

Ein neues Konzept zur CO₂-Bereitstellung aus Luft als Gaswäsche mit ionischen Flüssigkeiten

Peter Kussin*, Tobias Stegmaier, Christian Müller, Friedemann Mörs und Frank Graf

DOI: 10.1002/cite.202300140

 This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Im Artikel wird ein neuartiges Direct Air Capture (DAC)-Verfahren vorgestellt, das auf einer Gaswäsche mit ionischen Flüssigkeiten (IL: ionic liquids) beruht. Auf Basis von Voruntersuchungen wurden ein hydrophobes und ein hydrophiles IL-System für die experimentellen Untersuchungen in einer Versuchsanlage ausgewählt. Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass mit dem neuartigen Verfahren konzentriertes CO₂-Produktgas aus der Umgebungsluft gewonnen werden kann.

Schlagwörter: CO₂-Gewinnung aus Luft, Direct Air Capture-Verfahren, Gaswäsche, Ionische Flüssigkeiten

Eingegangen: 01. September 2023; *revidiert:* 15. November 2023; *akzeptiert:* 21. Februar 2024

A New Concept for CO₂ Supply from Air as Gas Scrubbing with Ionic Fluids

The present work reports on a novel Direct Air Capture (DAC) process, which is based on gas scrubbing with ionic liquids (IL). Based on previous experience, a hydrophobic and a hydrophilic IL system were selected for the test in a pilot plant. As part of this work it was possible to prove that concentrated CO₂ product gas can be obtained from the ambient air with IL gas scrubbing.

Keywords: CO₂ recovery from air, Direct air capture process, Gas scrubbing, Ionic fluids

1 Einleitung


Um weltweit die Klimaziele zu erreichen, wird neben der Substitution fossiler Brennstoffe als Energiequelle auch die CO₂-Abscheidung aus der Atmosphäre und bei Prozessen mit nicht vermeidbaren CO₂-Emissionen (z. B. Zementherstellung, Glasindustrie) notwendig werden. Derzeit zeigen alle energiestrategischen Modelle, dass auch künftig nicht alle technologiebedingten CO₂-Emissionen zu vermeiden sind und daher Technologien mit negativen CO₂-Emissionen zur Kompensation benötigt werden. Dieser Zusammenhang wird auch im aktuellen IPCC-Bericht beschrieben. Dort wird die Notwendigkeit von Direct Air Capture (DAC)-Verfahren als ein elementarer Bestandteil des Konzepts einer Netto-Null-Treibhausgasbilanz bezeichnet [1]. Im Vergleich mit der CO₂-Gewinnung aus Punktquellen (z. B. ca. $y_{\text{CO}_2,0} \approx 12\%$ bzw. ca. 120 000 ppm CO₂ in Verbrennungsgasen [2]) ergibt sich für die CO₂-Bereitstellung aus Luft ($y_{\text{CO}_2,0} \approx 420$ ppm CO₂ [3]) grundsätzlich ein höherer thermodynamischer Mindestenergieaufwand (Differenz der spezifischen Gibbs-Energien) [4]. Daher liegt in der Erarbeitung eines intelligenten Energie-Managements für jede DAC-Technologie eine besondere

Herausforderung. Die derzeit entwickelten Technologien zur CO₂-Abscheidung aus Luft lassen sich nach [5] in folgende Technologiekategorien unterteilen:

DAC-Hochtemperaturverfahren (HT-DAC): Bei diesen Verfahren wird das CO₂ aus der Umgebungsluft meist mit NaOH- oder KOH-Lösung in Kontakt gebracht (Absorption), wobei sich die entsprechenden Alkalikarbonate bilden. Die so entstandene Alkalikarbonatlösung wird in einer Kaustifizierungsstufe mit Ca(OH)₂-Lösung (Löschkalk) wieder zur ursprünglichen Alkalimetallhydroxidlösung regeneriert, wobei sich schwerlösliches CaCO₃ bildet und ausfällt. Das feste CaCO₃ wird dem Flüssigkeitskreislauf entzogen und der Kalzinierung (Kalkbrennen) zugeführt. Bei der Kalzinierung wird das Karbonat durch Wärmezufuhr bei ca. 900 °C unter Bildung von Branntkalk

¹Peter Kussin (kussin@dvgw-ebi.de), ¹Tobias Stegmaier,

¹Christian Müller, ¹Friedemann Mörs, ¹Dr. Frank Graf

 <https://orcid.org/0000-0003-4396-3731>

¹DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie, Gastechologie/Verfahrenstechnik, Engler-Bunte-Ring 1-9, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

(CaO) und CO₂ zersetzt. Anschließend wird der Brantkalk durch Zugabe von Wasser (Kalklöschchen) wieder zu Ca(OH)₂ regeneriert und erneut der Kautifizierungsstufe zur Verfügung gestellt. Das kanadische Unternehmen Carbon Engineering hat ein entsprechendes Verfahren im Maßstab einer Pilotanlage betrieben. Derzeit wird in Texas eine Anlage im industriellen Maßstab (0,5–1,0 Mt_{CO₂}a⁻¹) errichtet [6]. Für den Demonstrationsbetrieb wird in [7] ein spezifischer Energiebedarf von 2,78 MWh t⁻¹ CO₂ angegeben.

DAC-Tiefemperaturverfahren (LT-DAC): Diese Technologiegruppe basiert auf einer adsorptiven CO₂-Anreicherung aus der Umgebungsluft. Das CO₂ wird hierbei an einer Feststoffoberfläche adsorbiert und in einem zweiten Verfahrensschritt in konzentrierter Form desorbiert. Die Desorption kann dabei über Druck-, Temperatur- oder Feuchtwechsel initiiert werden.

Die technische Umsetzung der Verfahrenskonzepte mit Temperaturwechsel wurden im technischen Maßstab am weitesten durch die Firmen Climeworks und Global Thermostat umgesetzt. Das DAC-Verfahren der Firma Climeworks basiert auf der chemisorptiven Bindung des CO₂-Moleküls an aminaktivierter Zellulose (nanofibrillated cellulose (NFC) [8]). Bei Temperaturen um 100 °C wird das CO₂ unter Vakuum wieder freigesetzt, da diese Bindungen thermisch nicht sehr stabil sind. Das Climeworks-Verfahren ist das erste kommerzielle DAC-Verfahren und ist daher das Referenzverfahren für alle weiteren Entwicklungen im DAC-Bereich. Trotz des niedrigen Temperaturniveaus der Desorption stellt die notwendige thermische Energie beim Climeworks-Verfahren (2,5 kWh kg_{CO₂}⁻¹ [7]) den Hauptanteil des Gesamtenergiebedarfs dar [9]. Dieser resultiert vornehmlich aus der quasikontinuierlichen Betriebsweise der einzelnen Sorptionsmodule, wobei jedes Modul im ständigen Wechsel erwärmt (Desorption) und gekühlt (Adsorption) wird. Gegenwärtig errichtet das Unternehmen auf Island eine DAC-Anlage mit einer geplanten Kapazität von 36 kt_{CO₂}a⁻¹ (Mammoth) [10].

Das US-Unternehmen Global Thermostat betreibt eine Pilotanlage, die ebenfalls auf Basis von Ad- und Desorption arbeitet. Genauere Informationen zum Verfahren liegen jedoch nicht vor. Nach [11] ist das Verfahren im Rahmen des Haru Oni-Projekts für die CO₂-Bereitstellung vorgesehen. Das Haru Oni-Projekt ist ein Vorhaben zum Aufbau einer PtL-Prozesskette in Chile. Das Projekt wird unter der Leitung von HIF GLOBAL in Zusammenarbeit mit weiteren Partnern (Porsche AG, Siemens Energy AG, Enel Green Power S.p.A., ENAP, ExxonMobil Central Europe Holding GmbH) bearbeitet. In [12] wird ein DAC-Konzept mit einem hydroxidbeladenen Ionenaustauscherharz beschrieben. Für die CO₂-Gleichgewichtsbeladung des Harzes, die sich in Luft einstellt, wurde eine Abhängigkeit von der Luftfeuchte nachgewiesen. Teile des adsorbierten CO₂ wurden infolge erhöhter Luftfeuchte wieder freigesetzt. Die Verfahren mit Feuchtwechsel spielen derzeit für die technische Umsetzung keine Rolle.

