freie Volumen im Inneren beträgt 0.907 dm^3 .

Das Festbett ist mit etwa 500 g Lewatit® VP OC 1065 (Abbildung 4.2b) von der Firma LANXESS [14] locker ohne etwaiges Verdichten gefüllt. Vor der Befüllung wurde das Granulat bei Umgebungsbedingungen über einen langen Zeitraum gelagert. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass es teilweise mit CO₂ und H₂O beladen war, was beim Füllgewicht zu berücksichtigen ist. Weiters ist das Festbett nicht vollständig mit Adsorbens gefüllt, um eine mögliche Volumenszunahme während der Adsorption ausgleichen zu können.

Die funktionelle Gruppe des Adsorbens ist ein primäres Amin, welches auf einer vernetzten Polystyrol-Matrix aufgebracht ist. Es wird in Form von makroporösen, kugelförmigen Perlen geliefert. Über 90 vol% aller Perlen fallen in den Korngrößenbereich 0,3 bis 1,25 mm bei einer effektiven Korngröße von 0,52 mm. Laut Herstellerangaben eignet sich das Adsorbens besonders für die Adsorption von atmosphärischem CO₂. [14]

4.1.1 Adsorptionsaufbau

Für die Adsorption wird das Festbett zwischen die konusförmigen Rohre dicht eingespannt. Vor und nach dem Festbett werden die Feuchtigkeit, die Temperatur und der CO₂ Gehalt gemessen. Mithilfe eines Druckminderers und Rotametern werden die Volumensströme von Druckluft und bedarfsweise Stickstoff passend eingestellt. Teile davon werden durch einen beheizbaren Fluidisierungsluftbefeuchter (im Folgenden als "Bubbler" bezeichnet) geleitet und anschließend mit dem Ursprungsstrom wieder vermengt. Im Bubbler befindet sich deionisiertes Wasser, durch welches die Luft



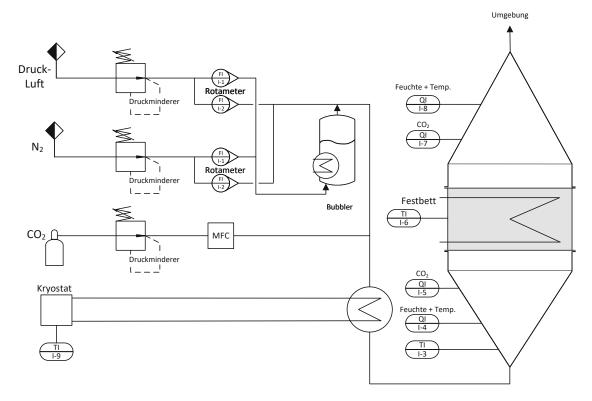


Abbildung 4.3: R&I Fließdiagramm des Adsorptionsaufbaues

strömt.

Da die Druckluft des Technikums etwa 400ppm CO₂ aufweist, kann bei Bedarf dem Luftstrom zusätzliches CO₂ beigemengt werden. Um geringe Volumenströme zu realisieren, wurde ein Mass Flow Controller (MFC) eingesetzt. Das Gasgemisch strömt durch einen Wärmetauscher, welcher mithilfe eines Kryostaten auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Nach dem Durchströmen des Festbettes wird das Gasgemisch der Umgebung zugeführt. Das Gasgemisch ist luftähnlich und daher unbedenklich. Abbildung 4.3 zeigt ein R&I Fließdiagramm des gesamten Adsorptionsaufbaues.

4.1.2Desorptionsaufbau

Während der Desorption befindet sich das beladene Festbett zwischen zwei beheizbaren Platten. Diese werden mithilfe eines Kryostaten aufgeheizt und sind mit den Wärmetauscherrohren im Inneren des Festbettes in Serie geschalten. Dieser Aufbau sitzt über einem Verdampfer (Abbildung 4.4a), welcher über eine Membranpumpe mit deionisiertem Wasser versorgt wird. An der Oberseite des Festbettaufbaus ist eine Leitung zur Vakuumpumpe (Abbildung 4.4b) angebracht. Diese scheidet aus dem Wasserdampf-CO₂ Gemisch flüssiges Wasser ab. Dieser Vorgang geschieht sowohl auf der Ansaug- als auch auf der Auslassseite. Das Wasser sammelt sich in den

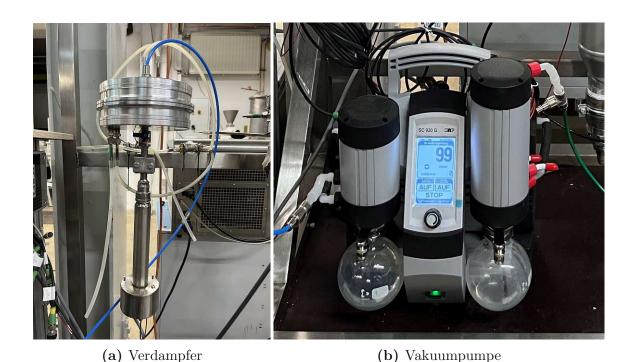


Abbildung 4.4: Wasserverdampfer und Vakuumpumpe

Glaskolben der Vakuumpumpe.

Durch das Spülen mit heißem Wasserdampf, dem Erhitzen des Festbettes und Anlegen eines Unterdrucks, tritt bei der Desorption eine Kombination aus allen drei Desorptionsarten (PSA, TSA, CSA) auf.

Zur Verdünnung des verbleibenden CO₂ Stroms wird Stickstoff beigemengt. Dies ist aufgrund der verwendeten Messtechnik erforderlich (siehe folgenden Abschnitt 4.1.3). Das Gasgemisch wird durch die konusförmigen Rohre geleitet. Dort werden ebenfalls Feuchtigkeit, Temperatur und der CO₂ Gehalt gemessen. Danach strömt das Gas in die Umgebung. Da dieses nur aus Stickstoff mit geringen Anteilen an CO₂ besteht, kann auch hier von einem geringen Gefahrenpotential ausgegangen werden. In Abbildung 4.5 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

4.1.3 Messtechnik

Sowohl zur Messung der Temperatur im Festbett, als auch der Temperatur der Zuluft nach dem Wärmetauscher werden Pt100 Sensoren mit einem Hülsendurchmesser von 3 mm verwendet. Diese wurden mithilfe des Kryostaten kalibriert. Der Messbereich der verwendeten Sensoren beträgt -30 bis +180°C. [63] Durch die geringe inerte Masse der Sensoren reagieren diese rasch auf Temperaturwechsel und sind zuverlässig.

Die Feuchtigkeitssensoren, welche in den konischen Rohren verbaut sind, messen



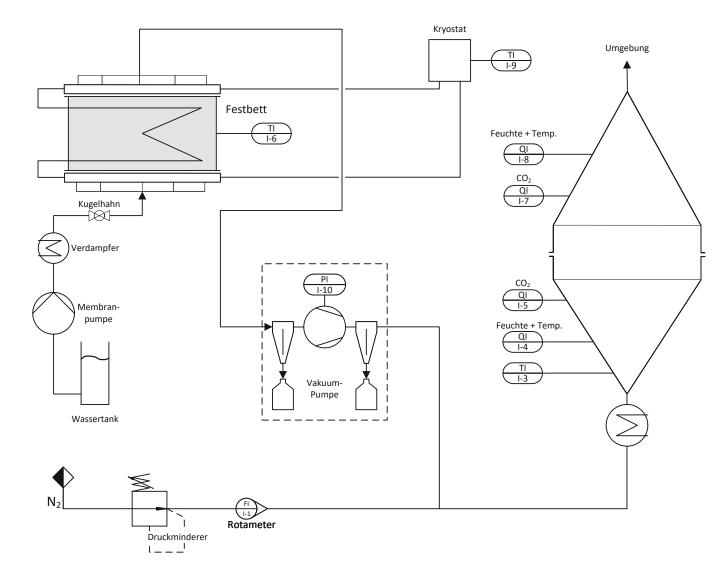


Abbildung 4.5: R&I Fließdiagramm des Desorptionsaufbaues

Gerät	Bezeichnung	Hersteller
Pt100 Temperatursensor	C-H100x3sil2m3L	Pohltechnik
Feuchtigkeitssensor	HMP7	Vaisala
CO2 Sonde	GMP252	Vaisala
Sensoranzeigebildschirm	Indigo520 Transmitter	Vaisala
Rotameter	6 bar 1,1-10 Nm^3/h	Krohne
Rotameter	6 bar $0.95-9 \text{ Nm}^3/\text{h}$	Krohne
Membranpumpe	DDE 6-10	Grundfos
Vakuumpumpe	SC 920G	KNF
Kryostat	A24B und SC100	ThermoFischer Scientific
Waage	5000 D-12000 G	Precisa
Gasuhr	Diaphragm Gasmeter	Zhejiang Sapphire Instrument
		Science Technology Co Ltd
Mass Flow Controller	Typ 8711	Bürkert

Tabelle 4.1: Verwendete Sensoren und Geräte

neben der relativen Feuchte auch die Temperatur. Laut Vertreiber errechnet sich daraus auch die absolute Feuchte. Durch die relativ hohe inerte Masse des Sensors und die Einbauart (flächiger Kontakt mit den konischen Edelstahlrohren, welche als große Kühlradiatoren wirken) änderte sich die Temperatur jedoch während eines Versuchs kaum und blieb nahezu bei Raumtemperatur. Der Messbereich für die relative Luftfeuchtigkeit beträgt 0 bis 100% und für die Temperatur -70 bis +180°C. [64]

Zur Messung der CO₂ Menge wurden Sensoren mit einem Messbereich von 0 bis 10000 ppm. [65] eingesetzt. Dieser ist bei der Adsorption für die Messungen vor und nach dem Festbett ausreichend. Da jedoch bei der Desorption ein nahezu reiner CO₂ Strom aus der Vakuumpumpe kommt, wird dieser mit einer definierten Menge Stickstoff vermengt und kann dann gemessen und zurückgerechnet werden. Um eine möglichst homogene Vermischung der Gase zu erhalten und um keinen Gegendruck in die Vakuumpumpe einzuleiten, wird der Stickstoff gerade durch ein T-Stück geleitet, während das CO₂ durch eine Verjüngung seitlich dazuströmt.

Tabelle 4.1 zeigt eine Auflistung der verwendeten Sensoren und der sonstigen verwendeten Geräte.

4.2Versuchsabläufe

4.2.1Adsorptionsversuche

Für die Adsortpionsversuche wurde zuerst das Festbett inklusive Sensorleitung abgewogen und das Gewicht notiert. Der Druckluftstrom wurde aufgeteilt und durch zwei Rotameter geleitet und die Volumensströme, feucht und trocken, eingestellt. Das Festbett wurde eingesetzt und die Aufzeichnung der Messgrößen gestartet.

