

CO₂ Capture in Heating, Ventilation and Air Conditioning Systems Linked with On Site Conversion to Chemical Fuels in Miniaturized Plants

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Dominik Johannes Heß

Tag der mündlichen Prüfung: 08.09.2026

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Meurer

Kurzzusammenfassung

Die Herausforderungen bei der Bekämpfung des Klimawandels reichen über die reine Vermeidung von Treibhausgas-Emissionen hinaus. Es muss zusätzlich CO_2 aus der Luft abgetrennt werden, um einerseits negative Emissionen und andererseits nachhaltige kohlenstoffhaltige Produkte zu erzeugen. Direct Air Capture (DAC) ist eine technologische Möglichkeit der Abtrennung von atmosphärischem CO_2 .

Als ersten Themenpunkt widmet sich diese Arbeit der Einbettung von DAC in einen europäischen bzw. deutschen CO_2 -Markt. Dabei sind diverse rechtliche Rahmenbedingungen nicht klar definiert. Es fehlt beispielsweise an einer eindeutigen Regelung für negative Emissionen und wie diese in den europäischen Emissionshandel EU-ETS zu integrieren sind. Allein die Kontrolle und Zertifizierung der Entnahme von Treibhausgasen ist nicht abschließend geklärt. Dabei könnte DAC einen substanziell zur Kohlenstoffneutralität Deutschlands und Europas beitragen. Gerade die in dieser Arbeit im Fokus stehenden gebäudeintegrierten DAC-Module könnten ein großes ungenutztes Potential an installierter Lüftungsleistung ausnutzen und so alleine in Deutschland mehr als 17 Mio. Tonnen CO_2 im Jahr abscheiden. Eine zusätzliche Wärmeintegration mit chemischen Synthesen hin zu wertvollen Produkten könnte dabei sogar den Energiebedarf der eigentlich sehr energieintensiven Technologie stark senken.

Die Frage wie DAC-Module in bestehende Lüftungsanlagen integriert werden könnten, wird im zweiten Teil dieser Arbeit behandelt. Zunächst wurden die verschiedenen verfügbaren Technologien hinsichtlich ihrer Eignung zur Integration in Lüftungsanlagen untersucht und die Niedertemperatur-DAC als geeigneter Kandidat identifiziert. Die gute Skalierbarkeit und Sicherheit des Betriebs sprechen für diese Technologie. Für ein besseres Verständnis der inneren Vorgänge der Anlage wurde eine Simulation in Simulink aufgesetzt. Kern ist dabei die Modellierung des Adsorbers in Matlab. Dieser wurde als Festbett modelliert und die Differenzialgleichungen per Finite-Differenzen-Methode numerisch gelöst. Berücksichtigt wurden dabei die Adsorption von

CO₂ und Wasser, während die restlichen Bestandteile der Luft als inert betrachtet wurden. Kennzahlen der Adsorbentmaterialien wurden der Literatur entnommen. Es wurden zwei unterschiedliche Varianten implementiert: Eine aminofunktionalisierte Nanocellulose von Climeworks und ein aminbasiertes Ionentauscherharz namens Lewatit VP OC 1065 von Lanxess. Die Dimensionierung eines Einheitsmoduls für die jeweiligen Materialien erfolgte anhand eines prototypischen Gebäudes. Die Regeneration wurde unter Vakuum und direkter Dampf injektion durchgeführt. Die weiteren Komponenten der Fließbildsimulation waren das Gebäude, in dem anwesende Personen den CO₂-Gehalt der Abluft anheben, das Energiesystem, das mit Solarthermie und verknüpftem Energiespeicher die nötige Wärme zur Verfügung stellt, sowie die Lüftung selbst, die entweder auf Nennleistung läuft oder nach der CO₂-Konzentration im Gebäudeinnern geregelt wird. Die PV-Energieerzeugung, die Außentemperatur und die Personenzahl folgen dabei einem Tagesgang. Die Ergebnisse der Modellierung zeigen zunächst, dass die Adsorption annähernd isotherm verläuft und der Adsorber mit Nanocellulose (NC) bei einer Abscheideeffizienz von etwa 75% startet, die im Verlauf immer weiter sinkt und somit die Zykluszeit über die mittlere Abscheideeffizienz entscheidet. Lewatit zeigt ein ähnliches Verhalten, durchläuft zu Beginn allerdings ein Maximum. Bei der Regeneration zeigt sich, dass ein substantieller Teil der Wärme durch die Kondensation von Wasserdampf und Adsorption von Wassermolekülen eingetragen wird. Die erste Studie der Gesamtsimulation macht deutlich, dass feuchte Luft zu einem Anstieg des thermischen Energiebedarfs führt, da der Adsorber beim Einleiten der Regeneration bereits gut mit Wasser gesättigt ist und dieses Wasser wieder verdampft und ausgeschieden werden muss. Daraus ergeben sich für eine DAC ein optimaler Standort mit trockenen und kalten Bedingungen. Es zeigte sich nämlich, dass niedrige Temperaturen die CO₂ Abscheidekapazität erhöhen, indem die Gleichgewichtsbeladung steigt. Im Vergleich der Gebäudetypen, die sich in der Anzahl an Personen und entsprechend erhöhten CO₂-Gehalten unterscheiden, wird deutlich, dass ein hohes CO₂-Level vor allem Auswirkungen auf die Abscheiderate und weniger auf den Energiebedarf hat, zumindest solange die Lüftung auf Nennleistung läuft. Erst wenn diese den CO₂-Gehalt aktiv hin zu höheren Werten regelt, entstehen Energieersparnisse, allerdings auf Kosten einer insgesamt deutlich geringeren Abscheiderate. Die Zykluszeit hat Einfluss auf beide Kennzahlen. Lange Zyklen führen zu einer besseren thermischen Energieeffizienz bei verminderter Abscheiderate. Auf diese wirkt sich auch die Dimensionierung des Wärmespeichers aus. Ein zu kleiner Speicher führt dazu, dass die DAC energielimitiert betrieben wird und ihre Zyklen nicht ideal fahren kann.

Die bisherigen Zahlen wurden für eine ideale Wärmerückgewinnung bestimmt, die in der Realität so nicht umzusetzen ist. Für realistischere Werte zum Energieverbrauch wurden deshalb zwei Dampferzeugungsprozesse entwickelt und ausgelegt. Gemeinsam ist dabei, dass das Dampf-CO₂-Gemisch nach der DAC auskondensiert werden muss, um die beiden Stoffe voneinander zu trennen. Zunächst wurde eine Wärmepumpe eingesetzt, um die latente Wärme der Kondensation für die Verdampfung des Speisewassers nutzen zu können, die sich allerdings als zu energieintensiv herauskristallisiert hat. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass eine Trennung von Verdampfen und Überhitzen einen großen Nutzen hat. So kann verfügbare Abwärme mit nur 50°C genutzt werden und nur ein kleiner Teil der Wärme muss zum Überhitzen auf hohem Temperaturniveau bereitgestellt werden. Eine zweite Variante arbeitet mit einer zusätzlichen Verdichterstufe hinter der DAC, die den Druck und so die Siedetemperatur leicht anhebt. Dadurch wird eine Wärmeintegration möglich. Trotz des elektrischen Energiebedarfs der zusätzlichen Verdichterstufe ist diese Variante der Dampferzeugung durchaus energieschonend zu betreiben.

Als weitere Variante der DAC-Implementierung in Gebäuden wurde die DAC im Kreislauf betrieben, um lediglich die Luftqualität hoch zu halten aber keine kalte Außenluft ansaugen zu müssen. Dabei zeigt sich, dass das System mit einem Gebäude mit Wärmerückgewinnung in der Lüftung konkurrieren kann und deutlich besser als ein Gebäude ohne Wärmerückgewinnung abschneidet mit dem zusätzlichen Vorteil des gewonnenen CO₂.

Die Techno-ökonomische-Analyse ergab, dass die Kosten für CO₂ aus einer DAC von den Kapitalkosten dominiert werden und somit vor allem die Abscheiderate einen großen Einfluss auf die Kosten hat. Somit sind Szenarien mit vielen Personen und kurzen Zyklen ideal und führen zu möglichen Kosten unter 300€ je Tonne. Auch die Szenarien mit einem realistischen Dampfkreislauf können konkurrenzfähig sein mit Kosten unter 360€ je Tonne CO₂. Somit ist abschließend gezeigt, dass der Einbau von DAC in Lüftungsanlagen Synergien erzeugt und auch wie eine Umsetzung aussehen könnte.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde ein neuartiges DAC-System basierend auf der Absorption von CO₂ in wässriger L-Argininlösung untersucht. Das System bestehend aus Absorber und Elektrodialyse zur Regeneration und hat dabei das Potential eine weitere wettbewerbsfähige Technologie im DAC-Markt zu werden. Vorteile sind das ungiftige Absorbens, die rein elektrische und relativ effiziente Regeneration, sowie die Eigenschaften eines flüssigen Sorptionsmittels (Pumpbarkeit, einfacher Austausch degradiierter Lösung,

kontinuierlicher Betrieb).