Unter den sonstigen Entwicklungsansätzen, die sich ausnahmslos in einem frühen Stadium befinden, sind auch Ansätze, bei denen die Ad- und Desorption von CO₂ elektrochemisch betrieben wird. Durch den Wegfall von thermischen Transferprozessen erwarten die Entwickler einen sehr niedrigen spezifischen Energiebedarf von ca. 0,6 kWh t_{CO₂}⁻¹. Bei dem zugrundeliegenden Chemismus handelt es sich um eine Carboxylierung von Chinon [13]. Dieser Ansatz wird derzeit am intensivsten von dem Startup-Unternehmen Verdox verfolgt [14].

Ein weiterer Ansatz besteht in der Verwendung von sogenannten MOFs (Metallic Organic Frameworks). MOFs sind kristalline Materialien, die aus metallorganischen Koordinationskomplexen aufgebaut sind und eine hochporöse Struktur mit großen inneren Oberflächen aufweisen [15, 16]. Dadurch bieten sich diese hervorragend als Adsorbens an. Jedoch weisen momentan MOFs noch eine geringe Selektivität bezüglich CO₂ in Luft auf, besonders bei hoher Luftfeuchte [17, 18].

An der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT wurde ein neuer verfahrenstechnischer Ansatz entwickelt, bei dem der für konventionelle chemische Waschverfahren notwendige permanente Temperaturwechsel zwischen Absorption und Desorption entfällt. Anstelle der thermischen Desorption wird das Waschmittel, das sich durch einen vernachlässigbaren Dampfdruck auszeichnet, hierbei durch Druckwechsel regeneriert. Ein isothermer Apparatebetrieb (Ab- und Desorption bei gleicher Temperatur) in Verbindung mit einem Waschmittelkreislauf (Prinzip der Gaswäsche) lässt einen vergleichsweise geringeren Energiebedarf erwarten und führt so zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Konventionelle chemische CO₂-Gaswäschen, wie sie beispielsweise zur Aufbereitung von Erd- oder Biogas genutzt werden, zeichnen sich u. a. dadurch aus, dass die Ab- und Desorptionskolonnen bei hohem Gasdurchsatz betrieben werden, wodurch selbst im Absorber bei niedrigen Temperaturen ein merklicher Austrag von Waschmittel erfolgen kann (Abb. 1) [19]. In der Desorptionskolonne kommt es auf Grund der höheren Temperatur zu einem noch größeren Verlust an Waschmittel in die Gasphase, welches dann über den CO₂-reichen Gasstrom aus der Regenerationsstufe austragen wird. Zusätzlich entzieht der Phasenwechsel dem System Energie in Form der Verdampfungsenthalpie [20]. Trotz einer nachgelagerten Kondensation zur Waschmittelfrückführung wird ein Teil des Waschmittels über die Abgase in die Umgebungsluft freigesetzt [21].

Im neuen DAC-Konzept der Gaswäsche sind ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, IIs) als Waschmedien vorgesehen. Diese weisen den Vorteil eines vernachlässigbaren Dampfdrucks [22] auf und können entsprechend problemlos mit großen Gasströmen in Kontakt gebracht und bei Vakuum regeneriert werden [23]. An der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut liegen langjährige Erfahrungen zur IL-Gaswäsche für die

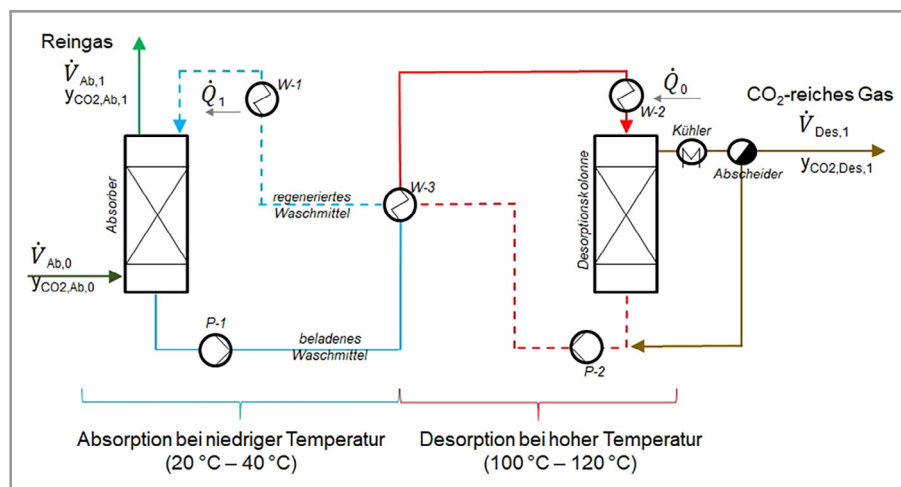


Abbildung 1. Prinzipieller Aufbau einer Gaswäsche zur CO₂-Entfernung.

Biogasaufbereitung [23–25] und für die Aufbereitung von Rauchgasen vor. Im Gegensatz zu diesen beiden Anwendungsfällen wurde das Verfahren weiter an die erhöhten Anforderungen einer DAC-Anwendung, die sich aus dem niedrigen CO₂-Anteil in der Atmosphäre ergeben, angepasst. So wurde eine Temperaturerhöhung bei der Regeneration zur verbesserten Desorption notwendig, um die erforderliche niedrige Beladung des IL-Waschmittels am Absorbereintritt zu erreichen. Mit Blick auf die o. g. Einteilung der DAC-Verfahren nach den Technologiekategorien ordnet sich das neue Konzept unter die LT-DAC-Verfahren ein, wobei für die Desorption der Temperaturwechsel durch einen Druckwechsel unterstützt wird. Der Machbarkeitsnachweis dieses DAC-Konzeptes wurde im Rahmen des vom BMWK-geführten MethFuel-Projektes (<https://www.methquest.de/ueber-methquest/methfuel/>) erbracht. Dabei lag der Fokus auf dem kontinuierlichen Betrieb sowie der Bereitstellung eines konzentrierten CO₂-reichen Produktgases.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Demonstration der Gaswäsche mit ionischen Flüssigkeiten zur CO₂-Bereitstellung aus Luft vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse, die in einer Versuchskampagne generiert wurden, diskutiert und bewertet.

Tabelle 1. Vergleich typischer Eigenschaften organischer Waschmittel und ionischer Flüssigkeiten.

Eigenschaft	Organische Waschmittel	Ionische Flüssigkeiten [26]
Dampfdruck	besitzen einen Dampfdruck	kein nennenswerter Dampfdruck
Entflammbarkeit	meist entflammbar	nicht entflammbar
Viskosität ε [mPa s]	0,2 bis 100	20 bis > 1000 ^{a)}

a) Wegen der Synthetisierbarkeit von ionischen Flüssigkeiten zu supramolekularen ionischen Netzwerken sind auch deutlich höhere Viskositätswerte möglich [27].

2 Neues DAC-Konzept – Gaswäsche mit ionischen Flüssigkeiten

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Salze, deren Schmelztemperatur bei Normbedingungen unterhalb von 100 °C liegt, werden als ionische Flüssigkeiten (ILs) bezeichnet. Bei vielen ILs liegt die Schmelztemperatur sogar bei Raumtemperatur oder darunter. Diese werden in der Literatur als Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) bezeichnet.