Das Festbett wurde mindestens so lange durchströmt, bis das Adsorbens vollständig beladen war. Danach wurde das Festbett ausgebaut und erneut abgewogen. Aus den Verläufen der Feuchtigkeit, Temperatur und der CO₂ Konzentration vor und nach dem Festbett konnten die aufgenommenen Mengen an CO₂ und H₂O für den jeweiligen Versuch berechnet werden.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Desorptionsversuche wurden zur besseren Vergleichbarkeit stets folgende Parameter bei den vorhergehenden Adsorptionen verwendet:

 $3Nm^3/h$ • Volumenstrom trocken

 $3Nm^3/h$ • Volumenstrom feucht

ca.35%• relative Luftfeuchte

 $ca. 20^{\circ}C$ • Lufttemperatur

• CO₂ Konzentration ca. 400 ppm (Umgebungsluft)

Diese Werte stellen die ungefähren Größen da, welche anfänglich eingestellt beziehungsweise vorhanden waren. Während des Verlaufes eines Versuchs kam es vor, dass sich Größen wie etwa die CO₂ Konzentration der Zuluft unbeeinflussbar aufgrund äußerer Umstände veränderten (vgl. Abschnitt 6.1).

4.2.2Desorptionsversuche

Bei den Desorptionsversuchen wurde zuerst das Festbett abgewogen beziehungsweise das Gewicht nach der vorherigen Adsorption herangezogen. Der Verdampfer wurde eingeschaltet, die Membranpumpe auf die gewünschte Fördermenge eingestellt und der Kugelhahn zu den beheizten Platten geöffnet. Sobald Wasser aus der unteren Heizplatte austrat, wurde die Membranpumpe gestoppt und der Wasserbehälter abgewogen. Das Gewicht der leeren Kondensationskolben der Vakuumpumpe war bekannt.

Das Festbett wurde in den Desorptionsaufbau eingesetzt und festgespannt. Der Kugelhahn vor dem Festbett wurde geschlossen und die Dichtheit des Systems mithilfe

der Vakuumpumpe bei etwa 500 mbar_a Absolutdruck überprüft. Bei zufriedenstellender Dichtheit wurde die Vakuumpumpe entspannt und der Kugelhahn geöffnet.

Der Auslass der Vakuumpumpe wurde mit der Stickstoffleitung verbunden. Der Volumensstrom des Stickstoffs wurde mithilfe eines Rotameters auf 4 Nm³/h eingestellt. In rascher Abfolge wurden nun die Membranpumpe eingeschaltet, die Heizplatten und die Wärmetauscherrohre im Festbett mithilfe des Kryostaten beheizt und die Vakuumpumpe auf den gewünschten Unterdruck eingestellt. Ebenfalls wurde die Aufzeichnung gestartet.

Um den Versuch zu beenden wurden die Membranpumpe, der Kryostat und der Verdampfer ausgeschaltet. Der Kugelhahn wurde geschlossen und die Vakuumpumpe auf maximalen Unterdruck (2 mbar_a) gestellt. Dadurch kommt es zur Verdampfung von Wasser auf dem Adsorbens und es tritt ein Kühleffekt auf. Diese Art der Kühlung wurde solang fortgesetzt, bis sich im Festbett eine Temperatur von 55°C einstellte. Dies ist notwendig, da beim Ausbauen des Festbettes bei höheren Temperaturen ein Ammoniak-ähnlicher Geruch wahrgenommen werden konnte. Obwohl der Hersteller eine Betriebstemperatur bis 100°C angibt [14], deutet dies auf eine Schädigung des Adsorbens hin.

Ebenso wie das Festbett wurden auch der Wasserbehälter der Membranpumpe und die Kondensationskolben der Vakuumpumpe abgewogen. Aus den Massendifferenzen und den aufgezeichneten CO₂ Konzentrationswerten konnte auf die desorbierten Mengen Wasser und CO_2 zurückgerechnet werden.

Ziel der Versuche in dieser Arbeit war es, möglichst optimale Betriebsbedingungen der Versuchsanlage während der Desorption sowie Einflüsse der verschiedenen Parameter herauszufinden. Untersucht wurden der Absolutdruck der Vakuumpumpe, die eingebrachte Dampfmenge und die Art der Wärmeeinbringung.

Validierung der Messungen **5.**

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Versuche verifiziert und die Qualität dieser untersucht werden. Die Werte der CO₂ Mengen wurden stets nur aus den Aufzeichnungen der Konzentrationssensoren errechnent. Während dies bei der Adsorption auch für die Wasserbilanz gilt, konnte diese bei der Desorption durch das Abwiegen des Wasserbehälters vor der Membranpumpe und der Kondensationskolben der Vakuumpumpe erreicht werden. Durch das Gewicht des Festbettes vor und nach eines Experimentes kann zumindest eine reale Aussage über die Gewichtszubeziehungsweise -abnahme stattfinden.

Bei jedem Experiment wurde die gewogene Massendifferenz den errechneten Werten gegenübergestellt und eine nicht zugewiesene Masse bestimmt. Bei den Desorptionsversuchen waren diese nicht zugewiesenen Massen stets im Bereich von wenigen Gramm, was durch Ungenauigkeiten bei den Sensoren und den Messungen generell erklärbar ist.

Bei den Adsorptionsversuchen war die nicht zuordenbare Masse betragsmäßig groß und es konnte kein Zusammenhang zu anderen Messgrößen festgestellt werden (vgl. Abschnitt 6.1 und Abbildung 6.3). Ebenso zeigte sich eine Ungereimtheit zwischen der Aufnahme während einer Adsorption und der nächsten Desorption. Die aufgenommene Menge an CO₂ war häufig sehr viel höher als die im Anschluss desorbierte Menge. Exemplarisch kann eine Versuchsreihe genannt werden, bei der zuerst 42,28 g CO₂ aufgenommen, danach 23,37 g desorbiert und darauf erneut 46,43 g adsorbiert wurden. Die desorbierte Menge ist hierbei über die gesamte Desorptionsdauer betrachtet und nicht nur über 40 min. Diese Unstimmigkeit würde zu einer unplausiblen, stetigen Aufnahme von CO₂ über alle Versuche hinweisen.

Um bessere Aussagen über die ad- beziehungsweise desorbierten Mengen an CO₂ treffen zu können, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem der Auslass aus der Vakuumpumpe nicht durch den Sensoraufbau sondern in einen Gasprobenbeutel (engl.: Samplebag) geleitet wurde. Der entsprechende Aufbau ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Insgesamt wurden 2 Samplebags verwendet, deren Gewicht bekannt war. Die Desorptionsparameter wurden so gewählt, dass eine Vergleichbarkeit mit den Versuchen aus Abschnitt 6.2 gegeben ist:

 Desorptionsdruck $300 \, mbar_a$

• Wasserdampfmenge 75 g/h

 $90^{\circ}C$ • Kryostattemperatur

 Desorptionsdauer $> 60 \, min$

Die gefüllten Samplebags wurden zuerst gewogen und danach durch eine Gasuhr



Abbildung 5.1: Versuchsaufbau zur Füllung der Samplebags

(Abbildung 5.2) mithilfe der Vakuumpumpe geleert. Der Auslass der Vakuumpumpe war wiederum mit dem Sensoraufbau verbunden. Der Volumenstrom des Stickstoffes betrug 8 Nm³/h. Die Teilstriche der Gasuhr sind mit 0,2 l aufgetragen und es musste darauf geachtet werden, dass der Mindestvolumenstrom durch die Gasuhr (16 l/h) nicht unterschritten wurde. Die Fördermenge der Vakuumpumpe war stets darüber. Beim Umstecken der Probenbeutel wurde darauf geachtet möglichst wenig Umgebungsluft in das System zu bringen. Die gemessene Menge an Gas aus den Beuteln belief sich auf 16,5 l.

Für die Bestimmung der Menge an CO₂ in den Samplebags wurden 3 Varianten herangezogen:

- Bei der ersten Variante wurde angenommen, dass der gesamte Inhalt des Beutels mit reinem CO_2 gefüllt war. Bei einer CO_2 Dichte von 1,81 kg/m³ bei 25°C ergibt sich eine Masse von 29,9 g. Die Annahme von reinem CO₂ wird jedoch dadurch verfälscht, dass entsprechende Totvolumina in der Vakuumpumpe und die Leitungen vor dem Befüllen noch Umgebungsluft enthielten, welche ebenfalls in den Samplebag einströmte.
- Die zweite Variante bedient sich dem Gewicht der Probenbeutel vor und nach



Abbildung 5.2: Messung des Samplebaginhalts mithilfe einer Gasuhr

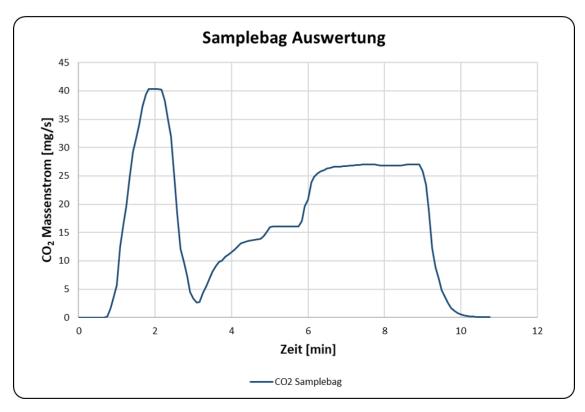


Abbildung 5.3: Aufzeichnung der CO₂ Konzentration während des Validierungsversuchs

dem Befüllen. Es ergab sich eine Gewichtsdifferenz von 5,8 g. Da das Abwiegen an der Umgebung stattfand und die Dichte von CO₂ und Luft nahe beieinander liegen, musste noch der Auftrieb der Beutel korrigiert werden. Dafür wurde das Volumen der Beutel vernachlässigt und nur jenes des Inhalts herangezogen. Die Luftdichte beträgt 1,18 kg/m³ bei 25°C. Es ergibt sich eine Gasmasse in den Samplebags von 25,3 g. Die Masse der Luft im Beutel wird dabei durch die Korrektur des Auftriebs herausgerechnet.

• Die dritte Variante stützt sich auf die Messungen des Sensoraufbaus wie bei den anderen Desorptionen. Die aufgenommene Kurve ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Pumpmenge wurde händisch über den Unterdruck der Vakuumpumpe eingestellt. Die CO₂ Konzentration erreicht bei 2 min kurz die Grenze des Messbereichs, jedoch ist davon auszugehen, dass die reale Kurve nicht weit darüber liegt. Eine Integration dieser liefert 10,7 g.

In der vorhergehenden Adsorption wurden laut Aufzeichnung 27,7 g CO₂ aufgenommen. Dies passt gut zu den ersten beiden Varianten der Validierung. Betrachtet man hingegen eine vergleichbare Desorption mit 17,2 g CO₂ scheinen diese Werte weniger plausibel, aber auch die dritte Variante liefert einen deutlich zu geringen Wert. Da die dritte Variante von der Methodik her am ähnlichsten zu allen sonstigen Versuchen ist, kann die Möglichkeit eines systematischen Fehlers nicht ausgeschlossen

werden. Dieser kann sich in der Sensorik, in der Berechnung oder dem generellen Aufbau oder Versuchsablauf befinden. Ebenso ist anzumerken, dass die Werte der Adsorption besser zur Validierung passen, dort jedoch auch immer die größeren nicht zugewiesenen Massen auftraten. Die Ursache dafür liegt aber wohl in der Wasserbilanz beziehungsweise der Messung der Feuchtigkeit.