Erste Modellierungen ergaben, dass das Absorbersystem stofftransportlimitiert ist. Daher wurden in dieser Arbeit neuartige Gyroidstrukturen auf ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht, da sie in vorangegangenen Studien einen geringen Druckverlust mit guter Absorptionsrate kombinieren konnten. Um diese bewerten zu können, wurde ein neues Messverfahren für die Ermittlung des aktuellen CO_2 -Gehalts in der Lösung entwickelt. Basis dessen war die Vermessung der maximalen Beladung bei Begasung mit reinem CO_2 und mit Luft. Es zeigte sich eine deutliche Anreicherung, selbst bei 400ppm der Luft. Diese Aufkonzentration ist ausreichend, um von der Elektrodialyse verarbeitet zu werden. Es konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Beladung gefunden werden. Mit Hilfe dieser Korrelation ist es möglich die Absorptionsrate der verschiedenen Einbauten zu bestimmen. Dazu wurde zunächst eine industrielle Standardpackung, bestehend aus Pall-Ringen mit einer spezifischen Fläche von $350 \text{ m}^2 \text{ m}^{-1}$ vermessen. Im Vergleich dazu wurden drei Gyroide mit spezifischen Oberflächen von 143, 242 und $336 \text{ m}^2 \text{ m}^{-1}$ additiv in Polymer gefertigt. Der Gyroid mit $242 \text{ m}^2 \text{ m}^{-1}$ wurde zusätzlich aus Metall gedruckt, um eine Referenz mit sehr guter Benetzung zu erhalten. Es zeigte sich, dass die Gyroide sehr gut für die Anwendung in einer DAC geeignet sind. Gerade der mittlere Gyroid mit $242 \text{ m}^2 \text{ m}^{-1}$ zeigte einen höheren Stofftransport von CO_2 in die Lösung bei gleichzeitig geringerem Druckverlust verglichen mit den Pall-Ringen. Bei gleichem CO_2 -Stofftransport wies der Gyroid einen geringeren Druckabfall auf. Bei gleicher spezifischer Oberfläche wie die Pall-Ringe hat der Gyroid zwar einen deutlich höheren CO_2 -Stoffstrom in die Flüssigkeit, es kommt allerdings zum Blockieren einiger der engen Kanäle, was zu einem erhöhten Druckverlust führt. Der größte Gyroid mit $143 \text{ m}^2 \text{ m}^{-1}$ zeigte starke Rinnsalbildung wodurch der Stofftransport stark eingeschränkt wurde. Dennoch konnte er bei deutlich geringerem Druckverlust an die Pall-Ringe heranreichen, welche ebenfalls an großen Rinnsalen litten. Die gute Benetzung der Metalls konnte zumindest bei dieser Geometrie keine signifikante Verbesserung des Stofftransports herbeiführen. Dennoch wurden die Benetzungseigenschaften des additiv gefertigten Polymers (Formlabs High Temp Resin) untersucht, um in Zukunft Einbauten optimal gestalten zu können. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem Winkel der gedruckten Oberfläche relativ zur x-y-Ebene des Druckers, wobei ein Winkel von 0° , d. h. parallel zum Druckbett, die besten Benetzungseigenschaften zeigte (am hydrophilssten). Verschiedene Oberflächenbehandlungen brachten eine Verringerung des Kontaktwinkels mit per PE-CVD abgeschiedenem SiO_2 als beste Variante.

Die Modellierung des Druckverlustes ergab, dass ein angepasster packungsspezifischer Druckverlustbeiwert einer modifizierten Ergun-Gleichung das Verhalten der Gyroide gut abbilden kann. Über den hier verwendeten Bereich der Gasbelastung und spezifischen Oberfläche zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Messdaten mit der Modellierung. Die Modellierung des Stofftransport erzielte ebenfalls gute Ergebnisse, allerdings nur bei geringen Gas- und Flüssigkeitsbelastungen. Bei höheren Werten wurde der Stofftransport unterschätzt.

Beim Betrieb der Elektrodialyse zeigte sich, dass mit abnehmender Beladung auch der CO_2 -Massenstrom aus der Anlage abnimmt, die elektrische Leistung aber konstant bleibt. Damit steigt der spezifische Energieverbrauch. Im mit Luft erreichbaren Beladungsbereich blieb ein um die Hälfte reduzierter CO_2 -Strom im Vergleich zum Optimalbetrieb. Entsprechend verdoppelte sich der spezifische Energiebedarf. Diese Kennzahlen wurden in einer TEA analysiert, um die zukünftigen Kosten des abgeschiedenen CO_2 zu ermitteln.

Dabei zeigte sich, dass die Performance der Gesamtanlage durchaus wirtschaftlich und konkurrenzfähig ist. Vor allem bei Einsatz der feinen Gyroide mit hoher Leistungsdichte in Kombination mit geringen Gas- und hohen Flüssigkeitsbelastungen konnten Kosten von gut 300€ je Tonne erzielt werden. Diese sind somit im gleichen Bereich wie für das gebäudeintegrierte DAC-System oben. Damit ist hier der Proof-of-Concept gelungen und die in dieser Arbeit generierten Daten können als Basis eines Scale-Up dienen.

Es ist damit in dieser Arbeit schlüssig herausgearbeitet worden, dass lüftungsintegrierte DAC in verschiedenen Konfigurationen einen signifikanten Beitrag zur kohlenstoffneutralen Wirtschaft liefern können und es noch großes Potential bei der Entwicklung neuer Abscheidetechnologien gibt. Weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht vor allem in der realen Umsetzung solcher Systeme im großen Maßstab.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	i
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xvii
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik von Direct Air Capture	3
2.1. Feststoffbasierte Systeme	5
2.1.1. Thermische Regeneration (Niedertemperatur-DAC)	5
2.1.2. Elektrische Regeneration (ESA)	7
2.2. Flüssigkeitsbasierte Systeme	7
2.2.1. Thermische Regeneration (Hochtemperatur-DAC)	8
2.2.2. Elektrische Regeneration	9
2.3. Kommerzielle Verbreitung und ökonomische Performance	10
3. Ziel der Arbeit	15
4. Einbindung von DAC in eine Kohlenstoffkreislaufwirtschaft	17
4.1. Prozessintegration von DAC in Syntheseketten	20
4.2. DAC im deutschen Energie- und Rechtssystem	21
4.3. Integration in Gebäudeinfrastruktur	24
5. Prozesssimulation einer gebäudeintegrierten DAC-Anlage	25
5.1. Konfiguration des Gesamtsystems	25
5.1.1. Technologieauswahl der DAC	25
5.1.2. Komponenten und deren Verschaltung	28

5.1.3.	Dimensionierung eines Standardmoduls anhand der als Demonstrator vorgesehenen Lüftungsanlage des IMVT	30
5.1.4.	Betriebsparameter und Szenarien	31
5.2.	Modellierung und Methoden	32
5.2.1.	LT-DAC-Modul	33
5.2.2.	Stoffbilanzen und Dispersionsmodell	37
5.2.3.	Energiebilanz	44
5.2.4.	Adsorptionsisothermen	45
5.2.5.	Gebäude	57
5.2.6.	Lüftung	59
5.2.7.	Energiesystem- und speicher	60
5.2.8.	Dampfkreislauf und Wärmeintegration	61
5.2.9.	Kreislaufbetrieb der DAC	66
5.2.10.	Techno-ökonomische Analyse	70
5.2.11.	Software und Implementierung	72
5.3.	Ergebnisse	73
5.3.1.	Charakterisierung der DAC	73
5.3.2.	Vergleich der Adsorbentien	80
5.3.3.	Ergebnisse der Systemsimulation	81
5.3.4.	Implementierung eines Dampfkreislaufs	102
6.	Das L-Arginin-DAC-System	115
6.1.	Aufbau des Systems	116
6.2.	L-Arginin als Absorbens	117
6.3.	Das L-Arginin-CO ₂ -System	120
6.3.1.	Modellierung der Absorberkolonne	123
6.3.2.	Absorbereinbauten	123
6.3.3.	Regeneration mittels Elektrodialyse	137
6.4.	Experimentelle Methoden	139
6.4.1.	Bestimmung der Absorptionsrate	139
6.4.2.	Grundlagenversuche im Labor	141
6.4.3.	Additive Fertigung, Materialcharakterisierung- und Modifikation	146
6.4.4.	Kontaktwinkelmessung	149
6.4.5.	Oberflächenmodifikation	151
6.4.6.	Netzmittel	152
6.5.	Ergebnisse	153
6.5.1.	Maximale Beladung der L-Argininlösung	153

6.5.2.	Kalibrierkurve für die Leitfähigkeitskorrelation . . .	155
6.5.3.	Druckverlust der Packungen	161
6.5.4.	Absorptionsrate der Einbauten	164
6.5.5.	Geruchseliminierung mittels Aktivkohle	167
6.5.6.	Benetzungseigenschaften und Oberflächenmodifikationen	169
6.5.7.	Modellierung von Stofftransport, Druckverlust und $k_L A$ -Werten	173
6.5.8.	Betrieb der Elektrodialyse	176
6.5.9.	Techno-Ökonomische Analyse	178
6.5.10.	Kurzzusammenfassung und Bewertung	181
7.	Zusammenfassung und Ausblick	185
7.1.	Zusammenfassung	185
7.2.	Ausblick	188
Literatur		191
A.	Anhang zu Kapitel 5: Prozesssimulation einer gebäudeintegrierten DAC-Anlage	217
A.1.	Grundlagen der Simulation	217
A.2.	Desorption mit Wasserstoff	220
A.3.	Heatmaps des Adsorbermodells	222
A.3.1.	Nanozellulose	222
A.3.2.	Lewatit	226
A.4.	Heatmaps des Adsorbers für die Flowsheetsimulationen . . .	234
A.5.	Ergebnisse der Fließbildsimulationen	242
A.6.	Ergebnisse der TEA	244
B.	Anhang zu Kapitel 6: Das Arginin-DAC-System	245

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Grundprinzip eines jeden DAC Prozesses bestehend aus Capture und Regeneration. Aus HI-CAM Factsheet [26].	3
2.2.	Thermodynamisch gegebene minimale reversible Trennarbeit für die Separation von CO ₂ aus einem Gasgemisch. Berechnet nach Wilcox [188].	4
4.1.	Illustration eines anthropogenen Kohlenstoffkreislaufs mit Entnahme von CO ₂ , Umwandlung in Produkte, Speicherung und Nutzung dieser. Aus: [47]	18
4.2.	Energetische Effizienz und Abdeckungsgrad für Wärme einer prozessintegrierten DAC-Anlage mit verschiedenen Prozessvarianten.	22
5.1.	Der Captureteil des Crowd Oil Konzepts mit einer zentralen DAC Anlage und zusätzlichem Energie und Luftmanagement, sowie dem eigentlichen Gebäude. Gestrichelte Pfeile: DAC im Zuluftstrang Durchgezogene Pfeile: DAC im Abluftstrang Adaptiert aus Heß et al. [74]	28
5.2.	Konstruktion der beiden Adsorbermodule. Links: Nanocellulosebett als zylindrische Schüttung, Rechts: Lewatitbett angeordnet als konzentrische Ringe mit Einströmfläche in Gelb und Ausströmfläche in Blau.	36
5.3.	Illustration der Finite Differenzen Methode zur Lösung des Dispersionsmodells, welches als Basis der DAC-Modellierung dient	40
5.4.	Illustration des Adsorptionsprozesses. Teilchen aus der Gasphase werden durch attraktive Kräfte zur Oberfläche hingezogen und haften an dieser. Links: Multilagen Physisorption; Rechts: Chemisorption. 1: (Ad-) Sorbens; 2: Adsorptiv; 3: Adsorbat (Monolage); 4: Physisorption Multilage; 5: Chemisorption	46