Tab. 1 zeigt einen Vergleich der Eigenschaften organischer Lösemittel sowie ionischer Flüssigkeiten. Insbesondere der niedrige Dampfdruck ionischer

Flüssigkeiten verspricht für den Einsatz als Waschmittel bei absorptiven Gasreinigungsverfahren Vorteile hinsichtlich der Regeneration, da keine nennenswerten Mengen an Waschmittel mit dem Produktgas am Ausgang der Desorptionskolonne ausgetragen werden.

Eine weitere Untergruppe der ILs sind die Task Specific Ionic Liquids (TSILs), bei denen zielgerichtet spezielle funktionelle Gruppen in den Molekülaufbau integriert werden. In der Literatur finden sich verschiedene Verfahrensansätze mit diversen ILs für die Abscheidung von CO₂ [28–32]. Durch die Funktionalisierung z. B. mit Amingruppen werden die chemisorptiven Eigenschaften bezüglich der CO₂-Aufnahme optimiert. Das CO₂ wird dann über eine Säure-Base-Reaktion als Carbamat in das Ion eingebaut. Allerdings wirkt sich die erhöhte CO₂-Beladung auf die IL-Viskosität nachteilig aus. Die grundsätzlich im Vergleich mit Wasser höhere Viskosität wird durch die CO₂-Einbindung weiter erhöht, sodass ggf. der Stockpunkt erreicht wird und das IL nicht mehr pumpfähig ist. Des Weiteren kann die Erhöhung der Viskosität zu einer Stofftransportlimitierung führen. Es hat sich für höherviskose funktionalisierte ILs nach [24] als zweckmäßig erwiesen, diese nur verdünnt mit einer niedrigviskosen IL ohne Amingruppe (Träger-IL) einzusetzen. Daher wurden auch

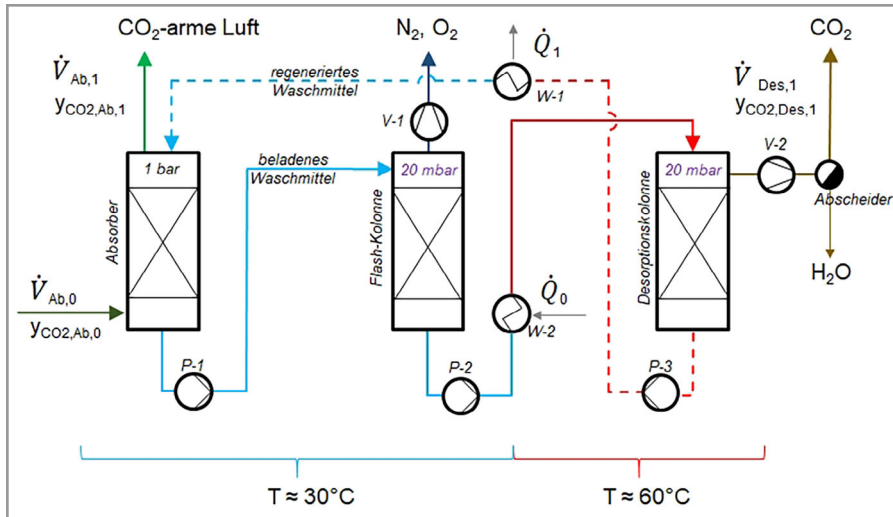


Abbildung 2. Schematisches Fließbild des neuen DAC-Ansatzes mit IL-Gaswäsche.

die vorgesehenen Versuche zur DAC-Gaswäsche immer mit IL-Mischungen durchgeführt.

Ionische Flüssigkeiten spielen derzeit in der Industrieproduktion hinsichtlich der nachgefragten Mengen keine nennenswerte Rolle. Insbesondere aminfunktionalisierte ILs werden überwiegend in kleinen Mengen synthetisiert. Daher handelt es sich bei ILs um kostenintensive Produkte, deren Preise über einen weiten Bereich streuen.

2.2 Konzeptbeschreibung

Das neue DAC-Konzept mit IL-Gaswäsche basiert auf der Eigenschaft des niedrigen Waschmitteldampfdrucks. Dieser ermöglicht eine Desorption der beladenen Waschflüssigkeit unter Vakuumbedingungen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen. Abb. 2 zeigt das Funktionsschema des neuen DAC-Konzeptes.

Das CO₂ der zugeführten Umgebungsluft ($y_{\text{CO}_2, \text{Ab}, 0}$) wird im Absorber im Waschmittel (IL) gelöst, das am Kopf der Kolonne aufgegeben wird. Die CO₂-arme Luft ($y_{\text{CO}_2, \text{Ab}, 1}$) verlässt den Absorber am Kolonnenkopf. Der Absorber wird dabei unter Atmosphärendruck und bei einer Temperatur von ca. 30 °C betrieben. Die beladene Waschflüssigkeit wird über die Pumpe P1 zum Eintritt in die Flash-Kolonne gefördert. Hierbei wechselt das Waschmittel bei gleichbleibender Temperatur in die Vakuumstufe der Prozesskette. Wegen ihres vergleichsweise hohen Partialdrucks lösen sich neben CO₂ auch Stickstoff und Sauerstoff infolge von Physisorption zu geringen Teilen im Waschmittel. Auch Wasser wird in Abhängigkeit vom verwendeten IL-System (hydrophob oder hydrophil) im Waschmittel akkumuliert. In der Flash-Kolonne findet bei 30 °C und einem Unterdruck von $p = 20 \text{ mbar}$ (abs.) eine erste Desorption statt. Dem Waschmittel werden hierbei durch Druckabsenkung vorwiegend N₂, O₂, H₂O und geringe Mengen CO₂ über die

Vakuumpumpe V-1 entzogen. Insbesondere Sauerstoff muss zum Großteil in der Flash-Stufe ausgetrieben werden, da er anderenfalls die aminfunktionalisierten ILs in der nachfolgenden Desorptionsstufe, die bei höherer Temperatur betrieben wird, schädigt [24]. Der Hauptteil des gelösten CO₂ verbleibt im Waschmittel und verlässt die Kolonne am Sumpf über eine zweite Pumpe P-2. Anschließend wird über den Wärmetauscher W-2 die beladene IL auf ca. 60 °C erwärmt und der Desorptionskolonne am Apparatekopf zugeführt. Das niedrige Temperaturniveau der benötigten Desorptionswärmen ermöglicht bei einer technischen Anwendung die Nutzung kalorisch minderwertiger Abwärme, wie sie

beispielsweise bei der Elektrolyse anfällt. In der Desorptionskolonne werden die Carbamat-Bindungen durch die erhöhte Temperatur aufgebrochen und das freiwerdende CO₂ über die Vakuumpumpe V-2 abgesaugt. In einem nachgeschalteten Abscheider kondensiert das ausgetriebene Wasser und wird vom CO₂-reichen Produktgas abgetrennt.

2.3 Experimenteller Aufbau

Für die Demonstration des neuen DAC-Konzeptes (Abb. 2) wurde eine vorhandene Versuchsanlage, die zuvor bei der CO₂-Abtrennung aus Biogas verwendet wurde, um eine zusätzliche Absorptionskolonne erweitert. Im Versuchsbetrieb wird dem Absorber über den Kolonnensumpf Luft aus dem hauseigenen Druckluftnetz ($y_{\text{H}_2\text{O}, \text{Ab}} \approx 700 \text{ ppm}$ bzw. 3 % relative Luftfeuchte) zugeführt. Als Vakuumpumpen haben sich Membranpumpen als zweckmäßig erwiesen. Zur Wärmezufuhr und -abfuhr werden Thermo- und Kryostaten verwendet.