Aus den ersten beiden Varianten wurde ein Mittelwert gebildet und dem Referenzwert einer Desorption gegenübergestellt. Der daraus errechnete Skalierungsfaktor wurde auf alle in dieser Arbeit folgenden CO₂ Mengen bei Desorptionsversuchen angewendet, um einem möglichen Fehler in den Desorptionsaufzeichnungen entgegenzuwirken. Dabei ist jedoch davon auszugehen, dass diese Zahlenwerte stark fehlerbehaftet sein können, sie dienen jedoch einer Vergleichbarkeit der Größenordung für zukünftige Untersuchungen. Tabelle 5.1 zeigt eine Zusammenfassung der Validierung und Skalierung. Aus Gründen der Vollständigkeit sind erneut alle Diagramme ohne entsprechende Skalierung im Anhang A aufgelistet. Ebenso im Anhang A ist Tabelle A.1, in der die gesamt gemessenen CO₂ Mengen während der Desorptionen, skaliert und nicht skaliert, angeführt sind.

Betrachtet man die Ergebnisse der Versuche sind quantitative Aussagen zwar möglich aber mit großen Unsicherheiten verbunden. Qualitativ können jedoch gute Rückschlüsse auf das Verhalten gezogen werden.

Variante 1	Variante 2			Variante 3		
V _{ges} Sample Bag	Abwiegen d	Abwiegen der Samplebags				
16,5 1	SB1	voll	46,8	g		
		leer	43,5	g		
Dichte CO_2	SB2	voll	46	g		
$1.81 ext{ kg/m}^3$		leer	43,5	g		
	Gasmasse g	emessen	5,8	g		
	korr. Auftri	korr. Auftrieb		g	Vaisala ppm Integrat	ion
${\bf Masse~29,9~~g}$	Gasmasse real		25,3	g	gCO_2 10	0,7
Vergleichswerte						
$\mathrm{CO}_2 ext{-}\mathrm{Aufnahme}$ vorhergehende			CO ₂ -Abgabe einer vergleichbaren			
Adsorption 27,7 g			Desorp	otion	17,2 g	
Bezugswert						
Mittelwert V1 & V2	$27,6~\mathrm{g}$					
Referenzwert Desorption	$17.2~\mathrm{g}$					
Skalierungsfaktor	1,6					

Tabelle 5.1: Varianten zur Validierung der CO₂ Messung mithilfe von Samplebags und Skalierung der desorbierten CO₂ Massen

6. Versuchsdaten und Diskussion

6.1 Adsorptionen bei Umgebungsbedingungen

Abbildung 6.1 zeigt ein exemplarisches Diagramm der CO₂ Konzentration des Luftstromes vor und nach dem Festbett. Der Verlauf der CO₂ Konzentration in der Abluft befindet sich bis etwa 400 min nahezu auf 0, was mit einer fast vollständigen Aufnahme von CO₂ einhergeht. Danach kommt es zur stetigen Annäherung an die Zuluftkonzentration. Hierbei kann ebenfalls von einer Durchbruchskurve (vgl. Abschnitt 2.2.3) gesprochen werden. Es wird solange CO₂ aufgenommen, bis auf dem Adsorbens kaum mehr freie Plätze vorhanden sind.

Durch Aufintegration der Konzentrationen und mithilfe des Volumenstromes wurde die adsorbierte Menge CO₂ auf 46,3 g errechnet. Die berechnete aufgenommene Wassermenge beläuft sich auf 3,8 g. Die gewogene Massendifferenz vor und nach der Adsorption beträgt jedoch nur 22 g, was in einer nicht zugewiesenen Masse von 28,1 g resultiert (vgl. Abschnitt 5).

Der anfänglich erhöhte Anteil an CO₂ in der Abluft kann dadurch erklärt werden, dass nach einer Desorption das Festbett noch eine erhöhte Temperatur hat und dadurch die Aufnahme von CO₂ gehemmt wird. Gut erkennbar ist die bereits erwähnte Schwankung der CO₂ Konzentration in der Zuluft. Diese bewegte sich während der Durchführung aller Versuche etwa im Bereich zwischen 400 und 450 ppm.

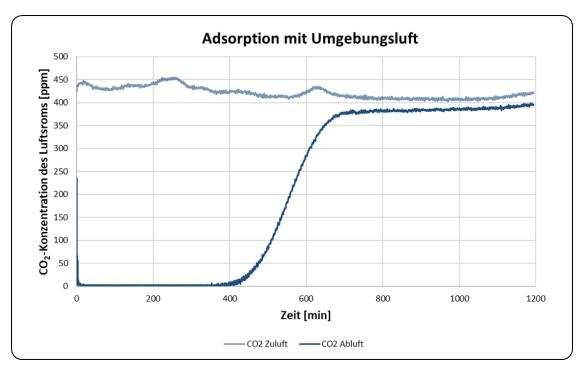


Abbildung 6.1: CO₂ Konzentrationen während einer exemplarischen Adsorption

In Abbildung 6.2 sind beispielhaft die Verläufe der absoluten Luftfeuchtigkeit in der Zu- und Abluft dargestellt. Anfänglich erkennt man die hohe Feuchtigkeit der Abluft, welche durch die erhöhte Temperatur und den Desorptionsvorgang mit Wasserdampf zu erklären ist. Nach kurzer Zeit drehen sich jedoch die Kurven um und die Zuluft wird durch das Festbett getrocknet. Die Zeitachse wurde hier auf 200 min gekürzt, da danach beide Kurven sich annähern und nur noch vernachlässigbare Veränderungen zeigen und durch die Verkürzung die erste Phase besser erkennbar ist. Je nach Lage der Kurven zueinander kann es zu einer Wasseraufnahme oder -abgabe kommen.

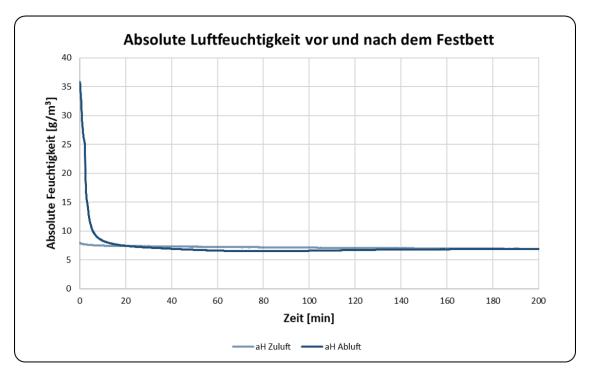


Abbildung 6.2: Absolute Luftfeuchtigkeit während einer exemplarischen Adsorption

Die Anzahl an auswertbaren Adsorptionen beläuft sich auf 15 Stück. Ausschlussgründe für Aufzeichnungen waren beispielsweise das Leerwerden des Bubblers oder die erste Adsorption nach einem Adsorbenswechsel. Durchschnittlich wurden je Adsorption 35,5 g CO₂ aufgenommen und 18,3 g H₂O abgegeben. Besonders bei der Feuchtigkeit schwankte dieser Wert stark. Abbildung 6.3 zeigt deshalb vier Boxplots zur besseren Einordnung. Es sind die Minimal- und Maximalwerte, sowie die Quartile aller aufgezeichneten Adsorptionen dargestellt. Die jeweilige Menge an CO₂ schwankte relativ gering und war stets positiv. Dem Gegenüber steht die Wasserbilanz, welche sowohl positiv, meist jedoch leicht negativ ausfiel. Betrachtet man die Massendifferenz vor und nach der Adsorption, erkennt man, dass meistens eine Gewichtszunahme stattfand, jedoch auch Gewichtsreduktionen vorhanden waren. Diese korrelierten dabei stehts mit großen Abgaben von Wasser. Bei den daraus resultierenden nicht zugewiesenen Massen ergibt sich ein relativ großer Spielraum, welcher jedoch mit keiner der anderen Größen zu korrelieren scheint.

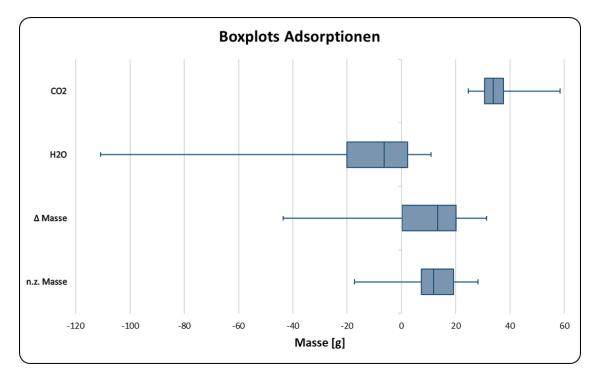


Abbildung 6.3: Boxplot der CO₂ und H₂O Aufnahme, der gemessenen Massendifferenz und der daraus resultierenden nicht zugewiesenen Massen

6.2 Variation des Desorptionsdrucks

Einen großen Anteil an der Performance der Desorption hat der Anteil der PSA, also jener des angelegten Unterdrucks. Die Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe, bei derer der Absolutdruck im Festbett während der Desorption variiert wurde. Der CO_2 Massenstrom bezieht sich dabei auf das Füllvolumen des Festbettes (0,907 dm³). Untersucht wurden 700 bis 200 mbar_a in 100 mbar Schritten. Die weiteren Parameter der Experimente waren jeweils konstant und betrugen wie folgt:

• Wasserdampfmenge 75 g/h

 $90^{\circ}C$ • Kryostattemperatur

 Desorptionsdauer $> 60 \, min$

 $4Nm^3/h$ • Volumenstrom N₂

Grundsätzlich erkennt man bei sinkendem Absolutdruck eine Zunahme der desorbierten Menge an CO₂. Dies ergibt Sinn, da man sich entlang einer Isotherme hin zu geringeren Partialdrücken bewegt (vgl. Abbildung 2.5). Der Versuch bei 600 mbar_a zeigt hier einen kleinen Ausreißer.



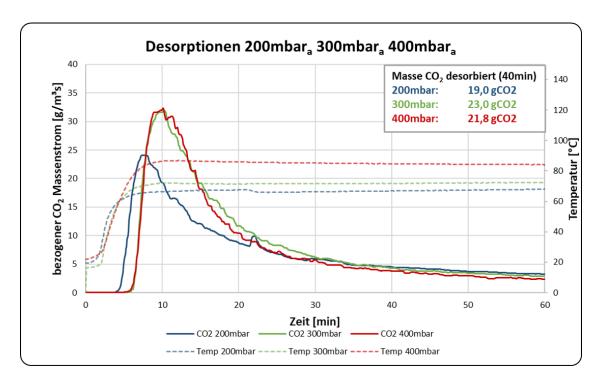


Abbildung 6.4: Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 400 bis 200 mbar_a absolut

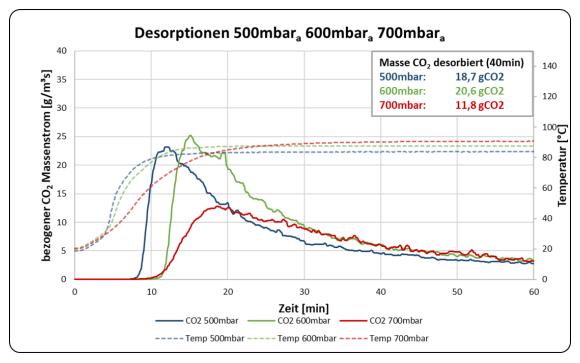


Abbildung 6.5: Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 700 bis 500 mbar_a absolut

Mit sinkendem Absolutdruck wird gleichzeitig jedoch auch der Siedepunkt des verwendeten Wasserdampfs heruntergesetzt. Bei 200 mbara liegt der Siedepunkt von Wasser bei etwa 60°C. Man erkennt eine deutlich reduzierte desorbierte Menge an CO₂. Dies liegt vermutlich an der durch den Siedepunkt nach oben verschobenen Isotherme. Die unterschiedlichen Betttemperaturen sind gut in Abbildung 6.4 ersichtlich.