5.5. Wasserstoffbrückenbindungen bei der Physisorption von Wasser an der Oberfläche in mehreren Schichten. Adaptiert von Young et al. [200]	48
5.6. Reaktionsmechanismen der CO ₂ -Chemisorption an Amingruppen bei trockenen Bedingungen. Oben: Ammoniumcarbamat-Mechanismus; Unten: Carbamatsäurepaar. Adaptiert von Young et al. [200]	51
5.7. Adsorptionsisothermen für Nanocellulose bei trockenen Bedingungen für verschiedene Temperaturen. [195]	53
5.8. Adsorptionsisothermen für Lewatit bei trockenen Bedingungen für verschiedene Temperaturen. [201]	53
5.9. Reaktionsmechanismen der CO ₂ -Chemisorption an Amingruppen bei feuchten Bedingungen. Oben: Ammoniumhydrogencarbonat; Unten: Wasserstabilisierte Carbamatsäure. Adaptiert von Young et al. [200]	55
5.10. Adsorptionsisothermen für Nanocellulose und verschiedene relativen Feuchten φ und 20°C.	56
5.11. Adsorptionsisothermen für Lewatit und verschiedene relativen Feuchten φ und 20°C.	56
5.12. Regelkreis des PID Reglers zur Regelung der Lüftung mit Setpoint SP in ppm als Sollgröße und der Abweichung von diesem als Regelgröße.	59
5.13. Normierte Polynomfits der Temperatur und Sonnenstrahlung nach Soneye [157]	61
5.14. Dampfkreislauf mit idealen Annahmen: Perfekte Separation ohne Energieverlust, ideale Wärmeübertragung	63
5.15. Dampfkreislauf mit Wärmepumpe, um die Wärmerückgewinnung anzutreiben.	65
5.16. Dampfkreislauf mit zusätzlicher Brüdenkompression, um die Wärmerückgewinnung zu bewerkstelligen.	67
5.17. Wärmekonzepte gebäudeintegrierter DAC-Systeme. Oben: Kontrollierte Lüftung mit DAC in der Gebäudeabluft und nachgelagerter Wärmerückgewinnung. Unten: Kreislaufbetrieb mit direkter Rückführung der DAC-Abluft ins Gebäude nach zwischengeschalteter Luftkonditionierung. (AC)	68
5.18. Abscheideeffizienz des DAC Moduls mit Variation des Nennvolumenstroms von 22'000m ³ h ⁻¹ in 10%- Inkrementen.	74
5.19. CO ₂ Konzentration im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20\text{C}$)	75

5.20. CO ₂ Beladung im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20C$)	76
5.21. Temperatur im Adsorber während der Desorption mit Nanocellulose Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20C$)	77
5.22. CO ₂ Konzentration im Adsorber während der Desorption mit Nanocellulose Adsorbens.	78
5.23. Wasser Beladung im Adsorber während der Desorption mit Nanocellulose Adsorbens.	79
5.24. Vergleich der beiden Versionen des Adsorber-Moduls mit Lewatit und Nanocellulose Adsorbens in den jeweiligen Konstruktionen.	80
5.25. CO ₂ Konzentration im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20C$)	81
5.26. Einfluss der kritischen CO ₂ Austrittskonzentration $c_{CO_2,krit}$ auf den thermischen Energieverbrauch und die abgeschiedene CO ₂ -Masse in 48h für unterschiedliche Gebäudetypen, $\varphi = 0,4$ und $T = 20C = const.$	83
5.27. Einfluss der kritischen Abscheideeffizienz auf thermischen Energieverbrauch und abgeschiedene CO ₂ -Masse in 48h für unterschiedliche Gebäudetypen und $\varphi = 0,4$ und $T = 20C = const.$	85
5.28. Einfluss der kritischen Abscheideeffizienz auf thermischen Energieverbrauch und abgeschiedene CO ₂ -Masse in 48h für unterschiedliche Gebäudetypen und $\varphi = 0,4$ und $T = 20C = const.$ und eine reduzierte Heizleistung von 10% im Vergleich zum Standardfall.	86
5.29. Variation der relativen Feuchte der eingesaugten Luft und der damit korrelierende thermische Energiebedarf und die abgeschiedene Menge an CO ₂ in 48h mit Gebäude LH und $T = 20C = const.$	87
5.30. Variation der relativen Feuchte der eingesaugten Luft und der damit korrelierenden Masse an beiläufig abgeschiedenem Wasser in 48h.	88
5.31. Variation der relativen Feuchte und Temperatur, um den Einfluss von Wetterverhältnissen zu evaluieren. Szenarien sind charakterisiert durch die Mindesttemperatur des Tagesgangs und die relative Feuchte in %. Daten für 48h	89
5.32. Verlauf der gespeicherten Energiemenge im Wärmespeicher für ein Großraumbüro mit $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, Speicherkapazität von 120kWh und 38kWh minimaler Energiemenge für die Desorption.	90
5.33. Verlauf der gespeicherten Energiemenge im Wärmespeicher für ein Großraumbüro mit $\eta_{Cap,krit} = 35\%$, Speicherkapazität von 120kWh und 38kWh minimaler Energiemenge für die Desorption.	90

5.34. Verlauf der gespeicherten Energiemenge im Wärmespeicher für ein Großraumbüro mit $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, Speicherkapazität von 40 kWh und 38 kWh minimaler Energiemenge für die Desorption. .	92
5.35. Vergleich von Gebäudetypen und variablem $\eta_{Cap,krit}$ und der Einfluss auf Kapazität und thermische Energieeffizienz für einen großen Energiespeicher von 120kWh mit minimalem Speicherstand von 38kWh zur Desorption.	92
5.36. Vergleich von Gebäudetypen und variablem $\eta_{Cap,krit}$ und der Einfluss auf Kapazität und thermische Energieeffizienz für einen kleinen Energiespeicher von 40kWh.	94
5.37. Vergleich von thermischer Effizienz und abgeschiedenem CO ₂ für $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, $T = 20C$ und verschiedene Gebäudetypen für die unregelmäßige Lüftung (UnG), sowie die PID-geregelte Lüftung mit Setpoints 700 und 1000ppm.	95
5.38. Vergleich des Wärmebedarfs der Szenarien mit DAC im Kreislaufbetrieb ohne Frischluftansaugung mit klassischen Gebäudeheizungen mit und ohne WRG. Dabei werden Ergebnisse von Kim et al. [94] mit den durchgeführten Simulationen verglichen.	101
5.39. Vergleich der beiden Adsorbentien LW und NC für Szenarien mit $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, $\varphi = 40\%$, $T = 20C = const.$ und die drei Gebäudetypen.	101
5.40. Vergleich der LCOD der unterschiedlichen Szenarien.	110
5.41. Prozentuale Aufteilung des Capex der verschiedenen Szenarien außer S9 und S10.	111
6.1. Verfahrensfließbild mit den verschalteten Komponenten des L-Arginin-DAC-Systems.	116
6.2. Strukturformel von L-Arginin. [181]	117
6.3. Ionische Struktur von L-Arginin bei verschiedenen pH-Werten. [181]	119
6.4. Verteilung der Zustände bei Variation des pH-Werts. Übernommen aus [181] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.	119
6.5. Hägg-Diagramm für Kohlensäure. [116]	120
6.6. Termolekularer Reaktionsweg der Aminosäure-CO ₂ -Reaktion .	122
6.7. Mesh-Abbildungen eines generischen Gyroids. Links: Einzelne Wiederholungseinheit der trigonometrischen Oberflächenfunktion; Rechts: Vier Wiederholungseinheiten. Erstellt in Mathmod .	125

6.8.	Generischer Zisman-Plot mit Messwerten und Extrapolation. Am Schnittpunkt mit dem Ordinatenwert 1 kann die kritische Oberflächenspannung σ_c abgelesen werden.	128
6.9.	Charakterisierung der Oberfläche anhand des Kontaktwinkels θ . Von Links: Hydrophobe Oberfläche, Hydrophile Oberfläche, komplette Benetzung.	128
6.10.	Illustration des Filmmodells mit Kernvolumen und Filmvolumen der jeweiligen Phasen und linearisierten Konzentrationsprofilen. [14]	130
6.11.	Volumenelement des Absorbers mit Flüssig- und Gasphase mit allen relevanten Stoffströmen.	134
6.12.	Prinzipskizze der Elektrodialyse mit entsprechenden Reaktionen.	137
6.13.	Abbildung des Teststands zur Vermessung der Einbauten; links: Bild der Anlage; Rechts: Fließschema (R&I) des Teststands 142	
6.14.	Aufbau der Beladungsversuche. Links: Beladung mit Luft oder CO ₂ ; Rechts: Ausgasung beladener L-Argininlösung.	143
6.15.	Ausgedruckte Gyroidstrukturen. Unten: GYP143, Oben: GYP242	148
6.16.	Gyroidstruktur aus Metall GYM242R mit Stützring.	149
6.17.	Sicht durch die Optik der Kontaktwinkelmessung mit rot hervorgehobenen Hilfslinien und beispielhaftem Kontaktwinkel	150
6.18.	Maximale CO ₂ Beladung und korrespondierende Leitfähigkeit bzw. pH-Wert bei Begasung mit reinem CO ₂ und unterschiedlichen L-Argininkonzentration in wässriger Lösung.	153
6.19.	Kalibrierkurve für die Korrelation der Leitfähigkeit und des pH-Werts mit der Beladung bei 20°C.	155
6.20.	Polynomfit im unteren Bereich der Beladung zur online-Berechnung der Beladung aus der Leitfähigkeit.	157
6.21.	Datenpunkte für die Temperaturkorrektur der Leitfähigkeit. . .	158
6.22.	Normierte Änderungsrate der Leitfähigkeit bezogen auf den jeweiligen Referenzwert (Startwert für PRP350; Versuch mit frischer Lösung für die anderen beiden Packungen (ersten beiden Punkte im Diagramm)), als Maß für die Abnahme des CO ₂ -Stofftransports durch steigende Beladung. Alle Versuche mit einer Berieselungsdichte von 25,5 m _{Arg} ⁻³ h ⁻¹	159
6.23.	Trockener Druckverlust der verschiedenen Packungen bei variabler Gasbelastung.	162
6.24.	Trockener und nasser Druckverlust für GYP242.	163
6.25.	CO ₂ -Abscheiderate für GYM242R.	167