Die Dimensionierung der Anlagenteile erfolgte auf Basis von Voruntersuchungen. Als Kolonneneinbauten wurden strukturierte Packungen und Raschig-Ringe verwendet. Die Kolonne wurde aus Glas gefertigt, um die Flüssigkeitsverteilung innerhalb der Kolonne visuell beurteilen zu können (Abb. 3). Der CO₂- und der Feuchtegehalt der Gasphase wurde mit einem Micro-GC bestimmt.

Tab. 2 zeigt charakteristische Daten der verwendeten Trennapparate.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Vorarbeiten

Vor der Errichtung der Versuchsanlage wurde in Laborversuchen die CO₂-Anreicherung in ionischen Flüssigkeiten

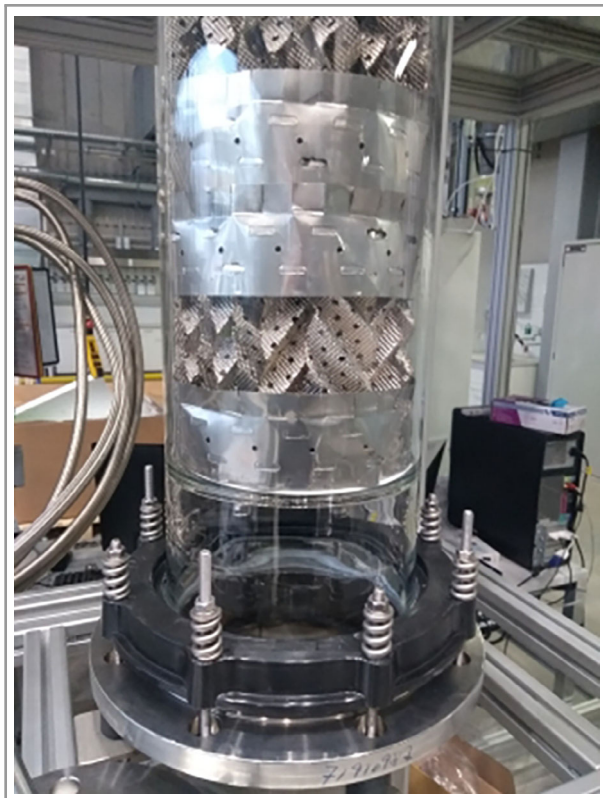


Abbildung 3. Glasabsorber ($D = 200$ mm) mit Packung.

bei einer Gasphasenkonzentration von $y_{\text{CO}_2,0} \approx 400$ ppm sowie deren Regeneration überprüft. Hierfür wurden CO_2 -Durchbruchkurven (DBK) für ein IL-System, das sich bei der Biogasapplikation als zweckmäßig erwiesen hat [23], aufgenommen. Als Gasphase wurden Modellgase (CO_2 in N_2) für zwei verschiedene CO_2 -Konzentrationsniveaus verwendet. Das Modellgas wurde über ein Tauchrohr in den temperierten IL-Absorber geführt und am Austritt mittels GC-Analytik hinsichtlich des CO_2 -Gehaltes analysiert (Abb. 4). Der zeitliche Konzentrationsverlauf für CO_2 am Reaktorausgang korrelierte mit der CO_2 -Beladung.

Erreichte die CO_2 -Konzentration am Reaktorausgang die Eingangskonzentration, wurde der Versuch beendet. Für die anschließende Regeneration wurde das IL-System unter

Vakuum auf ca. 90 °C erwärmt und solange mit N_2 durchströmt (ca. 6 h), bis am Reaktorausgang kein CO_2 detektiert wurde. Um eine ausreichende IL-Regeneration (Desorption) zu gewährleisten, wurden vergleichsweise intensive Regenerationsbedingungen gewählt. Mit dem regenerierten IL wurde ein zweiter DBK-Versuch durchgeführt. Abb. 5 zeigt die CO_2 -DBK für das frische und das regenerierte IL.

Die Kurven der normierten CO_2 -Anteile am Absorbatausgang zeigen, dass sich CO_2 auch unter sehr niedrigen Partialdrücken (ca. $p_{\text{CO}_2,0} \approx 0,4$ mbar bzw. $y_{\text{CO}_2,0} \approx 400$ ppm) im IL anreichern lässt. Die Flächen oberhalb der Kurven stehen dabei für die absorbierten CO_2 -Mengen. Zum anderen zeigen die nahezu identischen Verläufe, dass das Waschmittel (IL) unter Vakuum bei moderaten Temperaturen (ca. 90 °C) gut zu regenerieren ist. Letztlich bestätigen die Ergebnisse, dass die stofflichen Voraussetzungen für die Umsetzung des neuen DAC-Konzeptes hinsichtlich der Ab- und Desorption gegeben sind.

3.2 Auswahl geeigneter ILs

Ausgehend von IL-Systemen, die sich in vorangegangenen Arbeiten [23, 24] für die CO_2 -Absorption aus Rohbiogas als geeignet erwiesen haben, wurde von der Firma IoLiTec eine Literaturstudie durchgeführt und in Absprache mit DVGW-EBI weitere IL-Systeme im Labormaßstab synthetisiert und charakterisiert. Im Vergleich zur Biogas-Applikation, bei der ein hoher Partialdruck ($p_{\text{CO}_2,0} \gg 400$ mbar) vorliegt, spielt die Beladung durch Physisorption bei der DAC-Anwendung infolge des niedrigen Partialdrucks nur eine untergeordnete Rolle. Entscheidend für die CO_2 -Gleichgewichtsbeladung des Waschmittels ist daher die durch Chemisorption an funktionalisiertem IL gebundene CO_2 -Menge. Somit wurde eine IL-Mischung mit möglichst hohem Anteil an aminfunktionalisiertem IL gesucht.

Die oben genannte IL-Mischung aus der Biogasanwendung besteht aus dem hydrophilen Prolinat (aminfunktionalisiertes IL) und einem hydrophoben Träger-IL. In Laborversuchen mit feuchter Luft zeigte sich, dass die Aufnahme von Wasser letztlich zu einer Phasentrennung der Mischung führt, bei der sich der Großteil der aktiven Komponente ([BDiMIM] [Pro]) in der wässrigen Phase befand. Unter verfahrenstechnischen Aspekten bedeutet

Tabelle 2. Angaben zu den verwendeten Kolonnen.

Parameter	Absorber	Flash-Kolonne	Desorptionskolonne
Innendurchmesser D [mm]	200	70	100
Einbauten	Raschig Pak	Raschig-Ringe ($d = 7$ mm)	Raschig-Ringe ($d = 7$ mm)
Werkstoff	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl
Spezifische Oberfläche a [m^2m^{-3}]	200	630	630
Höhe der Einbauten H [mm]	2600	2100	1400

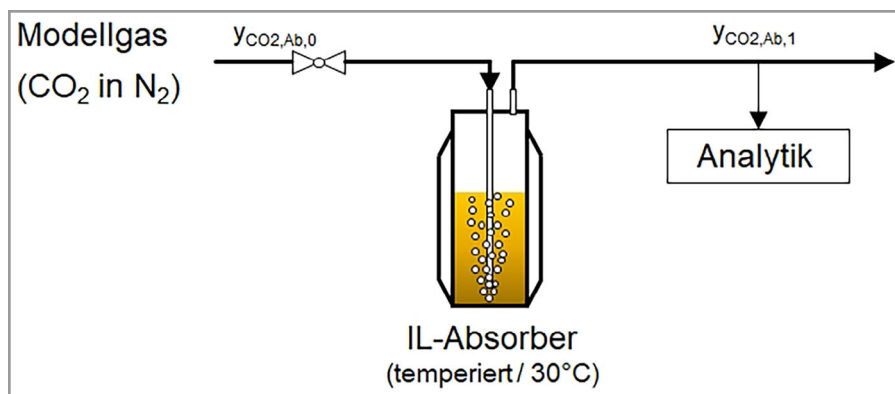


Abbildung 4. Versuchsaufbau zur Aufnahme einer DBK.