Die in den Diagrammen angegebene Menge an CO₂ entspricht jenem Wert, der nach 40 min aufintegriert wurde. Diese Zeitspanne wurde grundsätzlich arbiträr festgelegt und dient der Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche. Es wurde darauf geachtet, dass der höchste Anstieg der CO₂ Konzentration beinhaltet ist, danach keine starken Veränderungen mehr auftreten und im Sinne nachfolgender Untersuchungen diese Zeit sinnvoll kurz zu wählen.

In Abbildung 6.4 ist ebenfalls zu erkennen, dass die Kurven des 300 mbar_a sowie des 400 mbar_a Versuchs nahezu deckungsgleich sind. Aufgrund dessen wurden diese Versuche jeweils zwei weitere Male wiederholt. Die entsprechenden Diagramme sind in Abbildung 6.6 und 6.7 dargestellt. Erneut lässt sich kein klares Optimum erkennen, da sich die Kurven und die desorbierten Mengen an CO_2 stark ähneln. Die Temperaturen der 300 mbar_a Messreihe befinden sich in einem engen Bereich, während bei 400 mbar_a die Differenzen höher sind. Dies kann möglicherweise auf eine Undichtheit im System zurückgeführt werden, bei der die Umgebungsluft das Festbett kühlt. Weiters zeigt der zweite Versuch in der 400 mbar_a Messreihe einen frühzeitigen Beginn der Desorption sowie ein starker Anstieg der Konzentration, welche den Messbereich sogar übersteigt. Der Grund für den rasche Beginn konnte nicht rekonstruiert werden, zumal er auch nicht mit dem sonst plausiblen Temperaturverlauf einhergeht.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Variation des Desorptionsdrucks ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Sie zeigt die Erhöhung der desorbierten Menge CO₂ bei sinkendem Absolutdruck und die korrelierende maximale Betttemperatur. Für die mehrfach durchgeführten Experimente sind entsprechende Fehlerindikatoren eingetragen. Obwohl die durchschnittliche Menge an CO₂ bei 300 mbar_a geringfügig höher ist als bei 400 mbar, kann dabei nicht von einem klaren Optimum ausgegangen werden. Daher kam es zur Entscheidung, die weiteren Versuche bei 400 mbara durchzuführen.

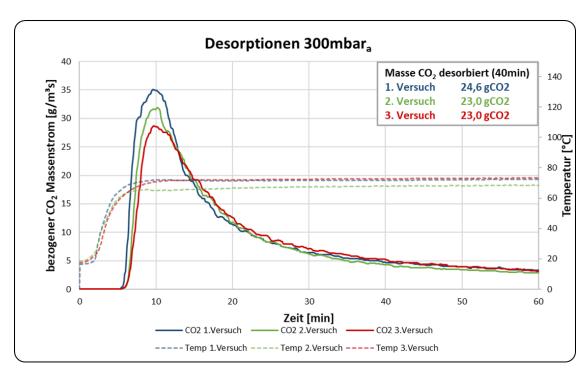


Abbildung 6.6: Desorptionsversuchsreihe mit 300 mbar_a

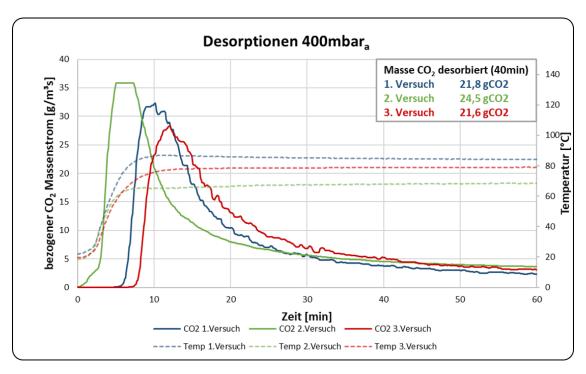


Abbildung 6.7: Desorptionsversuchsreihe mit 400 mbar_a

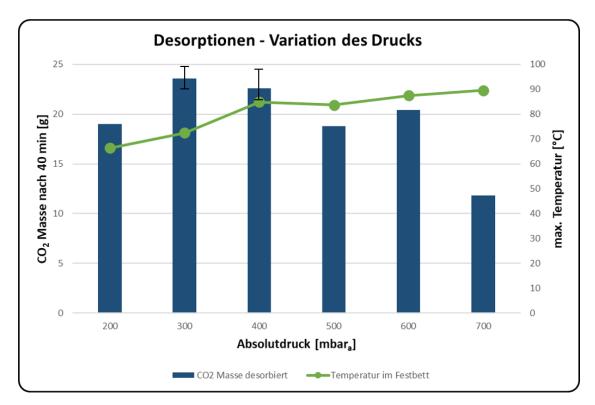


Abbildung 6.8: Zusammenfassung der Versuche zur Variation des Absolutdrucks

6.3 Variation der Dampfmenge

Um auch den Einfluss des Verdrängungseffektes zu betrachten, wurde in dieser Versuchsreihe die Wasserdampfmenge mithilfe der Membranpumpe variiert. Die untersuchten Werte für den Massenstrom lagen bei 37,5 g/h, 75 g/h, 105 g/h und 150 g/h. Die restlichen Parameter wurden während der Versuchsreihe konstant gehalten und folgendermaßen gewählt:

• Desorptionsdruck $400 \, mbar_a$

 $90^{\circ}C$ • Kryostattemperatur

• Desorptionsdauer $> 60 \, min$

 $4Nm^3/h$ • Volumenstrom N₂

Abbildung 6.9 zeigt die Kurven der verschiedenen Dampfmengen. Ebenfalls sind die entsprechenden Temperaturverläufe dargestellt.

Bei der geringsten Dampfmenge kann einerseits die schlechte Performance und der späte Beginn der eigentlichen Desorption erkannt werden. Dies hängt wohl mit dem geringen Verdrängungseffekt, aber auch der etwas hinterherhinkenden Temperaturkurve zusammen.

Bei 75 g/h Wasserdampfmenge ergibt sich ein anderes Bild. Die desorbierte Menge



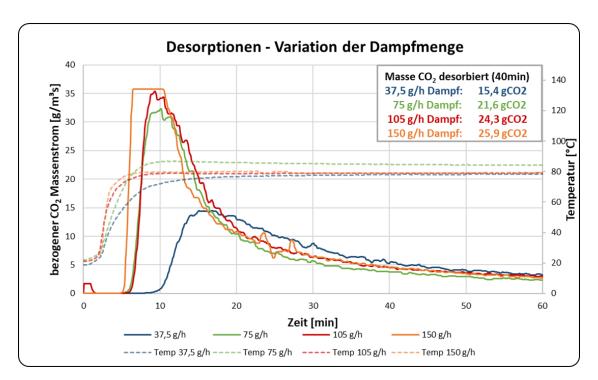


Abbildung 6.9: Desorptionsreihe unter Variation der Dampfmenge

an CO₂ steigt stark an und die Desorption beginnt allgemein früher. Die Temperaturkurve ist höher als bei den anderen Messungen, was auf eine Messungenauigkeit zurückgeführt werden kann.

Die nächste Stufe der Wassermenge bringt trotz 40% Erhöhung nur geringfügig mehr CO₂ Menge. Die Kurve nähert sich dennoch an die Grenze des Messbereichs an. An der Temperaturkurve erkennt man einen raschen Anstieg bis zur Equilibriumstemperatur von etwa 80°C.

Die beste Leistung wurde bei der höchsten Dampfmenge von 150 g/h erzielt. Die Temperatur steigt rasch an und die eigentliche Desorption beginnt früher als bei den anderen Versuchen. Die CO₂ Konzentrationskurve steigt schnell an und überschreitet den Messbereich, weshalb der angegebene Wert für die desorbierte Menge an CO₂ den obersten Teil der realen Kurve nicht enthält.

Ein Trend stellt sich schnell heraus: mit steigender Dampfmenge steigt die Menge des desorbierten CO₂ ebenfalls an. Abbildung 6.10 zeigt dieses Verhalten. Ein theoretisches Optimum wäre es also mit maximaler Fördermenge der Pumpe vorzugehen. Die hohe Fördermenge bringt jedoch zwei entscheidende Nachteile mit sich.

Durch eine Verdopplung der Wasserdampfmenge wird auch eine Verdopplung der benötigten Energie zur Verdampfung hervorgerufen. Die desorbierte CO₂ Menge steigt jedoch nicht in dem selben Maße an. Bei der Erhöhung von 37,5 g/h auf 75 g/h erhöht sich die Masse des CO_2 um nur 40%.



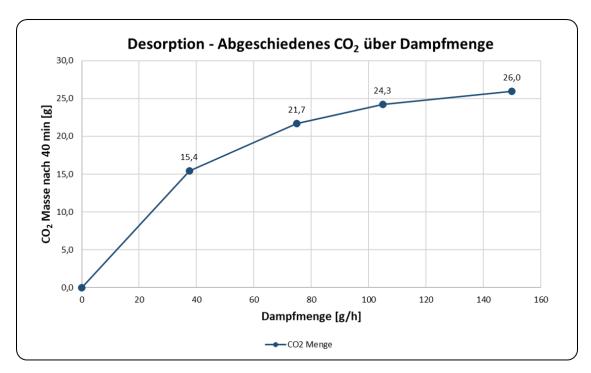


Abbildung 6.10: Abgeschiedenes CO₂ in Abhängigkeit von der Wasserdampfmenge

Weiters ergibt sich der Umstand, dass durch die hohe Dampfmenge während der Desorption, Wasser im Adsorbens aufgenommen wird. Dieses fördert theoretisch zwar die CO₂ Aufnahme in der darauffolgenden Adsorption, jedoch wird bei dieser Wasser an die Umgebung abgegeben. Für die Anwendung in HVAC Systemen ist dies nachteilig. [66]

Aufgrund dessen kann kein eindeutiges Optimum festgestellt werden. Das Ziel für eine DAC Anlage ist es jedoch möglichst energieeffizient zu sein und damit die Wassermenge zu minimieren. Deshalb wurde für weitere Versuche die Dampfmenge auf 75 g/h festgelegt. Weitere Untersuchungen zur Wasserdampfmenge sind jedoch angebracht.