6.26. CO ₂ -Abscheiderate für GYP242.	168
6.27. CO ₂ -Abscheiderate für GYP336.	168
6.28. CO ₂ -Abscheiderate für GYP242R.	169
6.29. Zismann Plot für die Bestimmung der kritischen Oberflächen- spannung von High Temp Resin bei 0° Druckwinkel. Schnittpunkt bei 34,6 mNm^{-1}	174
6.30. Trockener Druckverlust der Gyroide im Vergleich mit den Modellen.	175
6.31. Testbetrieb der Elektrodialyse mit Ergebnissen zum spezifischen elektrischen Energiebedarf und CO ₂ -Massenstrom aus dem Desor- ber.	177
6.32. Ergebnisse der TEA für die sechs Szenarien mit 3D gedruckten Einbauten und der Elektrodialyse im Pilotenstatus.	179
6.33. Ergebnisse der TEA für die sechs Szenarien mit Kosten für die Einbauten auf Niveau der Pall-Ringe und massenproduzierter Elektrodialyse.	180
A.1. Zeitreihen der CO ₂ Konzentration im Gebäude für verschiedene Szenarien und bzw. bei geregelter CO ₂ - Level.	218
A.2. CO ₂ - Konzentration im Adsorber während der Desorption von Nanocellulose Adsorbens mit Wasserstoff.	219
A.3. Wasserstoff zu CO ₂ - Verhältnis während des Desorptionsvorgangs.	219
A.4. Wasserkonzentration im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens.	222
A.5. Wasserbeladung im Adsorber während der Adsorption mit Na- nocellulose Adsorbens.	223
A.6. Temperatur im Adsorber während der Adsorption mit Nanocel- lulose Adsorbens.	224
A.7. CO ₂ -Beladung im Adsorber während der Desorption mit Nano- cellulose Adsorbens.	225
A.8. CO ₂ -Beladung im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens.	226
A.9. Wasserkonzentration im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens.	227
A.10. Wasserbeladung im Adsorber während der Adsorption mit Le- watit Adsorbens.	228
A.11. Temperatur im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens.	229
A.12. Temperatur im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.	230

A.13. CO ₂ -Konzentration im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.	231
A.14. CO ₂ -Beladung im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.	232
A.15. Wasserbeladung im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.	233
A.16. Verlauf der CO ₂ -Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.	234
A.17. Heran gezoomter verlauf der CO ₂ -Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.	235
A.18. Verlauf der CO ₂ -Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.	236
A.19. Heran gezoomter verlauf der CO ₂ -Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.	237
A.20. Verlauf der CO ₂ -Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.	238
A.21. Heran gezoomter verlauf der CO ₂ -Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.	239
A.22. Verlauf der CO ₂ -Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.	240
A.23. Heran gezoomter verlauf der CO ₂ -Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.	241
B.1. Gyroidstruktur aus High Temp Resin: GYP143.	245
B.2. Gyroidstruktur aus High Temp Resin: GYP242.	251
B.3. Vergleich der Absorptionspackungen.	252
B.4. Aktivkohlefilter zur Gruchseseitigung.	253
B.5. Fehlerhafter Druck mit Clear Resin mit Aufbrüchen an den Rändern.	254
B.6. Ablauf der Erstellung der Gyroid 3D-Modelle. Von Oben: Wavefront Datei aus Mathmod mit Gyroid Struktur; Solidify in Blender, um eine Wandstärke und Volumen zuzuweisen; In NetFabb zugeschnittener und druckbarer zylindrischer Gyroid.	255
B.7. CO ₂ -Abscheiderate für PRP350.	256
B.8. CO ₂ -Abscheiderate für GYP143.	256
B.9. CO ₂ -Abscheiderate für das leere Absorberrohr.	257
B.10. Trockener und nasser Druckverlust von GYP143.	258
B.11. Trockener und nasser Druckverlust von GYP336.	259
B.12. Trockener und nasser Druckverlust von PRP350.	260

Tabellenverzeichnis

2.1.	Projizierte Kosten für DAC in 2050 nach Aussage der jeweiligen Firmen (oben) bzw. nach unabhängigen Studien.	12
2.2.	Projizierter Energieverbrauch für DAC in 2050 nach Aussage der jeweiligen Firmen bzw. nach unabhängigen Studien. Die Quellen entsprechen denen in Tabelle 2.1	
	*Rein Elektrisches System (theoretisch)	
	**Rein mit Erdgas betrieben	12
5.1.	Vom Umweltbundesamt (UBA) definierte Grenzwerte für verschiedene Raumluftqualitätslevels. [65].	26
5.2.	Eigenschaften des Nanocellulose Adsorbermaterials	37
5.3.	Eigenschaften des Lewatit Adsorbermaterials	38
5.4.	Molmassen und effektive Molekylvolumina der beteiligten Spezies.	41
5.5.	Werte für die Parameter des PID- Reglers	60
5.6.	Energieverbräuche der Szenarien einer DAC im Kreislaufbetrieb mit Vergleich zum Paper von Kim et al.[94]	
	Heizleistung tagsüber aus Temperaturdifferenz im Gebäude berechnet	
	*Zeit und Leistung aus Daten des Papers gemittelt	
	**Rückgerechnet aus 2kWh/kgCO ₂	
	***Wenn aktiv	100
5.7.	Energieverbräuche der verschiedenen Varianten der Systemsimulation mit realistischen Dampfbereitstellungsprozessen. . . .	104
5.8.	CO ₂ -Entnahmepotentiale unterschiedlicher Gebäude und Szenarien. Alle Zahlen für $T = 20\text{C} = \text{const.}$, $\varphi = 40\%$ und $\eta_{\text{Cap,krit}} = 5\%$. 106	
5.9.	Auflistung der eingeholten Kosten für die verschiedenen Komponenten der DAC.	110
6.1.	Werte für Parameter des Arrhenius-Ansatzes zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach Mahmud et al. [112] . . .	123

6.2.	Oberflächenspannung verwendeter Reagenzien zur Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung 3D-gedruckter Materialien.	151
6.3.	Parameter des Polynomfits für die Kalibrierkurve der Beladungsmessung.	156
6.4.	Proportionalitätsfaktoren für die Temperaturkorrektur in Gleichung 6.51	159
6.5.	Parameter für den Polynomfit für die Abnahme des Stofftransports.	161
6.6.	Kontaktwinkel von High Temp-Resin mit unterschiedlichen Druckwinkeln bei einer Schichtdicke von $100\mu m$	171
6.7.	Kontaktwinkel von High Temp-Resin mit unterschiedlichen Druckwinkeln bei einer Schichtdicke von $50\mu m$	171
6.8.	Kontaktwinkel von High Temp Resin für verschiedene Arten der Oberflächenmodifikation	173
A.1.	Koeffizienten für die Polynomfits für die Sonneneinstrahlung und Temperatur im Tagesgang.	217
A.2.	Ergebnisse der Szenarien mit unregelmäßiger Lüftung und NC-Adsorbens. Szenarien sind die folgenden:	242
A.3.	Ergebnisse der Szenarien mit geregelter Lüftung und NC-Adsorbens. Alle Szenarien mit DAC in der Abluft mit $T=const.=20^{\circ}C$ und $\varphi=const.=40\%$	243
A.4.	Ergebnisse der Szenarien mit unregelmäßiger Lüftung und Lewatit Adsorbens. Alle Szenarien mit DAC in der Abluft mit $T=const.=20^{\circ}C$ und $\varphi=const.=40\%$	243
A.5.	Genaue Auflistung aller Kosten für die TEA des Adsorber Moduls.	244
A.6.	Genaue Auflistung aller Kosten für die TEA des Adsorber Moduls.	244
B.1.	Zahlenwerte für die Transporteigenschaften der Arginin- Absorptionskolonne.	246
B.2.	Fortsetzung von Tabelle B.1.	247
B.3.	Daten zur verwendeten Messtechnik der Argininversuche. . . .	248
B.4.	Einstellungen des SLM Druckers zur Fertigung der Metall Gyroide	249
B.5.	Einstellungen des SLM Druckers zur Fertigung der Metall Gyroide; Fortsetzung von Tabelle B.4	250
B.6.	Einstellungen des Form 3L Druckers.	250
B.7.	Ergebnisse der Absorbententests mit Netzmittel BYK3480. . .	261
B.8.	Ergebnisse der Absorbententests mit Netzmittel BYK DYN WET800.	262

B.9. Ergebnisse der Absorbertestversuche mit den drei verschiedenen Polymergyroiden inklusive Ergebnisse der Stofftransportmodellierung.	263
B.10. Ergebnisse der Absorbertestversuche mit Gyroiden mit einhül- lendem Ring.	264
B.11. Ergebnisse der Absorberversuche mit PRP350 und leerem Rohr.	265

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
A_i	Fläche	m^2
A	Parameter WADST Modell	mol kg^{-1}
a	Spezifische Oberfläche	m^{-1}
b	CO2 Affinität Toth Isotherme	Pa^{-1}
c	Konzentration	mol m^{-3}
c_i	Halbachse	m
C_G	Parameter GAB Modell	-
C_m	Wasserkapazität Einzelschicht im GAB Modell	mol kg^{-1}
c_p	spezifische Wärmekapazität	J molK^{-1}
crf	Annuitätenfaktor	-
D, d	Durchmesser, Größe	m
D_{ax}	Axialer Dispersionsfaktor	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_m, D_{eff}, D_{Kn}	Molarer, effektiver, Knudsen Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Energie	J
E	Enhancement Faktor	-
E_a	Aktivierungsenergie	J
f_{RH}	Feuchtigkeitsfaktor	-
$\dot{g}$	CO ₂ Produktionsrate p.P.	$\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{Pers.}^{-1}$
$\dot{G}$	CO ₂ Produktionsrate	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
H	Henry-Koeffizient	$\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$
Ha	Hatta-Zahl	-
Δh_{ads}	Adsorptionsenthalpie	J mol^{-1}
J	Flussdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	Wandeffektfaktor	-
K_{ads}	Parameter GAB Modell	-
k_i	Wärmeleitfähigkeit	W mK^{-1}

k_{LFD}	Transportkoeffizient LDF Modell	s^{-1}
k_{ov}	Reaktionsgeschwindigkeit Arginin	s^{-1}
K_T	Parameter für Temperaturkorrektur	$mS\ cm^{-1}\ K^{-1}$
L	Länge	m
LR	Lernrate	-
$\dot{m}$	Massenstrom	$kg\ s^{-1}$
M_i	Molmasse	$kg\ mol^{-1}$
n	Anzahl	-
$\dot{n}$	Stoffstrom	$mol\ s^{-1}$
N	Betriebsjahre	-
n_S	Maximalbeladung Toth Modell	$mol\ kg^{-1}$
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck	Pa
Δp	Druckverlust	Pa
P	Leistung	kW
Pe	Pecletzahl	-
PR	Produktionsrate	-
q	Beladung	$mol_i\ kg^{-1} / mol_i\ mol_j^{-1}$
q^*	Gleichgewichtsbeladung	$mol\ kg^{-1}$
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
R	Universelle Gaskonstante	$J\ molK^{-1}$
r_i	Radius	m
r_C	Abscheiderate	$g\ h^{-1}$
Re	Reynoldszahl	-
Sc	Schmidtzahl	-
t	Zeit	s,min,h
t_i	Temperatur	°C
T	Temperatur	K,°C
u	Gasleerrohrgeschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
u_i	Interstitielle Gasgeschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
V	Volumen	m^3
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3\ s^{-1}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3\ s^{-1}$
z	Laufvariable	m