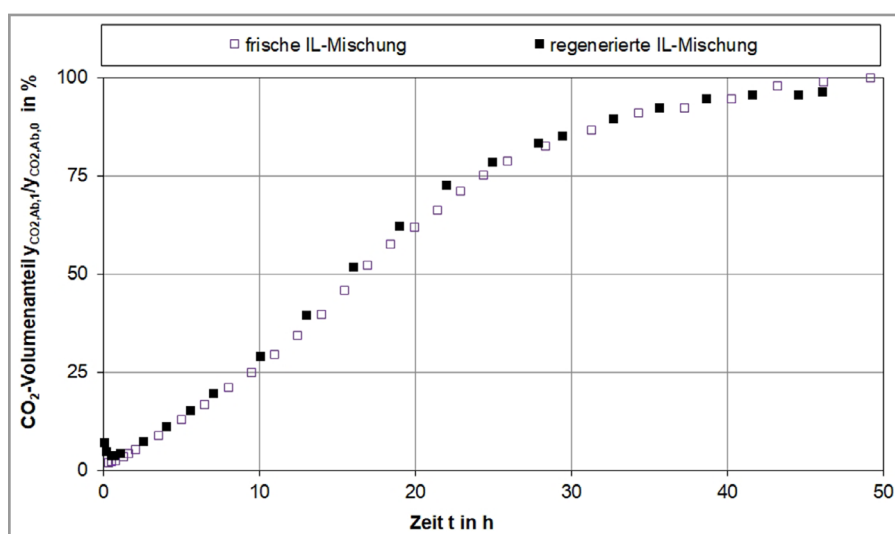


Abbildung 5. CO₂-DBK für frisches und regeneriertes IL (10 Ma.-% TSIL in RTIL; $\dot{V} = 100 \text{ L h}^{-1}$; $y_{\text{CO}_2,0} = 430 \text{ ppm}$).

die Entstehung eines zweiphasigen Fluids einen wesentlichen technologischen Nachteil. Aus diesem Grund wurden die nächsten Laborversuche mit einer vollständig hydrophilen IL-Mischung durchgeführt ([BDiMIM] [Pro] in [EMIM] [Ac]). Wie erwartet, entstand bei diesem System keine zweite Phase infolge eines steigenden Wassergehalts. Stattdessen zeigte sich bei einem Prolinatanteil von kleiner 10 Ma.-% eine Mischungslücke für das unbeladene IL-System, was ebenfalls zu einer zweiten Phase führte. Ein höherer Prolinat-Anteil in der IL-Mischung konnte mit [P4444] [Pro] erreicht werden. Ein weiterer Vorteil dieses Prolinats gegenüber [BDiMIM] [Pro] liegt in der wesentlich schnelleren und kostengünstigeren Herstellung. Letztlich wurde eine IL-Mischung aus zwei hydrophoben IL synthetisiert, sodass bei diesem IL-System im Gegensatz zu den anderen IL-Mischungen auch der funktionalisierte IL-Teil hydrophob war. Dieses komplett hydrophobe System ([P66614] [Pro] in [P66614] [BTA]), das nach

Literaturangaben für die CO₂-Aufnahme empfohlen wird, konnte jedoch im Laborversuch hinsichtlich CO₂-Beladung und Regeneration nicht überzeugen (Löslichkeitsbestimmungen im Autoklav nach [24]).

Für die anstehenden Versuche wurden letztlich folgende zwei IL-Systeme ausgewählt:

- IL-System 1 (hydrophil): 10 Ma.-% [P4444] [Pro] in [EMIM] [Ac]
- IL-System 2 (hydrophob): 10 Ma.-% [P4444] [Pro] in [BDiMIM] [BTA]

Weitere Informationen zu beiden IL-Systemen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Für die Charakterisierung der genannten IL-Mischungen wurden neben Literaturdaten auch Ionen-Chromatogramme (IC) erstellt, die insbesondere für die Beurteilung von Reinheit, Desaktivierung bzw. Alterung im Rahmen der Versuchskampagnen geeignet sind.

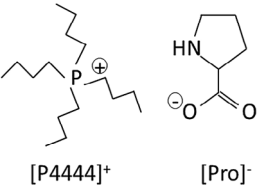
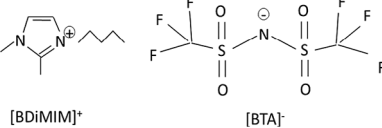
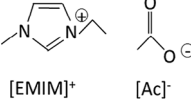
3.3 Ergebnisse zur CO₂-Abtrennung in der Versuchsanlage

Für die ersten orientierenden Versuche in der Versuchsanlage wurde Druckluft als CO₂-haltiger Feed sowie eine preisgünstige hydrophile IL-Mischung (IL-System 1) als Waschmittel eingesetzt. Es wurde

trockene Luft verwendet, um zu Beginn der Versuchsarbeiten den Einfluss der Luftfeuchte auf das Waschmittel zu reduzieren. Abb. 6 zeigt die Zusammensetzung des Produktgases am Ausgang der Desorptionskolonne. Die CO₂-Reinheit des Produktgases liegt bei $y_{\text{CO}_2,\text{Des1}} \approx 98 \%$ (wasserfrei), wobei ca. 45 % des CO₂ abgeschieden wurden (CO₂-Abscheidegrad $\eta_{\text{CO}_2,\text{Abs}} \approx 45 \%$). Über eine Komponentenbilanz um den Absorber konnte gezeigt werden, dass sich Wasser auch bei niedrigem Feed-Partialdruck in der IL-Mischung anreichert. Infolgedessen wird Wasser auch in den anschließenden Desorptionsstufen als Gasbestandteil wieder freigesetzt, wobei der Großteil im CO₂-reichen Produktgas der letzten Stufe anfällt, da sich hier durch die Temperaturerhöhung zusätzlich der Gleichgewichtsdruck für Wasser erhöht.

Im nächsten Versuch wurde die verwendete Druckluft vor dem Absorbereintritt befeuchtet, sodass die relative Luftfeuchte ca. 30 % (8000 ppm) betrug. Der zugeführte

Tabelle 3. Verwendete IL-Waschmittel mit hydrophobem und hydrophilem Träger-IL.

	IL-System 1	IL-System 2	
TSIL (aminfunktionalisiert)	Name	Tetrabutylphosphoniumprolinat	
	Kürzel	[P4444][Pro]	
	Reinheit und Wassergehalt	$x_{IL} > 97 \text{ Mol.-%}$; $x_{H_2O} < 5 \text{ Mol.-%}$	
	Struktur	 [P4444] ⁺ [Pro] ⁻	
Wasser-löslichkeit	Hydrophil		
Träger-IL	Name	Butyl-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat
	Kürzel	[BDiMIM][BTA]	[EMIM][Ac]
	Reinheit und Wassergehalt	$x_{IL} > 99 \text{ Mol.-%}$; $x_{H_2O} < 0,1 \text{ Mol.-%}$	$x_{IL} > 95 \text{ Mol.-%}$; $x_{H_2O} < 1 \text{ Mol.-%}$
	Struktur	 [BDiMIM] ⁺ [BTA] ⁻	 [EMIM] ⁺ [Ac] ⁻
Wasser-löslichkeit	Hydrophob	Hydrophil	