6.4 Desorption ohne externe Beheizung

Um den Einfluss der Temperatureinbringung rein durch Dampf und damit verbunden die Dauer des Aufheizens zu untersuchen, wurde ein Versuch durchgeführt, bei jenem der Kryostat anfänglich nicht angeschlossen war. Die Wärmetauscherrohre im Festbett sowie die stirnseitigen Heizplatten wurden vorerst also nicht extern beheizt. Folgende sonstige Parameter wurden verwendet:

• Wasserdampfmenge 75 g/h

 Desorptionsdruck $400 \, mbar_a$

 Desorptionsdauer $> 110 \, min$

• Volumenstrom N₂ $4 Nm^3/h$

In Abbildung 6.11 ist das Ergebnis des Experiments zu sehen. Man erkennt, dass der eingebrachte Wasserdampf das Festbett nur sehr schleppend erwärmen kann. 60 min nach Start des Versuchs betrug die Betttemperatur 56°C. Dies reichte trotz angelegtem Unterdruck nicht aus, um CO₂ vom Adsorbens zu lösen.

Nach 60 min wurde der Kryostat mit einer Temperatur von 90°C hinzugeschaltet und erwärmte damit das Festbett zusätzlich. In der Temperaturkurve ist der Knick und der darauffolgende rasche Anstieg gut erkennbar. Unmittelbar nach der Temperaturerhöhung beginnt auch erstmals CO₂ zu desorbieren. Der restliche Versuch entspricht den oben bereits diskutierten Desorptionen.

Da das Adsorbens ein hochporöses Material ist, wurde davon ausgegangen, dass die Wärmeleitung in und zwischen den Körnern gering ist und deshalb der Wasserdampf als Gas rasch für eine gleichmäßige Temperaturerhöhung sorgt. Das Experiment zeigt jedoch, dass in der Versuchsanlage eine externe Beheizung essentiell für eine zeitlich sinnvolle Desorption ist. Einen Beitrag leistet dazu wohl auch die relativ große inerte Masse der umgebenden metallischen Bauteile, welche sonst durch den Kryostaten aufgeheizt werden und damit den Wasserdampf zum Kondensieren bringen. Bei thermisch besser isolierenden Materialien wie etwa Kunststoffen muss die Notwendigkeit einer externen Beheizung gesondert untersucht werden.

Das Kondensieren des Wassers stellt sich als problematisch heraus. Während des Versuchs kam es zu einer großen Wasseraufnahme im Festbett, was aus oben genannten Gründen nachteilig ist. Kondensiertes Wasser war beim Entnehmen des Festbetts aus dem Aufbau auch auf den Metallteilen sichtbar.

Ein weiterer Aspekt, welcher im Diagramm erkennbar ist, ist die Abkühlung durch den angelegten Unterdruck am Ende aller Desorptionen. Bei der CO_2 Konzentration erkennt man einen kurzen Anstieg, welcher sich daraus ergibt, dass bei hoher Temperatur ein hoher Unterdruck angelegt wird. Dieser Effekt wird durch die sinkende Temperatur rasch unterbunden.

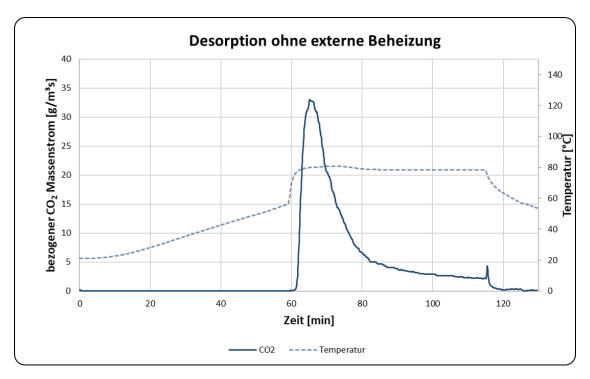


Abbildung 6.11: Desorptionsversuch ohne externe Beheizung des Festbettes

Diskussion der Ergebnisse 6.5

Anhand der durchgeführten Versuche konnten eine Vielzahl an Erkenntnissen gewonnen werden. Auf diese soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Die Variation des Desorptionsdrucks hat einen großen Einfluss auf die Performance der Desorption. Dabei ist jedoch nicht der maximale Unterdruck anzustreben. Grund dafür ist die einhergehende reduzierte Betttemperatur, welche die Desorption behindert. Für die Versuchsanlage stellte sich ein Optimum zwischen 300 und 400 mbar_a Absolutdruck heraus.

Mit steigender Dampfmenge konnte auch die Ausbringung von CO₂ erhöht werden. Dabei zeigte sich, dass die Menge an CO₂ unterproportional steigt. Den Optimalpunkt hierfür zu finden gestaltet, sich als schwierig, ist aber essentiell, da die Verdampfung von Wasser mit einem hohen Energiebedarf einhergeht. Das Optimum stellt dabei eine möglichst minimale Dampfmenge bei gleichzeitig maximalem CO₂ Massenstrom dar. In der Versuchsanlage liegt diese Dampfmenge wohl zwischen 60 g/h und 100 g/h

Weiters darf die Wichtigkeit der externen Beheizung eines Festbettes aus gut wärmeleitenden Materialien wie Aluminium nicht außer Acht gelassen werden, um eine zeit- und energieeffiziente Desorption zu ermöglichen. Die ideale Temperatur für eine bestmögliche zusätzliche Erwärmung gilt es dabei noch zu bestimmen. Bei Verwendung von isolierenden Materialien wie Kunststoffen, muss die externe Beheizung eigens betrachtet werden.

Grundsätzlich sind quantitative Aussagen über ad- und desorbierte Mengen an CO₂ und Wasser möglich. In der bestehenden DAC Versuchsanlage gibt es jedoch große Unsicherheiten im Bezug auf die Feuchtigkeitsmessung während der Adsorption und der CO₂ Masse während der Desorption. Durch eine geänderte Einbauweise der Feuchtigkeitssensoren und entsprechende Massenstrommessungen für CO₂ könnten diese Unsicherheiten in Zukunft verringert werden. Qualitative Aussagen über die Zusammenhänge der einzelnen Größen lassen sich jedoch aufgrund der vorliegenden Daten gut treffen.

Aufgefallen ist, dass trotz gleicher Prozessparameter die Ergebnisse einzelner Versuche stark variieren können. Dabei sind die vorhergehenden Experimente häufig maßgeblich beteiligt. Besonders bei Betrachtung der Wasserbilanz war zu erkennen, dass starke Variationen in den Vorversuchen die nachfolgenden Experimente stark beeinflussten. Um bessere Aussagen zu einzelnen Prozessführungen treffen zu können, sollten diese ohne Änderung der Parameter häufig hintereinander durchgeführt werden.

Die häufig aufgetretenen Wasserabgabe während der Adsorption ist grundsätzlich für den Einsatz in HVAC Systemen schlecht, da es dabei zu einer Befeuchtung der Räumlichkeiten kommt. Die bei den Versuchen erzielten Feuchtigkeiten der Zuluft sind jedoch im Vergleich zu üblichen Werten in Innenräumen (etwa 50%) gering. [67] Es kann davon ausgegangen werden, dass bei höheren Werten der relativen Luftfeuchtigkeit eine Entfeuchtung möglich ist.

Zusammenfassung und Ausblick 7.

Durch die sich zuspitzende Klimaerwärmung ist DAC für das aktuelle Jahrhundert eine dringende und notwendige Technologie. Gleichzeitig beweist sich DAC bereits heute im kleinen Maßstab und ist Gegenstand vieler Forschungen. DAC ist damit vielversprechend und reiht sich als zusätzliche Technologie zu bestehenden CC Methoden ein.

Besonders interessant für die Direktabscheidung von CO₂ aus der Umgebung ist die Adsorption. Neben Aktivkohle, Zeolithen und MOFs sind feste, aminbasierte Adsorbentien wie Lewatit® für die Adsorption von CO₂ gut geeignet. Die drei Klassen dieser Adsorbensart sind günstig für die Aufnahme bei geringen Partialdrücken und dem Vorhandensein von Wasser. Bei der Auswahl des Adsorbens ist dabei stets auf das thermodynamische Gleichgewicht, die Reaktionskinetik und die benötigte Energie zur Regeneration zu achten.

Aus den 39 durchgeführten Versuchen lässt sich klar feststellen, dass DAC in der vorliegenden Versuchsanlage möglich ist. Untersucht wurde dabei ein Festbett, welches mit dem festen Adsorbens Lewatit® VP OC 1065 gefüllt ist. Qualitativ sind klare Tendenzen zu erkennen: Mit sinkendem Absolutdruck bei der Desorption steigt die Menge an desorbiertem CO₂ bis zu einem bestimmten Punkt. Bei geringeren Drücken sinkt dabei der Siedepunkt des Wasserdampfes. Die mit der Kondensation des Wassers einhergehende sinkende Festbetttemperatur wirkt sich bei sehr niedrigen Drücken negativ auf die Desorption aus.

Eine Erhöhung der Spüldampfmenge geht mit einer steigenden Menge an CO₂ einher. Jedoch erhöht sich die benötigte Energie zum Verdampfen überproportional zur gewonnen CO_2 Masse.

Diese Arbeit liefert Erkenntnisse, welche in die Entwicklung eines weiteren DAC Prototyps einfließen. Dieser soll Experimente mit einem hohen Grad an Automatisierung durchführen können. Dadurch sollen viele und wiederholgenaue Versuche ermöglicht werden. Für diesen neuen Protypen gilt es erneut ein Optimum für die Ad- und Desorption herauszufinden. Weiters führt eine stetige Überprüfung der Ergebnisse und eventuelle damit einhergehende Anpassungen der Anlage, beispielsweise die Einbauart von Sensoren, zu besser quantifizierbaren Werten.

Wichtig ist es, die Möglichkeit von anderen, eventuell besser geeigneten Adsorbentien in Betracht zu ziehen, da diese ständig erforscht und weiterentwickelt werden.

Nach der erfolgreichen Extrahierung des CO₂ gilt es die Frage zu klären: Welchen Nutzen kann man aus dem Rohstoff CO₂ gewinnen? Die denkbaren Wege sind dabei mannigfaltig und die jährliche Nutzung von CO₂ steigt derzeit stetig an.

In Treibstoffen wird CO₂ nur kurz gespeichert. E-Fuels können aber dazu beitragen, Bereiche wie die Luftfahrt an eine Klimaneutralität heranzuführen. Im Gegensatz

dazu kann in Beton der Kohlenstoff über Jahrhunderte hinweg gespeichert bleiben, jedoch wird bei der Herstellung viel CO₂ frei, was die Notwendigkeit einer geeigneten CC Technologie bedingt.

Bei der Verwendung in Chemikalien kann der Kohlenstoff kurz- oder langfristig gespeichert bleiben. Der notwendige Harnstoff für die Landwirtschaft ist derzeit der größte Abnehmer für CO₂. Es wird jedoch bei der Austragung am Feld wieder frei. Hingegen kann CO₂ in Seifen in Form von Carbonaten längerfristig gespeichert werden. Die Verwendung in Seifen ist dabei bereits kommerziell umgesetzt.