Griechische Symbole

β_i	Stoffübergangskoeffizient	$m\ s^{-1}$
-----------	---------------------------	-------------

β	Koeffizient GAP	K
ϵ	Porosität	-
η	Wirkungsgrad	%
η	Dynamische Viskosität	Pa s
κ	Isentropenexponent	-
ν_A	effektives Molekülvolumen	m ³
ν	Kinematische Viskosität	m ² s ⁻¹
ρ	Dichte	kg m ⁻³
τ	Tortuosität	-
φ	Relative Feuchte	-
γ_i	Koeffizienz für D_{ax}	-
θ	Rückwärmzahl	-
σ	Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹
σ_i	Oberflächenspannung	Nm ⁻¹
Θ	Kontaktwinkel	°
$\dot{q}_L$	Flüssigkeitsbelastung	m ³ m ⁻² s ⁻¹
	Berieselungsdichte	
ψ	Druckverlustbeiwert	-
h_L	Flüssigkeitsholdup	-

Indizes

B	Bulk
Bett	Festbett
Cap	Capture
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
dry	Trocken
eff	Effektiv
F	Fluidphase
Ges	Gesamt
Ges	Gesamt
geo	Geometrisch
Geb	Gebäude
In	Input
K	Knudsen
K	Kolonne
L	Luft
LDF	Linear Driving Force

m	Molekular
Out	Output
Part,P	Partikel
Pore	Pore
S	Feststoff
W	Wasser
wet	Feuchte, Nass

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	beschreibung
AC	Klimaanlage (Air Conditioning)
AEM	Anion Exchange Membrane
ArbStättV	Arbeitsstättenverordnung
BECCS	Bioenergie mit Carbon Capture und Storage (Einlagerung)
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Modell
Capex	Capital Expenditures (Investitionsausgaben)
CCS	Carbon Capture und Storage (Einlagerung)
CE	Carbon Engineering
CL	Climeworks
crf	Annuitätsfaktor (capital recovery factor)
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor (Rührkesselreaktor)
DAC	Direct Air Capture
DACCS	Direct Air Carbon Capture und Storage
DACCU	Direct Air Carbon Capture und Utilization (Nutzung)
DK	Dampfkreislauf
EOR	Enhanced Oil Recovery
ESA	Electro Swing Adsorption
EU-ETS	European Union-Emissions Trading System
FOIK	First of its kind
FOAK	First of a Kind
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GAB	Guugenheim, Anderson, de Boer Isotherme
Ge	Geregelt
GT	Global Thermostat
HT-DAC	Hochtemperatur-DAC
HVAC	Heating Ventilation and Air Conditioning (Heizung, Lüftung und Klimaanlage)
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory
IPCC	International Panel of Climate Change (Weltklimarat)

(J)AZ	(Jahres-) Arbeitszahl
LCA	Life Cycle Assessment
LCOD	Levelized Cost of DAC (Gestehungskosten)
LCOE	Levelized Cost of Energy
LCOH	Levelized Cost of Hydrogen
LDF	Linear Driving Force
LT-DAC	Niedertemperatur (Low-Temperature) DAC
LULUCF	Landnutzung, -nutzungsänderung und Forstwirtschaft
LW	Lewatit
MeOH	Methanol
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MOF	Metall Organisches Netzwerk (Metal organic framework)
NC	Nanocellulose
nEHS	Nationaler Emissionshandel
NETs	Negative Emissions Technologies
ODE	Gewöhnliche Differentialgleichung
Opex	Operational Expenditures (Betriebsausgaben)
PA	Paris Abkommen
PFR	Pfropfenstrom (Plug flow) Reaktor
PtX	Power-to-X
PV	Photovoltaik
RH	Relative Feuchte (Humidity)
rWGS	Rückwärtige Water Gas Shift
RWZ	Rückwärmzahl
SOEC	Solid Oxide Fuel Cell
SP	Setpoint
TEA	Techno Economic Analysis
THG	Treibhausgase
TVSA	Temperatur Vakuum Wechsel (Swing) Adsorption
UBA	Umweltbundesamt
UnG	Ungeregelt
USD	US-Dollar
WÜT	Wärmeübertrager
WACCS	Gewichtete Durchschnittliche Kapitalkosten (weighted average cost of capital)
WADST	Weighted average dual site Toth co-adsorption model
WBB	Wasserstoffbrückenbindung

1. Einleitung

Die Klimaerwärmung ist die zentrale Herausforderung des einundzwanzigsten Jahrhundert. Die anhaltende Emission von Treibhausgasen (THG) in die Atmosphäre erhöht stetig die globale Mitteltemperatur mit diversen negativen Folgen: von häufigeren Extremwetterereignissen hin zu Dürren und Stürmen [82]. Seit dem vorindustriellen Zeitalter (1850-1900) stieg der CO₂-Gehalt der Atmosphäre bereits um 51% auf 423ppm in 2024 an und damit die mittlere Temperatur um 1,55°C [105, 110, 126]. Eigentlich soll laut dem Übereinkommen von Paris (Paris Agreement) die Erwärmung auf deutlich unter 2°C begrenzt werden, um die Folgen des Klimawandel zu limitieren. Zahlreiche Staaten unterzeichneten und ratifizierten das Abkommen [168]. Damit zumindest eine maximale Erwärmung um 2°C noch zu erreichen ist, sind laut dem Weltklimarat (International Panel on Climate Change; IPCC) drastische Maßnahmen notwendig [145]. Es müssen CO₂-Emissionen substanziell reduziert und bis 2050 auf netto Null gebracht werden. Jedoch ist dies nicht ausreichend. Nach 2050 werden negative Emissionen, das heißt eine aktive Reduzierung des CO₂-Gehalts der Luft notwendig, um Klimaziele langfristig zu halten. Allgemein gilt, dass es ein endliches THG-Budget gibt, welches kumulativ eingehalten werden muss. Bei Überschreitung dessen (Overshoot), muss entsprechend zukünftig mit mehr Negativemissionen kompensiert werden. [145] Damit ist klar, dass für die Einhaltung von Klimazielen die Entnahme von CO₂ aus der Atmosphäre zwingend notwendig ist, sowohl für die Reduzierung von Emissionen als auch für die Kohlendioxidentnahme. Ob entnommenes CO₂ zu negativen Emissionen wird, hängt dabei entscheidend von seinem Verbleib ab. Wird es in kurzlebige Produkte umgewandelt spricht man von Carbon Dioxide Capture and Utilization (CCU) [30]. Beispielhaft wären hier Power-to-Liquid (PtL)- Prozesse zu nennen, welche CO₂ und Energie nutzen, um kohlenwasserstoffbasierte Kraftstoffe herzustellen [10]. Diese Produkte werden zeitnah verwertet bzw. verbrannt, wobei der Grundstoff CO₂ zurück in die Atmosphäre gelangt. Solche Produkte sind im besten Fall CO₂-neutral, können aber durch Substitution fossiler Alternativen

Emissionen vermeiden (Mitigation). Wird CO_2 dagegen langfristig gespeichert bspw. in geologischen Formationen, spricht man von Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) [79]. Hierbei entstehen die erwähnten negativen Emissionen, da das CO_2 nicht zurück in die Atmosphäre gelangt. Daher ist es wichtig, die reine Abtrennung von CO_2 aus der Luft von der Verwendung des CO_2 zu trennen.

Für besagte Abtrennung können technologische oder biologische Prozesse genutzt werden. Biologische Prozesse binden CO_2 , bzw. den Kohlenstoff daraus, durch Photosynthese in Biomasse, welche genutzt wird oder in der Natur verbleibt. So können durch so genannte Land use, Land use Change und Forestry (LULUCF)- Maßnahmen natürliche CO_2 -Senken geschaffen werden [57]. Beispiele sind dabei Aufforstung, das Wiederbewässern von Mooren oder die Kultivierung von Seegraswiesen. Ziel dabei ist, Biomasse in der Natur zu akkumulieren. Wird die Biomasse jedoch genutzt, meist energetisch in Biomassekraftwerken oder Biogasanlagen, wird das CO_2 freigesetzt. Dieses kann dann direkt an der Quelle eingefangen und gespeichert werden in einem Prozess namens Bioenergy with Carbon Capture and Storage (BECCS) [36],[128]. Dieser kann dann sowohl Energie als auch negative Emissionen erzeugen.

Rein technische Prozesse, die CO_2 aus der Luft abtrennen, werden allgemein als Direct Air Capture (DAC) bezeichnet. Diese können dann mit Speicherung zu DAC and Carbon Storage (DACCS) oder Nutzung des CO_2 zu DAC and Utilization (DACCU) verbunden werden [111]. Übergeordnet werden Technologien, welche negative Emissionen erzeugen, auch Negative Emission Technologies (NETs) genannt, worunter hauptsächlich DACCS und BECCS fallen.

In dieser Arbeit sollen die DAC Technologien genauer untersucht werden. Und zwar soll die Implementierung dieser in Gebäudelüftungssysteme Gegenstand der Untersuchung sein. Dazu wird zunächst Stand der Technik von DAC Prozessen analysiert, um deren Eignung für die Implementierung zu erfassen. Anschließend wird eine detaillierte Modellierung und Simulation einer lüftungintegrierten DAC durchgeführt, um ein tiefes Verständnis der ablaufenden Prozesse zu erhalten und die Anlage ökonomisch zu optimieren. Besonders der Wärmebedarf des energieintensiven Prozesses steht dabei im Fokus. Abschließend wird ein Proof-of-Concept einer neuartigen DAC-Technologie basierend auf der Absorption des CO_2 in wässriger L-Arginin-Lösung erbracht.