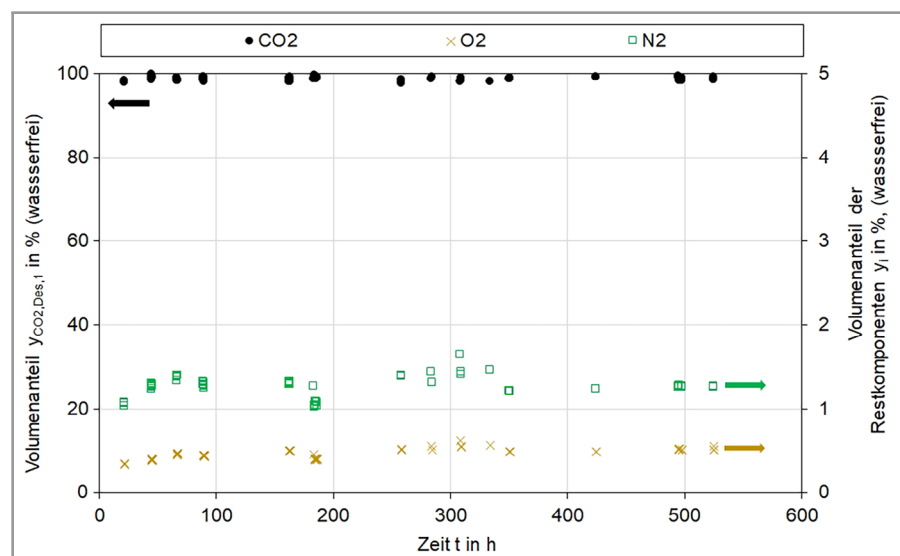


Abbildung 6. IL-System 1: CO₂-reiches Produktgas (Desorber) bei trockenem Feedgas. Absorber: $\dot{V}_{Ab,0} = 20 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ Druckluft, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar (abs.)}$, $y_{H_2O,Ab,0} \approx 700 \text{ ppm}$; $y_{CO_2,Ab,0} \approx 400 \text{ ppm}$. Desorptionskolonne: $T \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \approx 6 \text{ mbar (abs.)}$.

Luftstrom wurde reduziert, um den erwarteten Wassereintrag in die ILs zu begrenzen. Dennoch kam es nach der Desorptionsstufe, insbesondere nach der Vakuumpumpe, zu einer signifikanten Kondensatbildung (siehe Abb. 2).

Versuchs, bei dem trockene Luft verwendet wurde, niedriger. In Verbindung mit den gemessenen Produktgasströmen bedeuten die vergleichsweise erhöhten Volumenanteile an N₂ und O₂ eine vermehrte Desorption dieser Komponenten.

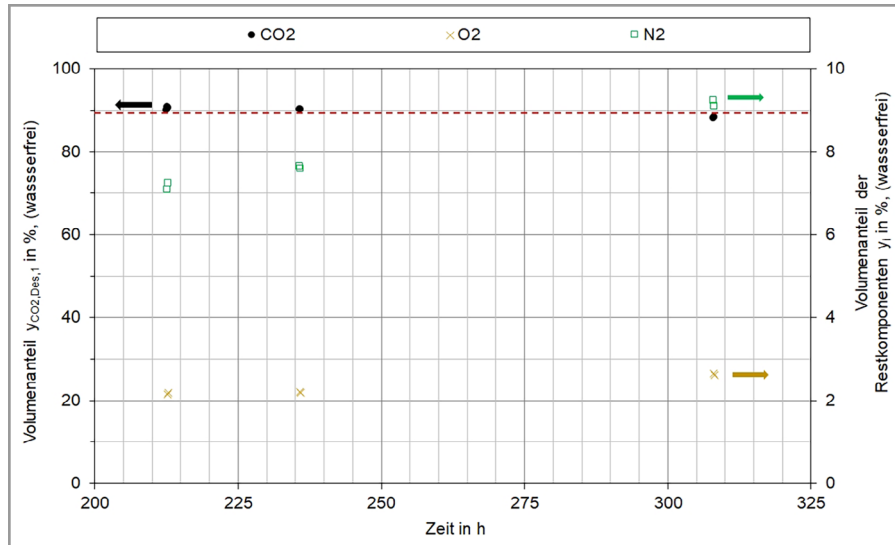


Abbildung 7. IL-System 1: CO₂-reiches Produktgas (Desorber) bei feuchtem Feedgas. $\dot{V}_{Ab,0} = 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Druckluft; $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$ (abs.), $y_{\text{H}_2\text{O},\text{Ab},0} \approx 8000 \text{ ppm}$; $y_{\text{CO}_2,\text{Ab},0} \approx 400 \text{ ppm}$. Desorptionskolonne: $T \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \approx 40 \text{ mbar}$ (abs.).

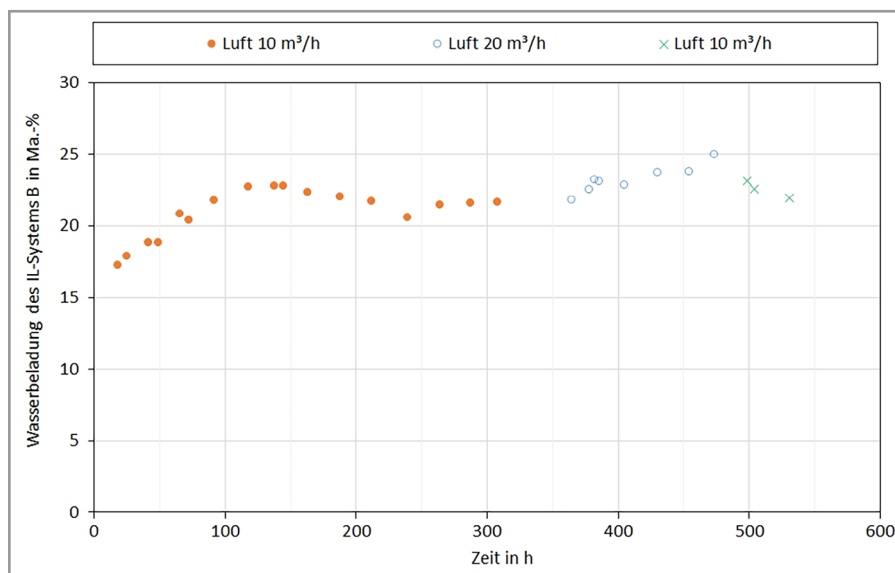


Abbildung 8. Wasseraufnahme des hydrophilen IL-Systems 1.

Dies lässt auf eine verstärkte Anreicherung im IL während der Absorption schließen. Der CO₂-Abscheidegrad $\eta_{\text{CO}_2,\text{Abs}}$ reduziert sich deutlich von 45 % auf 30 % und die CO₂-Selektivität des Waschmittels fällt niedriger aus.

Für diese Versuchsbedingungen wurde mittels Karl-Fischer-Analyse eine Wasserbeladung des IL-Waschmittels von ca. 20 Ma.-% ermittelt. Neben der Volumenzunahme des Waschmittels führt der hohe Wassereintrag während der Absorption zu einer erhöhten Gasfreisetzung aufgrund des zusätzlich desorbierten Wassers in der Desorptionskolonne. Dies hat einen erhöhten Druck in der Desorptionsstufe

gemäß der Kennlinie der Vakuumpumpe zur Folge. Daher wird die IL-Regeneration verschlechtert. Für die Einstellung eines niedrigeren und vergleichbaren Regenerationsdruckes wäre eine leistungsstärkere Vakuumpumpe notwendig gewesen.

Eine weitere mögliche Ursache für den reduzierten CO₂-Abscheidegrad könnte die Minderung der CO₂-Gleichgewichtsbeladung durch Co-Absorption von Wasser sein. Ebenso kann gefolgert werden, dass sich die zunehmende Wasserbeladung des Waschmittels negativ auf die Produktgasqualität auswirkt. Auch muss darauf hingewiesen werden, dass die damit verbundene Volumenzunahme des Waschmittels zu einem erhöhten Energiebedarf führt. Die Änderung des zugeführten Luftstroms im Absorber hat des Weiteren gezeigt, dass die Wasseraufnahme des IL-Waschmittels reversibel ist (Abb. 8).