In Bioreaktoren kann CO₂ mithilfe von Algen oder Archaeen in besser nutzbare Form gebracht werden. Lebensmittel sind nur ein Beispiel davon. Dabei ist auf eine geeignete Reinheit des Gases zu achten. Nach der Verstoffwechselung der Nahrung im Körper wird das CO₂ jedoch wieder ausgeatmet und gelangt damit nach kurzer Zeit in die Atmosphäre zurück.

Bei den meisten Formen der CO₂ Nutzung kann DAC einen postiven Beitrag leisten, in dem Sinne, dass dann zusätzliche fossile Quellen eingespart werden und kein neues CO_2 in Umlauf gebracht wird.

Abkürzungsverzeichnis

CC	Carbon Capture		
CCS	Carbon Capture and Storage		
CCU	Carbon Capture and Utilization		
CDR	Carbon Dioxide Removal		
CO	Kohlenstoffmonoxid	5	
$\mathrm{CO}_2 ext{-}\mathrm{eq}$	Wirkung verschiedener Treibhausgase, zurückgerechnet auf CO ₂	23, 24	
CO_2	Kohlenstoffdioxid	1	
CSA	Composition Swing Adsorption	12, 38	
DAC	Direct Air Capture	2	
DME	Dimethylether	18	
EAA	Essential Amino Acids, Essentielle Amino Säuren	28	
EOR	Enhanced Oil Recovery	17	
$\rm H_2O$	Wasser	14	
H_2	Wasserstoff	5	
HVAC	Heating, Ventilation and Air Conditioning	2	
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	1	
MFC	Mass Flow Controller	37	
MOF	Metal-organic Frameworks	14	
N_2O	Distickstoffmonoxid, Lachgas	24	
N_2	Stickstoff	5	
O_2	Sauerstoff	5	
OME	Polyoxymethylendimethylether	19	
ppm	parts per million	1	
PSA	Pressure Swing Adsorption	12, 38	
TSA	Temperature Swing Adsorption	12, 38	



Abbildungsverzeichnis

1.1	Veränderung der globalen Oberflächentemperatur [1]	1
2.1	Methoden zur CO_2 Abscheidung adaptiert von Rackley [7] und IPCC [8]	4
2.2	Begriffsdefinition in der Adsorptionstechnik [13]	8
2.3	Gleichgewichtsdarstellungen bei der Adsorption [13]	9
2.4	Durchbruchskurve in einem Festbett Adsorber [13]	11
2.5	Wirkprinzipien zur Desorption [13]	11
2.6	Klasseneinteilung von festen aminbasierten Adsorbentien [16]	16
2.7	Adsorptionsisotherme von aminbasierten Adsorbentien [17]	16
3.1	Globaler CO_2 Bedarf und Aufteilung des CO_2 Bedarfs [18]	17
3.2	Breites Spektrum an Möglichkeiten zur CO_2 Nutzung [18]	18
3.3	Möglichkeiten zur Speicherung von CO_2 in Beton adaptiert von IEA [18]	20
3.4	Veränderungen der Dichte, Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Anteil von Carbonaten laut Rahmouni et al. [21]	21
3.5	Foto und Vergrößerung von Polyurethan-Schaumstoff aus CO_2 [25]	23
3.6	Typischer Herstellungsprozess für Harnstoff [28]	25
3.7	Verseifung von Fetten [33]	26
3.8	Offene und geschlossene Systeme zur Algenkultivierung [38]	28
3.9	Gehalt an essentiellen Aminosäuren von Algen im Vergleich mit anderen Proteinquellen [37]	
4.1	DAC Versuchsanlage	35
4.2	Festbett mit innenliegenden Wärmetauscherrohren und Temperatursensor, gefüllt mit Lewatit $^{\$}$	36
4.3	R&I Fließdiagramm des Adsorptionsaufbaues	37
4.4	Wasserverdampfer und Vakuumpumpe	38
4.5	R&I Fließdiagramm des Desorptionsaufbaues	39

5.1	Versuchsaufbau zur Füllung der Samplebags	44
5.2	Messung des Samplebaginhalts mithilfe einer Gasuhr	45
5.3	Aufzeichnung der CO_2 Konzentration während des Validierungsversuchs	46
6.1	CO_2 Konzentrationen während einer exemplarischen Adsorption	48
6.2	Absolute Luftfeuchtigkeit während einer exemplarischen Adsorption $% \left(1\right) =\left(1\right) +\left(1\right) +$	49
6.3	Boxplot der ${\rm CO_2}$ und ${\rm H_2O}$ Aufnahme, der gemessenen Massendifferenz und der daraus resultierenden nicht zugewiesenen Massen	50
6.4	Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 400 bis 200 mbar _a absolut	51
6.5	Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 700 bis 500 mbar _a absolut	51
6.6	Desorptionsversuchsreihe mit 300 mbar _a	53
6.7	Desorptionsversuchsreihe mit 400 mbar _a	53
6.8	Zusammenfassung der Versuche zur Variation des Absolutdrucks	54
6.9	Desorptionsreihe unter Variation der Dampfmenge	55
6.10	Abgeschiedenes CO_2 in Abhängigkeit von der Wasserdampfmenge	56
6.11	Desorptionsversuch ohne externe Beheizung des Festbettes	58
A.1	Unskalierte Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 400 bis 200 mbar _a absolut	73
A.2	Unskalierte Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 700 bis 500 mbar _a absolut	73
A.3	Unskalierte Desorptionsversuchsreihe mit 300 mbar a $\ldots\ldots\ldots$	74
A.4	Unskalierte Desorptionsversuchsreihe mit 400 mbar a $\ldots\ldots\ldots$	74
A.5	Unskalierte Zusammenfassung der Versuche zur Variation des Absolutdrucks	75
A.6	Unskalierte Desorptionsreihe unter Variation der Dampfmenge	75
A.7	Unskaliertes, abgeschiedenes CO ₂ in Abhängigkeit von der Wasserdampfmenge	76
A.8	Unskalierter Desorptionsversuch ohne externe Beheizung des Festbettes	76

Tabellenverzeichnis

3.1	Potentielle Nutzung von e-Fuels in Zukunft nach Bharti et al. [20]	19
3.2	Vor- und Nachteile verschiedener Ernteverfahren für Algen nach Alami et al. [38]	29
3.3	Beispielhafte Zusammensetzungen von Schutzatmosphären für Lebensmittel in Prozent nach WITT-Gasetechnik [53]	33
4.1	Verwendete Sensoren und Geräte	40
5.1	Varianten zur Validierung der CO_2 Messung mithilfe von Samplebags und Skalierung der desorbierten CO_2 Massen	47
A.1	Skalierung der gesamt desorbierten CO_2 Massen	77



- IPCC u. a., "Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", Cambridge University Press. In Press., 2021. Adresse: https://www.ipcc.ch/report/ar6 /wg1/ (besucht am 16.03.2022).
- K.-H. Lesch, M. Cerveny, A. Leitner und B. Berger, Treibhauseffekt: Ursachen, Konsequenzen, Strategien (Monographien / Umweltbundesamt, Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie). Wien: Umweltbundesamt, 1990, ISBN: 3-85457-049-X. Adresse: https://www.umweltbundesamt.at/fi leadmin/site/publikationen/M023.pdf (besucht am 16.03.2022).
- P. Friedlingstein u. a., "Global carbon budget 2021", Antroposphere Energy und Emissions, Preprint, 4. Nov. 2021. DOI: 10.5194/essd-2021-386.
- WMO, "The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020", World Meteorological Organization Greenhouse Gas Bulletin, Nr. 17, 2021, ISSN: 2078-0796. Adresse: https://library.wmo .int/index.php?lvl=notice_display&id=21975#.YhztUi9XZhE (besucht am 16.03.2022).
- [5]United Nations, Paris Agreement, 2015. Adresse: https://unfccc.int/proc ess-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement (besucht am 16.03.2022).
- IPCC u.a., "Summary for Policymakers. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above preindustrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty", World Meteoroloqical Organization, Geneva, Switzerland, S. 33, 2018. Adresse: https://www .ipcc.ch/sr15/chapter/spm/ (besucht am 16.03.2022).
- S. A. Rackley, Carbon Capture and Storage (Second Edition), S. A. Rackley, Hrsg. Boston: Butterworth-Heinemann, 1. Jan. 2017, ISBN: 978-0-12-812041-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-812041-5.00002-7.
- IPCC, B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos und L. A. Meyer (eds.), "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change", Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp., 2005. Adresse: https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxi de-capture-and-storage/ (besucht am 16.03.2022).

T. Wilberforce, A. Olabi, E. T. Sayed, K. Elsaid und M. A. Abdelkareem, "Progress in carbon capture technologies", Science of The Total Environment, Jg. 761, März 2021, ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.1432 03.

- [10]A. Goeppert, M. Czaun, G. K. Surva Prakash und G. A. Olah, "Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO2 capture from the atmosphere", Energy & Environmental Science, Jg. 5, Nr. 7, S. 7833, 2012, ISSN: 1754-5692, 1754-5706. DOI: 10.1039/c2ee21586a.
- C. Tien, Introduction to Adsorption. Elsevier, 1. Jan. 2019, ISBN: 978-0-12-816446-4. DOI: 10.1016/B978-0-12-816446-4.09991-7.
- F. Rouquerol, J. Rouquerol und K. S. W. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications. San Diego: Academic Press, 1999, ISBN: 978-0-12-598920-6. Adresse: https://www.sciencedirect .com/book/9780125989206 (besucht am 30.05.2022).
- D. Bathen und M. Breitbach, Adsorptionstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, ISBN: 978-3-642-62117-8 978-3-642-18235-8. DOI: 10 .1007/978-3-642-18235-8.
- LANXESS Deutschland GmbH, "Produktinformationen Lewatit VP OC 1065", 10. Dez. 2021. Adresse: https://lanxess.com/de-DE/Produkte-und-L%C3 %B6sungen/Products/1/LEWATIT--VP-OC-1065 (besucht am 15.07.2022).
- [15]T. Gelles, S. Lawson, A. A. Rownaghi und F. Rezaei, "Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO2 capture", Adsorption, Jg. 26, Nr. 1, S. 5-50, Jan. 2020, ISSN: 0929-5607, 1572-8757. DOI: 10.1007/s 10450-019-00151-0.
- S. A. Didas, S. Choi, W. Chaikittisilp und C. W. Jones, "Amine—oxide hybrid materials for CO₂ capture from ambient air", Accounts of Chemical Research, Jg. 48, Nr. 10, S. 2680–2687, 20. Okt. 2015, ISSN: 0001-4842, 1520-4898. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00284.
- M. Pera-Titus, "Porous inorganic membranes for co2 capture: Present and [17]prospects", Chemical Reviews, Jg. 114, Nr. 2, S. 1413–1492, 22. Jan. 2014, ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/cr400237k.
- IEA, "Putting CO2 to Use Creating value from emissions", 2019, Paris. Adresse: https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use (besucht am 25.03.2022).
- C. Hepburn u.a., "The technological and economic prospects for CO2 utilization and removal", *Nature*, Jg. 575, Nr. 7781, S. 87–97, 7. Nov. 2019, ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: 10.1038/s41586-019-1681-6.