2. Stand der Technik von Direct Air Capture

Direct Air Capture (DAC)-Systeme funktionieren alle nach demselben Prinzip, welches dabei in zwei Teilprozesse gespalten ist: Capture und Regeneration (illustriert in Abbildung 2.1). Beim Capture-Schritt wird Luft mit einem speziellen Filtermaterial in Kontakt gebracht, welches selektiv mit dem CO_2 aus der Luft reagiert. Dieses bindet dadurch an das Filtermaterial (Sorbens), welches je nach Technologie sowohl fest als auch flüssig sein kann. Diese Bindungsreaktion ist exotherm und läuft freiwillig ab. Nachdem das DAC-Modul mit CO_2 gesättigt ist, wechselt die Anlage zur Regeneration. Diese ist entweder zeitlich oder räumlich vom Capture-Prozess getrennt. Bei der Rege-

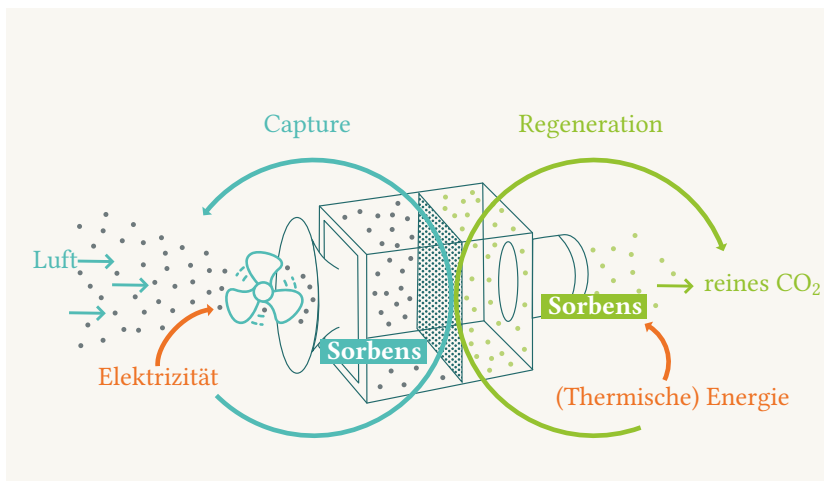


Abbildung 2.1.: Grundprinzip eines jeden DAC Prozesses bestehend aus Capture und Regeneration. Aus HI-CAM Factsheet [26].

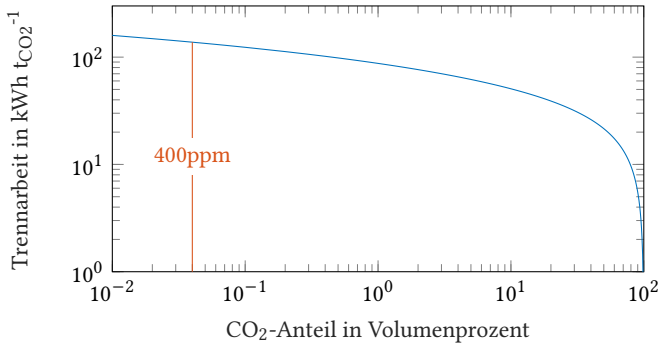


Abbildung 2.2.: Thermodynamisch gegebene minimale reversible Trennarbeit für die Separation von CO₂ aus einem Gasgemisch. Berechnet nach Wilcox [188].

neration wird dem System Energie zugeführt, um die im vorherigen Schritt aufgebauten Bindungen zu brechen und das CO₂ wieder frei werden zu lassen. Dies ist entsprechend derjenige Schritt, bei dem große Energiemengen aufgewendet werden müssen [75]. Durch die geringe absolute CO₂-Konzentration in der Luft ist DAC deutlich energieintensiver als die Abtrennung aus konzentrierteren Quellen, wie Ab- oder Faulgasen. In der Realität muss immer mehr Energie, als der thermodynamisch gegebenen idealen reversiblen Trennarbeit entspricht aufgewendet werden, da diese dem Grenzfall unendlich kleiner Triebkräfte und damit unendlich großer Trennapparate entspricht. In Abbildung 2.2 ist diese über die CO₂ Konzentration aufgetragen. Bei 400ppm, die ungefähre Konzentration in Luft [32], welche in dieser Arbeit angenommen wird, sind mindestens 138kWh an Energie nötig, um eine Tonne CO₂ aus der Luft zu separieren. Aktuelle Technologien sind noch mindestens um den Faktor 10 von diesem Ziel entfernt, was großes Potential in Forschung und Entwicklung aufzeigt. Es ist zudem erkennbar, dass konzentrierte Quellen, wie Biogas mit bis zu 50% CO₂, bereits weniger als die Hälfte an Trennarbeit benötigen. [5]

Durch den frühen Status, den DAC aktuell hat, gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Technologien und Sorbentien, ohne dass sich eine Technologie als Standard durchgesetzt hat. Die Varianten sollen im Folgenden erläutert werden.

2.1. Feststoffbasierte Systeme

Als erste Möglichkeit eines DAC-Prozesses sollen Systeme mit Feststoffen als Sorbentien vorgestellt werden. Die lokale Bindung des CO_2 erfolgt dabei an der Feststoffoberfläche. Es handelt sich demnach um eine Adsorption. Um die nötige Selektivität zu gewährleisten, arbeiten aktuelle DAC-Sorbentien mit Chemisorption, bei der das CO_2 mit kovalenten Bindungen an die aktiven Plätze des Feststoffes gebunden werden bzw. mit den entsprechenden funktionellen Gruppen reagiert. Es ist zudem hilfreich, wenn das Material porös ist, um die maximal mögliche Oberfläche bereitzustellen. Grundsätzlich wird das CO_2 dann diffusiv und konvektiv, getrieben vom Konzentrationsgradienten, zum Sorbens transportiert, wo die entsprechende Bindungsreaktion stattfindet. Innerhalb der Adsorptionstechnologien gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Varianten: Niedertemperatur-DAC mit thermischer Regeneration und Electro-Swing-Adsorption mit elektrischer Desorption. Gemein ist hierbei lediglich die Chemisorption, während der Reaktionsmechanismus gänzlich unterschiedlich ist. Die beiden Varianten werden im folgenden genauer charakterisiert.

2.1.1. Thermische Regeneration (Niedertemperatur-DAC)

Die erste Adsorptions-DAC Variante ist Niedertemperatur-DAC, im Englischen auch Low-Temperatur-DAC genannt [177]. Dabei wird meist ein auf Aminen basierendes Adsorbens verwendet. Dieses wird üblicherweise auf ein inertes Trägermaterial aufgebracht, wodurch auf dessen Oberfläche Aminogruppen fixiert werden, die selektiv mit CO_2 reagieren können. Der genaue Reaktionsmechanismus soll hier nicht weiter beleuchtet werden, da dieser in Kapitel 5.2.4 im Detail betrachtet wird. Nachdem das Adsorbens im Capture-Schritt mit ausreichend CO_2 gesättigt wurde, kann der Adsorptionsschritt (Capture) beendet werden und die Regeneration wird eingeleitet. Das Verfahren gleicht dabei einer klassischen Temperatur-Vakuum-Wechsel-Adsorption, kurz TVSA aus dem Englischen für Temperature-Vacuum-Swing-Adsorption [120]. Als Erstes wird die Adsorptionskammer gegen die Umgebung abgeschlossen, um ein Vakuum ziehen zu können. Der Druckabfall soll einerseits eine Kontamination des CO_2 mit Luft verringern und gleichzeitig die Desorption beschleunigen, indem der Partialdruck gesenkt und so das Gleichgewicht hin zu geringeren Beladungen verschoben wird. Außerdem könnten

die hohen Temperaturen zu Oxidation führen, wenn Luftsauerstoff anwesend ist. Nachdem die Luft also entfernt ist, wird das Adsorbens beheizt, damit das CO_2 befreit wird [193]. Die Wärme dafür kann direkt via Heizwendeln, indirekt über einen fluidischen Wärmeträger oder ebenfalls direkt per Wasserdampf-Einspritzung in das Adsorberbett eingebracht werden. Letztere Variante hat sich bei den meisten DAC-Firmen durchgesetzt, da der Dampf für eine schnelle und effektive Temperaturerhöhung sorgt. [155, 184, 194]. Das Dampf- CO_2 -Gemisch kann hinter dem Absorber durch Kondensation vom CO_2 getrennt werden und so das reine Gas gewonnen werden. Als Adsorbentien haben sich verschiedene Lösungen am Markt etabliert. Climeworks, die erste von zwei großen Firmen im LT-DAC-Geschäft [75], hat im Laufe der Zeit verschiedene Varianten von Adsorbentien veröffentlicht. Alle haben Aminogruppen, welche die Chemisorption ermöglichen, sind allerdings auf verschiedenen Trägermaterialien wie Silikagel- [193] oder Nanocellulosepartikeln aufgebracht [63], welche als simple Festbettschüttung in den Anlagen zum Einsatz kommen. Zu letzterem hat die Firma auch relativ aktuell detaillierte Adsorptionsisothermen veröffentlicht [195], während die neueste Generation an Materialien ein Geschäftsgeheimnis bleiben. Die zweite große Firma, Global Thermostat, nutzt hingegen inerte Monolithe ähnlich wie bei Auto-Abgaskatalysatoren und beschichtet diese in den Kanälen mit Polyetherimid (PEI) [81]. Die aktiven Gruppen sind auch hier Amine. Es gibt zudem noch kleinere Firmen, wie das deutsche Start-Up DACMA, welches ebenfalls ein eigenes LT-DAC-System entwickelt, dabei allerdings auf kommerzielle Adsorbentien [40], wie beispielsweise Lewatit VP OC1065 der Firma Lanxess zurückgreift. Dieses Ionenaustauscherharz mit Aminogruppen ist ebenfalls für die CO_2 Adsorption ausgelegt. [139] Ein erwähnenswerter Unterschied in der Prozessführung der genannten DAC-Firmen ist, dass sowohl Climeworks als auch DACMA einen zentralen Reaktor mit einzelner Kammer entwickelt haben. Für die Regeneration wird dieser abgeschlossen, evakuiert und beheizt. Global Thermostat hingegen nutzt mehrere kleinere Adsorbermodule, welche zur Regenerationskammer gefahren werden und dort sukzessive regeneriert werden. Somit kann einerseits ein quasikontinuierlicher Betrieb stattfinden und andererseits die teure Vakuumkammer und Dampferzeugung kleiner ausgelegt werden. Dies geht allerdings auf Kosten komplizierter Mechanik und Dichtungstechnik für das Bewegen der einzelnen Module [35, 40, 75, 81]. Basierend auf dieser Technologie existieren zudem ausgefallenerere Konzepte: „Mechanische Bäume“ könnten Wind für den Luftkontakt nutzen [104], anstatt Ventilatoren. Ein weiteres Konzept nutzt den Fahrtwind von Zügen, während die Dieselabgase der Lokomotive den CO_2 -Gehalt der angesaugten

Luft erhöhen [11]. Während solche Konzepte eher anekdotisch zu verstehen sind, veranschaulichen sie doch, welche Möglichkeiten für dezentrale DAC Systeme existieren können, wenn kreative Konzepte entwickelt werden. Gerade für solche kleinskaligen und mobilen Ansätze eignet sich LT-DAC, da die Technologie prinzipiell fast beliebig skalierbar ist.