Nachdem sich für einen Feed von $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ eine Wasserbeladung des IL von ca. $B_{\text{H}_2\text{O}} \approx 22 \text{ Ma.-%}$ eingestellt hat (orangefarbene Messpunkte), führt die Verdoppelung des Feeds zu einer steigenden Beladung (blaue Messpunkte). Die Feed-Reduktion auf die ursprünglichen $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ führt zur erneuten Einstellung des anfänglichen Beladungsniveaus (grüne Messpunkte). Somit kann die IL-Beladung mit Wasser in Abstimmung mit der im Absorber zugeführten Wasserfracht (Feuchteanteil) eingestellt werden.

Die weiteren Versuche wurden mit der hydrophoben IL-Mischung (IL-System 2; siehe Tab. 3) durchgeführt, um den Wassereintrag in das Waschmittel zu reduzieren. Im Vorfeld wurden im Labor Versuche zur Wasserbeladung des IL-Systems durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei einer Wasserzugabe von ca. 2 Ma.-% eine Mischungslücke auftritt, die zur Phasentrennung der ursprünglich homogenen Mischung führt. Für die Versuche mit dem IL-System 2 stellt dieser ermittelte Wert eine H₂O-Grenzbeladung dar. Wird diese überschritten, ist infolge der Phasentrennung mit Störungen in der Versuchsdurchführung zu rechnen.

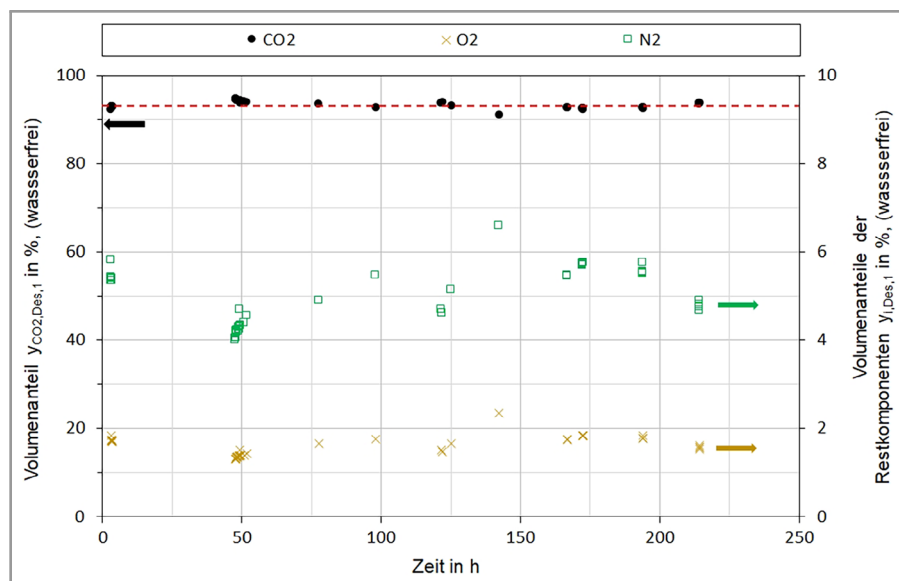


Abbildung 9. IL-System 2: CO₂-reiches Produktgas (Desorber) bei feuchtem Feedgas. $\dot{V}_{Ab,0} = 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Druckluft; $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar (abs.)}$, $y_{\text{H}_2\text{O},Ab,0} \approx 4600 \text{ ppm}$; $y_{\text{CO}_2,Ab,0} \approx 400 \text{ ppm}$. Desorptionskolonne: $T \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \approx 25 \text{ mbar (abs.)}$.

Abb. 9 zeigt die Ergebnisse mit dem IL-System 2 bei reduzierter Feuchte im Feedgas. Die Karl-Fischer-Analyse ergab für diese Bedingungen eine Wasserbeladung des IL-Waschmittels von ca. 2 Ma.-%, d. h. $\approx 1/10$ der Beladung von IL-System 1. Erwartungsgemäß stellte sich in der Desorptionskolonne infolge der verringerten Wasseraufnahme während der Absorption auch ein niedrigerer Desorptionsdruck von 25 mbar ein. Im Produktgasstrom erhöhte sich der CO₂-Anteil auf $y_{\text{CO}_2,Des,1} \approx 94 \%$ (wasserfrei). Des Weiteren wurde eine ungefähre Verdopplung des Produktgasstroms am Ausgang der Desorptionskolonne gemessen. Diese Ergebnisse passen gut zu dem erhöhten CO₂-Abscheidegrad im Absorber von ca. 78 %.

Obwohl der Versuch mit reduzierter Gasfeuchte ($y_{\text{CO}_2,0} = 4600 \text{ ppm}$) durchgeführt wurde, zeigt die ermittelte IL-Wasserbeladung hinsichtlich des Waschmittelvolumens einen deutlich verminderten Einfluss der Gasfeuchte. Der reduzierte Wassereintrag in den Waschmittelkreislauf während der Absorption in Form einer niedrigeren Gasfeuchte erhöht den CO₂-Abscheidegrad sowie die CO₂-Produktgasmenge.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die kontinuierliche CO₂-Bereitstellung aus Luft mittels IL-Gaswäsche wurde über einen Zeitraum von mehreren hundert Stunden für zwei verschiedene IL-Mischungen demonstriert. Dabei wurden im Produktgas CO₂-Gehalte zwischen 89 und 98 Vol.-% (wasserfrei) nachgewiesen. Der IL-Hersteller konnte nach Vergleichen der

Ionen-Chromatogramme für die verwendeten IL-Systeme keine Alterungseffekte erkennen.

Es hat sich gezeigt, dass sich bei Verwendung von hydrophilem Träger-IL neben einem geringeren CO₂-Gehalt im Produktgas Luftfeuchte in der IL-Mischung als Wasser akkumuliert. Infolgedessen nimmt bei unzureichender Desorptionsleistung das Waschmittelvolumen deutlich zu. Aus verfahrenstechnischer Sicht bedeutet dies einen erhöhten Energieaufwand für das DAC-Verfahren, da zusätzliche Massenströme gefördert, erwärmt und gekühlt werden müssen, was zu höheren Betriebskosten (operational expenditure, OPEX) führt. Des Weiteren sind die Apparate größer auszulegen, das bedeutet erhöhte Investitionskosten (capital expenditure, CAPEX). Die technologisch zweckmäßige Maßnahme wäre die

Anpassung der installierten Vakuumeistung, sodass die Waschmittelregeneration verbessert wird. In jedem Fall bleibt es aber bei der Erhöhung von CAPEX und OPEX. Der Wassereintrag in das IL-System wird beim Einsatz eines hydrophoben Träger-IL (System 2) deutlich reduziert. Für vergleichbare Betriebsbedingungen fiel die H₂O-Beladung beim hydrophoben IL-System 2 auf ca. 1/10 der Beladung für das hydrophile IL-System 1. Allerdings muss auch für das hydrophobe System die Feuchtezufuhr über den Absorber-Feed begrenzt werden, da es ansonsten im Waschmittel bei zu hohem Wasseranteil zu einer Phasentrennung kommt, die den verfahrenstechnischen Betrieb negativ beeinflussen kann.