S. Bharti, B. V. S. Chauhan, A. Garg, A. Vedrtnam und M. K. Shukla, "Poten-[20]tial of E-Fuels for Decarbonization of Transport Sector", in Greener and Scalable E-fuels for Decarbonization of Transport, A. K. Agarwal und H. Valera, Hrsg. Singapore: Springer Singapore, 2022, S. 9–32, ISBN: 978-981-16-8344-2. DOI: 10.1007/978-981-16-8344-2_2.

- [21]I. Rahmouni, G. Promis, A. R'mili, H. Beji und O. Limam, "Effect of carbonated aggregates on the mechanical properties and thermal conductivity of eco-concrete", Construction and Building Materials, Jg. 197, S. 241–250, 10. Feb. 2019, ISSN: 0950-0618. DOI: 10.1016/j.combuildmat.2018.11.210.
- C. Liang, B. Pan, Z. Ma, Z. He und Z. Duan, "Utilization of CO2 curing to [22]enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete: A review ", Cement and Concrete Composites, Jg. 105, Jan. 2020, ISSN: 09589465. DOI: 1 0.1016/j.cemconcomp.2019.103446.
- [23]B. Zhan, C. Poon und C. Shi, "CO2 curing for improving the properties of concrete blocks containing recycled aggregates", Cement and Concrete Composites, Jg. 42, S. 1-8, Sep. 2013, ISSN: 09589465. DOI: 10.1016/j.cemconco mp.2013.04.013.
- A. Otto, T. Grube, S. Schiebahn und D. Stolten, "Closing the loop: Captured CO2 as a feedstock in the chemical industry", Energy & Environmental Science, Jg. 8, Nr. 11, S. 3283–3297, 2015, ISSN: 1754-5692, 1754-5706. DOI: 10.1039/C5EE02591E.
- [25]J. Langanke u. a., "Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production", *Green Chem.*, Jg. 16, Nr. 4, S. 1865–1870, 2014, ISSN: 1463-9262, 1463-9270. DOI: 10.1039/C3GC41788C.
- S. Alberici, P. Noothout, G. U. R. Mir, M. Stork und F. Wiersma, "Asses-[26]sing the potential of CO2 utilisation in the UK", Ecofys by order of: UK Department for Business, Energy & Industrial Strategy (BEIS) 2017. Adresse: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/syst em/uploads/attachment_data/file/799293/SISUK17099AssessingCO2_ut ilisationUK_ReportFinal_260517v2__1_.pdf (besucht am 21.04.2022).
- J. H. Meessen, "Urea", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, [27]Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 15. Okt. 2010, S. 657–695, ISBN: 978-3-527-30673-2. DOI: 10.1002/14356007.a27_333.pub2.
- A. Rafiee, K. R. Khalilpour und D. Milani, "CO2 conversion and utilization [28]pathways", in Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs, Elsevier, 2019, S. 213–245, ISBN: 978-0-12-813306-4. DOI: 10.1016/B978-0-1 2-813306-4.00008-2.



H. Wang, Z. Xin und Y. Li, "Synthesis of Ureas from CO2", in Chemical [29]transformations of carbon dioxide, Cham: Springer, 2018, S. 177–202, ISBN: 978-3-319-77756-6. Adresse: https://link.springer.com/book/10.1007/9 78-3-319-77757-3 (besucht am 19.04.2022).

- [30] J. K. Felixberger, Chemie für Einsteiger. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, ISBN: 978-3-662-52820-4 978-3-662-52821-1. DOI: 10.1007/978-3-662-52821 -1.
- [31] J. L. Havlin, Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management. Pearson India, 2016, OCLC: 993686537, ISBN: 978-93-325-8603-1. Adresse: www.pearson.com/subject-catalog/p/soil-fertility-and-f ertilizers-an-introduction-to-nutrient-management/P200000001208 (besucht am 19.04.2022).
- R. Gisser, "Statistische Nachrichten 1/2021", Bundesanstalt Statistik Öster-[32]reich, Jg. 76. Jahrgang, 2021, ISSN: 0029-9960. Adresse: https://statist ik.at/web_de/services/stat_nachrichten/125182.html (besucht am 20.04.2022).
- [33]A. Wollrab, Organische Chemie (Springer-Lehrbuch). Berlin, Heidelberg: Springer, 2009, ISBN: 978-3-642-00780-4 978-3-642-00781-1. DOI: 10.1007/978-3-642-00781-1.
- CleanO2 Carbon Capture Technologies Inc. "CleanO2". (2022), Adresse: htt [34]ps://cleano2.ca/ (besucht am 16.04.2022).
- [35]J. Cardiff, "Flue gas carbon and heat capture and recirculation system", US-Pat. 10537851 B2, 21. Jan. 2020. Adresse: https://patents.google.com/p atent/US10537851B2 (besucht am 22.04.2022).
- P. R. Dontula u. a., "Detergent compositions containing potassium carbonate and process for preparing them", europ. Pat. 1436378 B1, 28. Dez. 2005. Adresse: https://register.epo.org/application?number=EP02774718 (besucht am 16.04.2022).
- P. Geada u. a., "Algal proteins: Production strategies and nutritional and func-[37]tional properties", Bioresource Technology, Jg. 332, Juli 2021, ISSN: 09608524. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125125.
- A. H. Alami, S. Alasad, M. Ali und M. Alshamsi, "Investigating algae for [38]CO2 capture and accumulation and simultaneous production of biomass for biodiesel production", Science of The Total Environment, Jg. 759, März 2021, ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143529.
- [39] EREE. "Algal production", Energy.gov. (2019), Adresse: https://www.ener gy.gov/eere/bioenergy/algal-production (besucht am 24.04.2022).



M. Plouviez, A. Shilton, M. A. Packer und B. Guieysse, "N₂O emissions during [40]microalgae outdoor cultivation in 50l column photobioreactors", Algal Research, Jg. 26, S. 348-353, 1. Sep. 2017, ISSN: 2211-9264. DOI: 10.1016/j.alga 1.2017.08.008.

- IEA Bioenergy, L. M. L. Laurens und M. Barbosa, "Biorefineries and Biopro-[41]ducts from Algae", in State of Technology Review - Algae Bioenergy, Ser. Task 39, 2017, ISBN: 978-1-910154-30-4. Adresse: https://www.ieabioenergy.co m/blog/publications/state-of-technology-review-algae-bioenergy/ (besucht am 15.04.2022).
- A. K. Koyande, K. W. Chew, K. Rambabu, Y. Tao, D.-T. Chu und P.-L. Show, [42]"Microalgae: A potential alternative to health supplementation for humans", Food Science and Human Wellness, Jg. 8, Nr. 1, S. 16–24, März 2019, ISSN: 22134530. DOI: 10.1016/j.fshw.2019.03.001.
- [43]J. Boenigk, "Die Komplexität der Biologie lässt sich auf mehreren Ebenen untergliedern", in Boenigk, Biologie: Der Begleiter in und durch das Studium, J. Boenigk, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2021, ISBN: 978-3-662-61269-9 978-3-662-61270-5. DOI: 10.1007/978-3-662-61270-5.
- M. Hahn, "Archaea: In Extremhabitaten dominieren meist Archaea", in Boeniqk, Biologie: Der Begleiter in und durch das Studium, J. Boenigk, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2021, ISBN: 978-3-662-61269-9 978-3-662-61270-5. DOI: 10.1007/978-3-662-61270-5.
- O. Fritsche, "Prokaryotische Zellen sind einfach, aber funktionell gebaut", in [45]Boenigk, Biologie: Der Begleiter in und durch das Studium, J. Boenigk, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2021, ISBN: 978-3-662-61269-9 978-3-662-61270-5. DOI: 10.1007/978-3-662-61270-5.
- Arkeon GmbH. "Arkeon Biotechnologies". (2022), Adresse: http://arkeon.b io/ (besucht am 01.05.2022).
- G. Tegl und M. Strobl (Moderator), "Arkeon-Gründer Gregor Tegl: "Wir [47]können das CO2 quasi wegessen" ", [Audio-Podcast] in Trending Topics, 2022. Adresse: https://www.trendingtopics.eu/arkeon-grunder-gregor-tegl -wir-konnen-das-co2-quasi-wegessen/ (besucht am 01.05.2022).
- R. Matissek, "Alkoholhaltige Lebensmittel", in Lebensmittelchemie. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016, ISBN: 978-3-662-47111-1 978-3-662-47112-8. DOI: 10.1007/978-3-662-47112-8.
- [49]R. Matissek, "Erfrischungsgetränke", in Lebensmittelchemie. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016, ISBN: 978-3-662-47111-1 978-3-662-47112-8. DOI: 10.10 07/978-3-662-47112-8.



Europäische Union, VERORDNUNG (EG) Nr. 852/2004 DES EUROPÄISCH-[50]EN PARLAMENTS UND DES RATES vom 29. April 2004 über Lebensmittelhygiene, 29. Apr. 2004. Adresse: https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2 004/852 (besucht am 14.04.2022).

- Europäische Union, VERORDNUNG (EU) Nr. 231/2012 DER KOMMISSI-ON vom 9. März 2012 mit Spezifikationen für die in den Anhängen II und III der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates aufgeführten Lebensmittelzusatzstoffe, 9. März 2012. Adresse: http s://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2012/231 (besucht am 14.04.2022).
- IGV, "Leitlinien für gute Verfahrenspraxis zur Herstellung, Abfüllung und [52]Distribution von Lebensmittelgasen", 2018, IGV-TL-01L-Rev1. Adresse: htt ps://www.industriegaseverband.de/system/files/downloads/56f7967e ab2e38fe6f145fc6750fb1d7/igv-tl-01l-rev1leitlinielebensmittelgas e02-2018.pdf (besucht am 14.04.2022).
- WITT-Gasetechnik GmbH & Co. Produktions- und Vertriebs-KG, "Modified [53]Atmosphere Packaging – Wie Verpacken unter Schutzatmosphäre die Haltbarkeit von Lebensmitteln verlängert", wittgas.com, 2017, Whitepaper. Adresse: https://www.wittgas.com/de/beratung-service/whitepapers/verpacke n-unter-schutzatmosphaere/ (besucht am 25.03.2022).
- P. Bayer, "Der Gasaustausch erfolgt über Diffusion", in Boenigk, Biologie: Der Begleiter in und durch das Studium, J. Boenigk, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2021, ISBN: 978-3-662-61269-9 978-3-662-61270-5. DOI: 10.1007/97 8-3-662-61270-5. Adresse: https://link.springer.com/10.1007/978-3-662-61270-5 (besucht am 02.05.2022).
- Hegau Trockeneis Produktion. "Verwendung von Trockeneis: Einsatzgebiete [55]und wofür Trockeneis verwendet wird. "(2022), Adresse: https://www.htp-t rockeneis.de/verwendung/ (besucht am 11.05.2022).
- BOC Ltd. "Medical carbon dioxide", BOC Healthcare. (2022), Adresse: http [56]s://www.bochealthcare.co.uk/en/products-and-services/products-an d-services-by-category/medical-gases/carbon-dioxide/medical-car bon-dioxide.html (besucht am 10.05.2022).
- National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, "Gaseous carbon [57]waste streams utilization: Status and research needs", 2019, Washington, DC: The National Academies Press. DOI: https://doi.org/10.17226/25232.
- V. Schuler und J. Twrdek, Praxiswissen Schweißtechnik: Werkstoffe, Prozes-[58]se, Fertiqung. Wiesbaden: Springer, 2019, ISBN: 978-3-658-24265-7 978-3-658-24266-4. DOI: 10.1007/978-3-658-24266-4.