2.1.2. Elektrische Regeneration (ESA)

Ebenfalls auf Adsorption basieren so genannte Elektro-Swing-Adsorptions-Prozesse. Der große Unterschied zu LT-DAC liegt dabei in der elektrisch getriebenen Reaktion. Durch Anlegen einer Spannung kann der Adsorptionsprozess angestoßen werden, indem Elektronen an der Oberfläche zur Verfügung gestellt werden, welche das CO_2 reduzieren und an ein Polyanthraquinon-Material, welches als Kathode dient, binden. An der Anode wird gleichzeitig ein Eisenkomplex oxidiert, wodurch Elektronen frei werden und so für den Ladungsausgleich sorgen. Wird die Spannung im Anschluss umgepolt, wird das Eisen wieder reduziert und die entstehenden Elektronen zum gebundenen CO_2 geleitet. Dieses desorbiert zurück ins Gas und der Kreislauf ist geschlossen [178]. Diese neuartige Technologie ist am Massachusetts Institute of Technology (MIT) entwickelt worden und steckt noch in den Kinderschuhen. Sie verspricht allerdings eine hohe Energieeffizienz, da keine thermischen Verluste hingenommen werden müssen. Über das Spin-off Verdox soll die Technologie in den nächsten Jahren kommerziell verfügbar gemacht werden [20, 174].

2.2. Flüssigkeitsbasierte Systeme

Im Vergleich zu feststoffbasierten Systemen gibt es auch flüssigbasierte DAC-Technologien. Dabei wird ebenfalls CO_2 selektiv an das Sorbens gebunden, allerdings nicht an der Oberfläche sondern im Volumen. Daher handelt es sich hierbei um eine Absorption. Ein großer Vorteil von flüssigen Absorptionsmitteln ist das simple Handling. Mit Pumpen und Rohrleitungen kann das Medium transportiert werden, was die räumliche Trennung von Capture und Regeneration ermöglicht und damit einen kontinuierlichen Prozess. Je nach spezifischer Flüssigkeit unterscheiden sich die Prozesse dabei vor allem in

der Regeneration. Bei der Kontaktierung mit Luft sind die Herausforderungen relativ ähnlich und entsprechen dabei einer klassischen Gaswäsche der thermischen Verfahrenstechnik. Anders als bei industriellen Anwendungen spielt dabei der Druckverlust eine gesteigerte Rolle, da dieser maßgeblich über den elektrischen Stromverbrauch der Ventilatoren und damit der Anlage entscheidet. Es kommen meist etablierte Kolonneneinbauten aus der chemischen Industrie zum Einsatz. Populär sind unter anderem Wabenstrukturen der Firma Brentwood, welche ursprünglich in Kühltürmen zum Einsatz kamen und hier gut geeignet sind [37]. Die Firma Carbon Engineering nutzt diese Strukturen als größter Hersteller flüssigbasierter DAC-Anlagen [91]. Das Startup Mission-Zero zeigt in einem veröffentlichten Video ebenfalls ihre verwendeten Einbauten, welche zwar nicht benannt werden aber zumindest optisch den genannten Brentwood-Einbauten stark ähneln [61].

2.2.1. Thermische Regeneration (Hochtemperatur-DAC)

Die erste Möglichkeit absorbiertes CO_2 wieder zu befreien ist die thermische Regeneration. Unter diese Kategorie fallen Prozesse, die Alkalihydroxide in wässriger Lösung als Absorbens nutzen. Üblich sind dabei NaOH und vor allem KOH . Diese müssen bei sehr hohen Temperaturen regeneriert werden, weshalb diese Technologien auch als Hochtemperatur (HT)-DAC bezeichnet werden. Zusammen mit LT-DAC bilden sie den zweiten großen kommerziell verfügbaren Zweig an DAC-Technologien. Die Firma Carbon Engineering ist dabei der Marktführer, weswegen sich die folgende Beschreibung auf deren Technologie bezieht, steht aber prototypisch für sämtliche HT-DAC-Anwendungen. Bei der Absorption von CO_2 in Kalilauge entsteht das entsprechende wasserlösliche Carbonat KHCO_3 bzw. K_2CO_3 . Dieser Prozess ist exotherm und verläuft freiwillig. Diese Lösung wird dann im zwischengeschalteten Pelletreaktor mit Kalziumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Reaktion gebracht, wobei wieder KOH entsteht, welches in den Kontaktor zurückgeleitet wird. Zudem wird das Carbonation auf das Kalziumion übertragen, wodurch festes Kalziumkarbonat CaCO_3 entsteht, welches abgetrennt und zum Kalzinieren gebracht werden kann. Der Pelletreaktor steht sozusagen verbindend zwischen Capture und Regenerationsprozess. Um das CO_2 wieder aus dem Karbonat zu lösen, muss das Material, analog zum Kalk brennen, hohen Temperaturen von bis zu 900°C ausgesetzt werden [144]. Dabei entsteht CO_2 und CaO , welches mit Wasser gelöscht wird und zum Pelletreaktor geschickt werden kann. Das frei werdende CO_2 wird gesammelt und konditioniert.

Hauptunterschied zur Niedertemperaturvariante ist besagte Regenerations-temperatur. Aktuell ist es nicht oder nur schwer möglich diese elektrisch zu erreichen [165]. Entsprechend werden die ersten Anlagen mit Erdgas betrieben, was bei der Verbrennung ebenfalls CO_2 freisetzt. Dieses wird zwar im Absorber abgefangen und der Gesamtprozess somit kohlenstoffnegativ, allerdings wird dennoch ein fossiler Brennstoff eingesetzt, um den DAC-Prozess zu betreiben [90, 111]. Ein großer Unterschied besteht zudem in der Skalierbarkeit. Während LT-DAC Module relativ beliebig in Ihrer Größe ausgelegt werden können, funktioniert der HT-DAC-Prozess nur auf großen Skalen wirtschaftlich. Gerade Hochtemperaturverfahren profitieren von großen Produktionsvolumina und auch die Standardbauteile aus beispielsweise der Zementindustrie bewegen sich in diesen Größenordnungen [75, 185]. Neben Alkalilaugen können auch andere Flüssigkeiten eingesetzt werden, um DAC-Anlagen zu designen. Die Firma Holocene nutzt dabei Aminosäurelösungen in Wasser, um CO_2 zu gewinnen. Die Regeneration erfolgt dabei nicht direkt thermisch, sondern chemisch. Die gesättigte Lösung wird mit Guadinin zur Reaktion gebracht, wodurch das Carbonat ausfällt und abgeschieden werden kann. Die regenerierte Aminosäurelösung geht zurück in den Kontaktor. Der Feststoff soll dann dauerhaft eingelagert werden, um negative Emissionen zu erzeugen [162].

2.2.2. Elektrische Regeneration

Da diese Technologie in dieser Arbeit im Rahmen des L-Arginin-Systems (Kapitel 6) genauer analysiert wird, soll die Erklärung hier kurz gehalten werden:

Neben der thermischen Regeneration gibt es auch die Möglichkeit flüssige Adsorbentien elektrisch zu regenerieren. Dazu wird ein Prozess namens Elektrodialyse genutzt. Grundsätzlich handelt es sich dabei um einen Membranprozess, bei dem die treibende Kraft ein elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden ist. Der genaue Prozess wird in Kapitel 6.3.3 im Kontext des L-Arginin-DAC-Systems erklärt. Grob regenerieren Elektrodialysezellen die Flüssigkeit, indem Bipolarmembranen Wasser in Oxonium- und Hydroxidionen spalten. Letztere lagern sich an die jeweiligen Kationen (K oder Na) der Elektrolyten an, während das Carbonat über eine Anionenaustauschermembran (Anion Exchange Membrane AEM) die Kammer wechselt, um mit einem Oxoniumion zu reagieren und CO_2 und Wasser zu bilden. Der Prozess hat den Vorteil, keine fossilen Energiequellen zu benötigen und verspricht zudem

effizienter zu sein [51, 150]. Allerdings ist dieser noch nicht kommerziell verfügbar und steckt noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Generell ist der Markt zu elektrochemischen Lösungen aktuell sehr dynamisch. Zahlreiche DAC-Start-Ups erproben neuartige Prozesse, beispielsweise RepAir oder Greenlyte [69, 142]. Aus Fokusgründen sollen diese Varianten in dieser Arbeit nicht genauer betrachtet werden.

2.3. Kommerzielle Verbreitung und ökonomische Performance

Wie in den vorhergegangenen Kapiteln bereits erklärt, befindet sich Direct Air Capture ganz prinzipiell in einem frühen Entwicklungsstatus. Es sind noch keine weit verfügbaren kommerziellen Produkte am Markt und das Segment besteht hauptsächlich aus Pilotanlagen und Versuchsträgern. Dennoch kristallisieren sich aktuell die beiden Haupttechnologien LT-DAC und HT-DAC heraus. Anlagen basierend auf dem LT-DAC System wurden erstmals in Hinwil durch Climeworks in großem Stil 2017 installiert und betrieben, um CO₂ für Gewächshäuser zu gewinnen. Die Kapazität betrug damals 900 Tonnen im Jahr. [54] Seitdem stellen vor allem die Anlagen in Island zusammen mit der Firma Carbfix die größten ihrer Art dar. 2021 ging Orca mit 4kt im Jahr in den Betrieb [131] und 2024 folgte Mammut mit 36kt [114]. Auf der Website können bereits Kompensationen mit 1350€ je Tonne CO₂ gekauft werden (Stand September 2024) [4], was noch kein Konkurrent anbieten kann. Sämtliches CO₂ wird durch die Technologie von Carbfix im Basaltgestein unter Tage mineralisiert und so dauerhaft der Atmosphäre entzogen. [34] Die zweite große LT-DAC Firma Global Thermostat hat ebenfalls Pilotanlagen. 2022 wurde eine 1kt Anlage in der Zentrale in Denver und 2024 eine kleine modulare Anlage für bis zu 10 Tonnen jährlich in Betrieb genommen [66, 67]. Auf Seiten HT-DAC agiert aktuell lediglich Carbon Engineering. Auf Basis der Pilotanlage in der Zentrale im kanadischen Squamish [91] wurden großskalige Anlagen entwickelt, welche nun durch das Joint Venture 1PointFive, das inzwischen von Occidental Petroleum gekauft wurde, gebaut werden. Diese Anlage wird direkt 500Mt im Jahr aus der Atmosphäre abscheiden, da Sie nur so wirtschaftlich zu betrieben ist. Laut eigener Aussage soll diese Anlage bereits Kosten von 250USD pro Tonne erzielen können [75]. Das Projekt wird unter dem Namen STRATOS in Texas realisiert. 1PointFive ist dabei eine

Tochtergesellschaft, welche die Technologie von Carbon Engineering nutzt, um große DAC-Anlagen zu bauen [55, 127]. Das nötige Kapital wird dabei von einem Joint-Venture zwischen Blackrock und Occidental bereitgestellt. Die Fertigstellung war für Mitte 2025 geplant, was allerdings nicht erreicht wurde [1]. Einen genauen aktuellen Zeitplan hat das Unternehmen gegenwärtig nicht veröffentlicht. Lediglich ein Statement auf LinkedIn bestätigt, dass die erste Ausbaustufe aktuell (26.11.2025) in Betrieb genommen wird und an der zweiten gebaut wird [2].