Erste Abschätzungen zur Wirtschaftlichkeit weisen den Wärmebedarf der IL-Regeneration als einen wesentlichen Faktor der OPEX-Kosten aus. Hierbei ergibt sich der Bedarf hauptsächlich aus dem hohen Träger-IL-Anteil. Ein Vorteil der IL-Gaswäsche gegenüber anderen DAC-Verfahren besteht in der Möglichkeit, die Regeneration mit kalorisch minderwertiger Wärme bei 60 °C durchzuführen. Obwohl der IL-Dampfdruck allgemein als vernachlässigbar eingestuft wird, wurde bei den Versuchen in allen gasführenden Rohren IL-Niederschlag an der Leitungswand gefunden. Insbesondere die abgeführte CO₂-arme Luft aus dem Absorber steht infolge des hohen Durchsatzes im Verdacht, nennenswerte IL-Mengen aus dem System zu entfernen. Bestätigt sich diese Annahme, kann der IL-Verlust die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens infolge der hohen IL-Kosten maßgeblich reduzieren. Ein Ansatz zur weiterführenden Verfahrensoptimierung stellt die Integration einer Kondensationsstufe im Vakuumbereich der Desorption vor

dem Saugstutzen der Vakuumpumpe dar. Diese Maßnahme reduziert den abzusaugenden Gasvolumenstrom und erlaubt einen niedrigeren Desorptionsdruck, der eine verbesserte IL-Regeneration zur Folge hat. Weiteres Optimierungspotenzial liegt in der Identifikation günstigerer IL-Systeme. Gelingt es, das anfallende Kondensat aufzureinigen, liefert das Verfahren neben dem Wertstoff CO₂ auch Wasser aus der Umgebungsluft. Besonders für trockene Regionen (z. B. MENA) bietet die zusätzliche Bereitstellung von Wasser interessante Vorteile.

Danksagung

Die vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen des Verbundvorhabens „MethQuest“ im Teilprojekt „MethFuel“ (Förderkennzeichen: 03EIV041A) durchgeführt und vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) finanziert.

Open access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

a	[m ² m ⁻³]	spezifische Oberfläche der Einbauten
B	[Ma.-%]	Wasserbeladung des IL-Systems
d	[mm]	Füllkörperdurchmesser
D	[mm]	Innendurchmesser der Kolonne
H	[mm]	Höhe der Kolonneneinbauten
p	[bar]	Druck
\dot{Q}	[W]	Wärmestrom
T	[°C]	Temperatur
V	[mL]	Volumen
\dot{V}	[m ³ h ⁻¹]	Volumenstrom der Gasphase
y	[Vol.-%, ppm]	Volumenanteil einer Komponente in der Gasphase

Griechische Symbole

ε	[mPa s]	dynamische Viskosität
η	[%]	Abscheideeffizienz
ρ	[kg m ⁻³]	Dichte

Indizes

Ab	Absorption
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Des	Desorption
IL	ionic liquid (ionische Flüssigkeit)
0	Zufuhr bzw. Eingang
1	Abfuhr bzw. Ausgang

Abkürzungen

CAPEX	capital expenditure (Investitionskosten)
DAC	Direct Air Capture
IL	ionic liquid (ionische Flüssigkeit)
MOF	metallic organic framework
OPEX	operational expenditure (Betriebskosten)

Literatur

- [1] IPCC, *Climate Change 2022*, Working Group III contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change 2022.
- [2] G. Cerbe, *Grundlagen der Gastechnik: Gasbeschaffung – Gasverteilung – Gasverwendung*, 7th ed., Hanser, München 2008.
- [3] <https://www.statista.com/statistics/1091926/atmospheric-concentration-of-co2-historic/> (Accessed on June 20, 2023)
- [4] J. Wilcox, *Carbon Capture*, Springer, New York 2012.
- [5] M. Fasihi, O. Efimova, C. Breyer, *J. Cleaner Prod.* **2019**, 224, 957–980. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.086>
- [6] <https://carbonengineering.com/news-updates/construction-direct-air-capture-texas/> (Accessed on April 03, 2023)
- [7] P. Viebahn, *Entwicklungsstand und Forschungsbedarf von Direct Air Capture – Ergebnis einer multidimensionalen Analyse*, Energiewirtschaftliche Tagesfragen **2019**.
- [8] J. A. Wurzbacher, C. Gebald, S. Brunner, A. Steinfeld, *22nd Int. Symp. on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22)* **2016**, 283, 1329–1338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.035>
- [9] P. Viebahn, O. Zelt, M. Fishedick, J. Hildebrand, S. Heib, D. Becker, J. Horst, M. Wietschel, S. Hirzel, *Technologien fuer die Energiewende Politikbericht: Teilprojekt A im Rahmen des strategischen BMWi-Leitprojekts "Trends und Perspektiven der Energieforschung"*, Wuppertal **2018**.
- [10] <https://climeworks.com/news/climeworks-announces-groundbreaking-on-mammoth> (Accessed on April 03, 2023)
- [11] <https://globalthermostat.com/2021/04/global-thermostat-to-supply-equipment-needed-to-remove-atmospheric-co2-for-hifs-haru-oni-efuels-pilot-plant/> (Accessed on February 06, 2023)
- [12] K. S. Lackner, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2009**, 176 (1), 93–106. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-01150-3>
- [13] S. Voskian, T. A. Hatton, *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12 (12), 3530–3547. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9EE02412C>
- [14] <https://verdox.com/technology> (Accessed on June 20, 2023)
- [15] S. R. Wenger, L. A. Hall, D. M. D'Alessandro, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, 11 (23), 8442–8449. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00133>
- [16] A. Kumar, D. G. Madden, M. Lusi, K.-J. Chen, E. A. Daniels, T. Curtin, J. J. Perry, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54 (48), 14372–14377. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201506952>
- [17] Y. Abdullatif, A. Sadiq, N. Mir, Y. Bicer, T. Al-Ansari, M. H. El-Naas, A. I. Amhamed, *RSC Adv.* **2023**, 13 (9), 5687–5722. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ra07940b>
- [18] M. M. Sadiq, M. P. Batten, X. Mulet, C. Freeman, K. Konstas, J. I. Mardel, J. Tanner, D. Ng, X. Wang, S. Howard, M. R. Hill, A. W. Thornton, *Adv. Sustainable Syst.* **2020**, 4 (12), 2000101. DOI: <https://doi.org/10.1002/adsu.202000101>
- [19] W. Boll, G. Hochgesand, C. Higman, E. Supp, P. Kalteier, W.-D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.

- [20] X. Shi, H. Xiao, H. Azarabadi, J. Song, X. Wu, X. Chen, K. S. Lackner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59* (18), 6984–7006. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201906756>
- [21] T. Fröhlich, S. Blömer, D. Münter, L.-A. Brischke, *CO₂ Quellen für die PtX Herstellung in Deutschland Technologien, Umweltwirkung, Verfügbarkeit*, **2019**.
- [22] J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *AIChE J.* **2001**, *47* (11), 2384–2389. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690471102>
- [23] F. Ortloff, F. Graf, T. Kolb, *Energie Wasser Prax.* **2019**, *2*, 56–59.
- [24] F. Ortloff, M. Roschitz, M. Ahrens, F. Graf, T. Schubert, T. Kolb, *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *195*, 413–430. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.014>
- [25] F. Ortloff, *Separation of CO₂ from biogas using ionic liquids*, Ph.D. Thesis, *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* **2023**.
- [26] H. Pfründer, *Ganzzell-Biokatalyse in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten*, Ph.D. Thesis, Technische Universität München **2005**.
- [27] S. L. Craig, *Angew. Chem.* **2009**, *121* (15), 2683–2685. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200805603>
- [28] X. Luo, C. Wang, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2017**, *3*, 33–38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2016.10.005>
- [29] T. Ma, J. Wang, Z. Du, A. A. Abdeltawab, A. M. Al-Enizi, X. Chen, G. Yu, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2017**, *58*, 223–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.01.017>
- [30] T. B. H. Nguyen, E. Zondervan, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 4845–4853. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04247>
- [31] M. B. Shiflett, D. W. Drew, R. A. Cantini, A. Yokozeki, *Energy Fuels* **2010**, *24* (10), 5781–5789. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef100868a>
- [32] F. Zareie-kordshouli, A. Lashani-zadehgan, P. Darvishi, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2017**, *62*, 46–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.04.011>