D. M. Ceballos, K. M. Fellows, A. E. Evans, P. A. Janulewicz, E. G. Lee und [59]S. G. Whittaker, "Perchloroethylene and Dry Cleaning: It's Time to Move the Industry to Safer Alternatives", Frontiers in Public Health, Jg. 9, S. 638 082, 5. März 2021, ISSN: 2296-2565. DOI: 10.3389/fpubh.2021.638082.

- [60]Toxics Use Reduction Institute, "Assessment of Alternatives to Perchloroethylene for the Dry Cleaning Industry.", Report no. 27, 2012, Toxics Use Reduction Institute. Adresse: https://www.turi.org/TURI_Publications/TURI_Me thods_Policy_Reports/Assessment_of_Alternatives_to_Perchloroethy lene_for_the_Dry_Cleaning_Industry._2012/2012_M_P_Report_27_As sessment_of_Safer_Alternatives_to_Perchloroethylene (besucht am 29.03.2022).
- INTARCON. "CO2 refrigeration", INTARCON. (10. Jan. 2020), Adresse: htt ps://www.intarcon.com/en/co2-refrigeration/(besucht am 11.05.2022).
- [62]A. Merschbacher, Brandschutzfibel. Wiesbaden: Springer, 2021, ISBN: 978-3-658-34442-9 978-3-658-34443-6. DOI: 10.1007/978-3-658-34443-6.
- Pohltechnik. "Temperaturfühler, Temperatursensoren und Kabelfühler". (2022), [63]Adresse: https://www.pohltechnik.com/de/temperaturfuehler (besucht am 08.08.2022).
- Vaisala, "HMP7 Relative Humidity and Temperature Probe", 2022. Adresse: https://docs.vaisala.com/v/u/B211677EN-E/en-US (besucht am 08.08.2022).
- Vaisala, "GMP252 Kohlendioxidsonde für Messungen im ppm-Bereich.", 2016. [65]Adresse: https://www.vaisala.com/sites/default/files/documents /CEN-G-GMP252-Datasheet-B211567DE.pdf (besucht am 08.08.2022).
- M. Fahrngruber, "Direct Air Capture Experimentelle Versuche zur Integration in raumlufttechnische Anlagen", Technische Universität Wien, Diplomarbeit, 2022.
- DIN e.V. (Hrsg.), "DIN EN 16798-1:2022-03: Energetische Bewertung von [67]Gebäuden – Lüftung von Gebäuden – Teil 1: Eingangsparameter für das Innenraumklima zur Auslegung und Bewertung der Energieeffizienz von Gebäuden bezüglich Raumluftqualität, Temperatur, Licht und Akustik – Modul M1-6; Deutsche Fassung EN 16798-1:2019", Beuth Verlag, Berlin, 2022. DOI: 10.31 030/3327351.



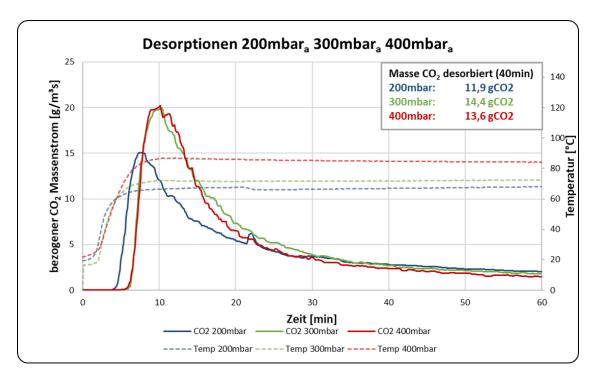


Abbildung A.1: Unskalierte Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 400 bis 200 mbar_a absolut

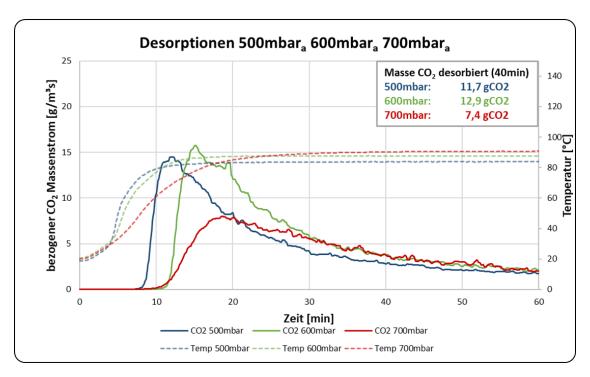


Abbildung A.2: Unskalierte Desorptionen bei Variation des Unterdrucks von 700 bis 500 mbar_a absolut



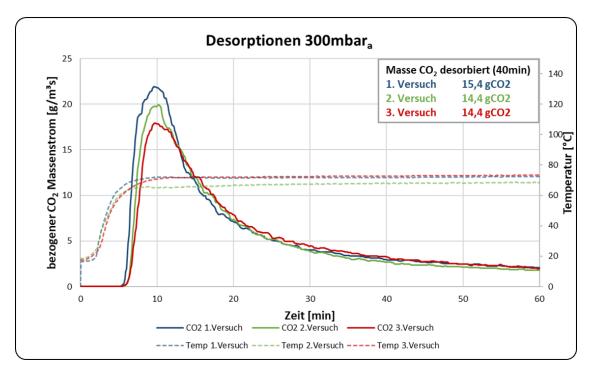


Abbildung A.3: Unskalierte Desorptionsversuchsreihe mit 300 mbar_a

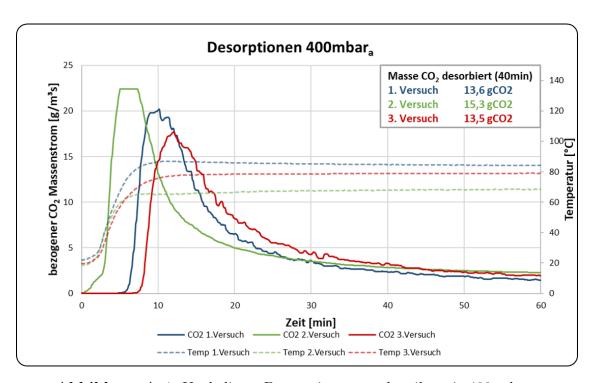


Abbildung A.4: Unskalierte Desorptionsversuchsreihe mit 400 mbar_a



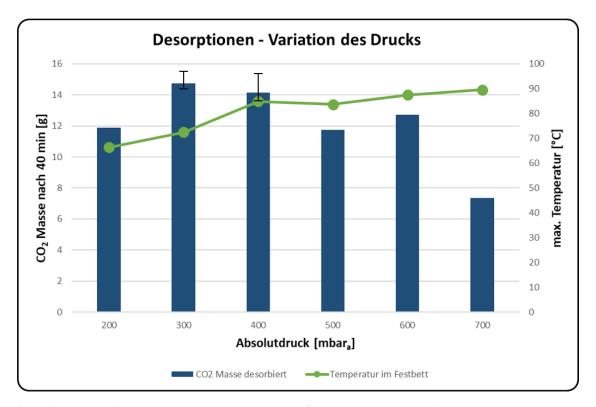


Abbildung A.5: Unskalierte Zusammenfassung der Versuche zur Variation des Absolutdrucks

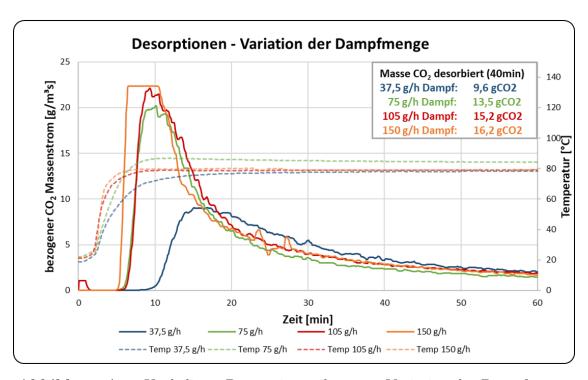


Abbildung A.6: Unskalierte Desorptionsreihe unter Variation der Dampfmenge



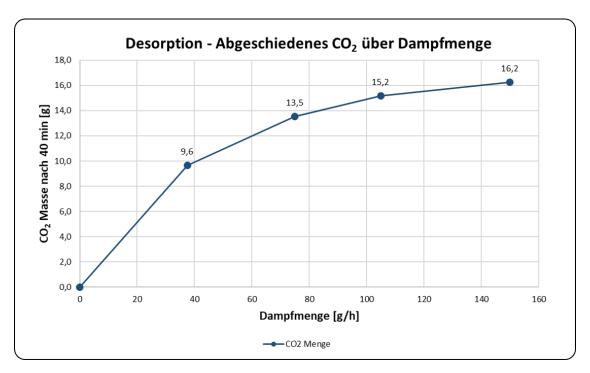


Abbildung A.7: Unskaliertes, abgeschiedenes CO₂ in Abhängigkeit von der Wasserdampfmenge

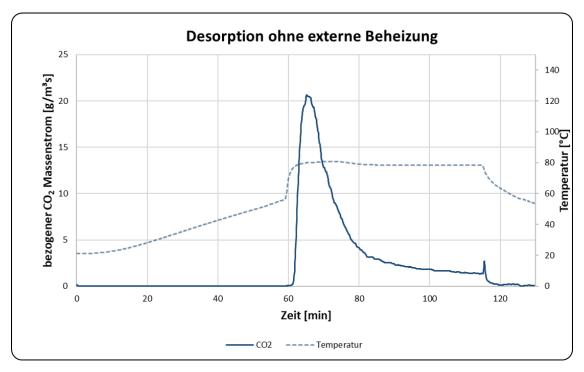


Abbildung A.8: Unskalierter Desorptionsversuch ohne externe Beheizung des Festbettes

Bezugswert Mittelwert V1 & V2 27,6 gReferenzwert Desorption 17,2 gSkalierungsfaktor 1,6 Desorptionen Masse CO₂ Masse CO₂ skaliert 200 mbar_{a} 18,55 g29,68 g300 mbar_a 21,98 g35,17 g300 mbar_a 20,06 g32,10 g300 mbar_a 32,24 g20,15 g 400 mbar_{a} 28,38 g17,74 g 400 mbar_{a} 24,11 g38,58 g 400 mbar_{a} 13,54 g21,66 g 500 mbar_{a} 17,36 g27,78 g600 mbar_a 18,58 g29,73 g 700 mbar_{a} 16,27 g26,03 g37,5 g/h Dampf 15,67 g25,07 g75 g/h Dampf 29,94 g18,71 g 105 g/h Dampf 23,37 g37,39 g

77

Tabelle A.1: Skalierung der gesamt desorbierten CO_2 Massen

34,62 g

21,64 g

150 g/h Dampf