Die Kosten sind, wie bei den meisten neuen Technologien, auch bei DAC von zentraler Bedeutung. Es gibt dabei verschiedene Schätzungen über die Preisentwicklung in der Zukunft. Das übergeordnete Ziel ist dabei grundsätzlich, dass es günstiger ist CO_2 aus der Atmosphäre abzuscheiden, als es ist, dieses zu emittieren, ergo der CO_2 -Preis höher als die Abscheide- und Speicherkosten sind. Aktuell gibt es in der Europäischen Union (EU) zwar einen CO_2 -Markt (EU Emissions Trading System 1 (EU-ETS1)), Brennstoffe sind dabei allerdings in Deutschland durch den nationalen Emissionshandel (nEHS) ausgenommen, welcher einen festen Preis von 55€ (2025) pro Tonne setzt. In 2026 sollen dann Emissionszertifikate in einem Preiskorridor von 55-65€ versteigert werden [53]. Ab 2027 soll sich dies aber ändern, da ab dann die neue Iteration EU-ETS2 implementiert wird, der erstmals einen Cap, also ein jährliches Gesamtbudget für CO_2 -Emissionen, festsetzt. Dadurch wird der Preis als Knappheitspreis mit gewissen Unsicherheiten entstehen. Es ist allerdings zu erwarten, dass er relativ schnell in den dreistelligen Bereich steigt, auch da im EU-ETS1 bereits 2023 die Marke von 100€ je Tonne erreicht wurde [86]. Diese Schallgrenze von 100€ pro Tonne ist auch das ausgesprochene Ziel der meisten DAC-Firmen bis 2050. Dieses soll durch Verbesserungen der Technologie und vor allem des Adsorbermaterials, sowie Skalierung ermöglicht werden [75]. Während die Details differieren, sind sich die aktuell großen Player Climeworks (CL), Global Thermostat (GT) und Carbon Engineering (CE) relativ einig in der zu erwartenden Größenordnung. Aktuelle Zahlen gibt nur Climeworks mit 600 bis 800€ je Tonne an, ohne Details zur Berechnung preiszugeben. CE und GT geben nur Preise für die projektierten Großanlagen mit hohen Abscheideleistungen, nicht für die kleineren Piloten. Erstere sollen unter 250USD pro Tonne erreichen. CE hat explizit das Ziel, die aktuellen Preise des Low Carbon Fuel Standards in Californien zu unterbieten. Dieser ist aktuell zwar nur noch bei 60USD pro Tonne, war in 2020 allerdings bereits auf einem Niveau von 200USD [28, 108]. Die zugrundeliegende Idee ist dabei das so genannte Enhanced Oil Recovery (EOR), wobei CO_2 in Öllagerstätten gepumpt wird, um mehr Rohöl gewinnen zu können [164]. Da die unterirdisch

Tabelle 2.1.: Projizierte Kosten für DAC in 2050 nach Aussage der jeweiligen Firmen (oben) bzw. nach unabhängigen Studien.

Prozess	Quelle	Kosten in USD pro t_{CO_2}
Carbon Engineering	Heß [75]	64-232 (aktuell <250)
Climeworks		<100 (aktuell 600-800)
Global Thermostat		50 (aktuell <200)
LT/HT-DAC	Fasihi et al. [60, 144]	55-260
LT-DAC	Sievert et al. [154]	226-544
HT-DAC	Sievert et al. [154]	281-579
LT/HT-DAC	Sabatino et al. [149]	<200

Tabelle 2.2.: Projizierter Energieverbrauch für DAC in 2050 nach Aussage der jeweiligen Firmen bzw. nach unabhängigen Studien. Die Quellen entsprechen denen in Tabelle 2.1

*Rein Elektrisches System (theoretisch)

**Rein mit Erdgas betrieben

Prozess	Energieverbrauch in kWh pro t_{CO_2}	
	elektrisch	thermisch
Carbon Engineering	366	1458
	1500*	0
	0	2448**
Climeworks	200-300	1500-2000
Global Thermostat	200	1170
Fasihi HT-DAC	1535*	0
Fasihi LT-DAC	250	1750
Sabatino LT-DAC		2211-2411
Sabatino HT-DAC		1725-1800

verbrachte Menge CO_2 mit dem geförderten Öl gegengerechnet werden kann, entsteht so ein bilanziell CO_2 -armer bis neutraler Treibstoff [8]. Occidental und CE wollen daher CO_2 aus der Atmosphäre entnehmen und so von diesem Markt profitieren [56].

Unabhängige Studien kommen insgesamt auf höhere projizierte Kosten für 2050. In ihrer technoökonomischen Analyse (TEA) kommen Fasihi et al. auf Kosten von 50-240€ pro Tonne je nach Szenario mit dem wahrscheinlichsten Fall allerdings deutlich über 100€. Grundlage hierbei sind ausschließlich Literaturdaten und keine eigene technische Auslegung. Die Autoren sammelten

dazu alle verfügbaren Daten zu Energieverbrauch und Investmentkosten, um daraus eigene Ergebnisse abzuleiten. Anhand derer wurde dann die TEA durchgeführt. Ähnliche Dimensionen finden Sabatino et al. [149]. Dabei wurden für alle Hautprozesse Kosten unter 200USD pro Tonne als realistisch eingestuft. Die Datengrundlage basiert dabei auf Prozesssimulationen basierend auf Literaturdaten und anschließender Optimierung. Sie fanden zudem, dass LT-DAC besser abschneidet als lösemittelbasierte Verfahren wie HT-DAC. Sievert et al. entwickelten eine eigene Methode, um die Kosten in die Zukunft zu projizieren, wobei Lernraten und erwartbare Verbesserungen für einzelne Komponenten der Systeme implementiert wurden. Das Zusammenspiel dieser ergibt dann einen Preisrahmen von 226-579USD pro Tonne. Mit 226-544USD schneiden in dieser Studie flüssige Sorbentien im Mittel etwas besser ab als feste mit 281-579USD. Dennoch sind die Unterschiede hier gering. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Fest mit der Wirtschaftlichkeit von Direct Air Capture Verfahren verknüpft ist der Energiebedarf. Auch hier gibt es diverse Einschätzungen, welche in Tabelle 2.2 zusammengefasst sind. Zunächst sind dabei die Aussagen der Firmen selbst, welche leider schwer zu überprüfen sind. Carbon Engineering gibt immerhin eine detailliertere Berechnungsmethodik mit Simulationen an [91], während die anderen Zahlen hier reine Aussagen sind [75]. Die Größenordnung aller Werte ist dabei ähnlich. Gemein ist, dass stets mehr Wärme benötigt wird als Elektrizität. Eine Ausnahme ist dabei CE, da sie einen rein elektrischen Prozess postulieren, sowie einen rein auf Erdgas basierenden, wobei der Strom noch vor Ort produziert werden muss. GT gibt den geringsten Energiebedarf an, wobei hier vermutlich recht optimistisch gerechnet wurde. CE und CL sind sehr ähnlich mit ihrer Einschätzung mit ca. 300kWh elektrisch und mindestens 1500kWh thermisch. Fasihi et al. kommen in ihrer Analyse auf ähnliche Zahlen. Sabatino et al. finden vor allem bei LT-DAC höhere Werte. Da hier Prozesssimulationen im Hintergrund stehen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Zahlen konservativer sind als die Einschätzungen der Firmen. Da aber sowohl Literaturanalysen, Simulationen und Aussagen der Firmen recht ähnlich sind, kann davon ausgegangen werden, dass der Energiebedarf insgesamt im Bereich 1500-2500kWh je Tonne mit veränderlichen Teilen elektrisch und thermisch liegen wird.

3. Ziel der Arbeit

Wie in den vorgegangenen Kapiteln beschrieben steckt DAC noch in seinen Kinderschuhen. Entsprechend besteht noch substantieller Forschungsbedarf bis hin zur breiten kommerziellen Verbreitung. In dieser Arbeit sollen daher drei zentrale Forschungsfragen beantwortet werden.

Zunächst sollen LT-DAC-Systeme verstanden und kontextualisiert werden. Im ersten theoretischen Teil werden dafür Möglichkeiten diskutiert, wie und zu welchem Ausmaß DAC-Anlagen in Deutschland Verbreitung finden könnten. Zudem wird die Kombination aus DAC und Produktsynthesen (PtX) näher beleuchtet. Abschließend werden rechtliche Parameter, welchen direkten Einfluss auf DAC-Anlagen haben, betrachtet.

Im zweiten Abschnitt werden LT-DAC Module auf technischer Ebene untersucht und charakterisiert. Die Implementierung in der Gebäudelüftungsinfrastruktur steht hier im Fokus. Eine detaillierte mathematische Modellierung mit zwei unterschiedlichen Adsorbermaterialien kombiniert mit einer Prozesssimulation soll mögliche Synergien von Gebäude und DAC sowie generelle Charakteristika herausarbeiten. Im Fokus stehen dabei Parameter wie Energieverbrauch, Kosten und CO₂-Produktionsrate. Die Betrachtung stützt sich auf ein prototypisches Gebäude und standardisierte Anlagen, die in Serie gefertigt werden können.

Zuletzt wird in experimentellen Arbeiten ein neuartiges und innovatives DAC System basierend auf L-Arginin betrachtet. Die bisher nur für Abgase erprobte Technologie soll dabei auf Luft angewandt werden und die Leistung bewertet werden. Dazu wird zuerst eine Messmethode für die Onlinemessung der Beladung etabliert, bevor innovative Absorbergeometrien additiv gefertigt und auf ihren Stofftransport und Druckverlust hin untersucht werden. Die gemessenen Werten sollen durch mathematische Modelle ergänzt werden, um auch Prognosen für abgewandelte Versionen der Packungen erstellen zu können. Auch hier soll eine Techno-Ökonomische-Analyse (Techno Economic Analysis TEA) die zu erwartenden Kosten bestimmen.

4. Einbindung von DAC in eine Kohlenstoffkreislaufwirtschaft

Direct Air Capture, sowie sämtliche NETs, stehen oft im Zusammenhang mit einer Kohlenstoffkreislaufwirtschaft. Die Idee ist dabei, analog zu anderen Wirtschaftszweigen mit rezyklierbaren Gütern, beispielsweise Aluminium, dass eine finite Menge an Rohstoff so im Kreis geführt wird, dass weder neuer hinzugeführt noch unnutzbarer Abfall abgeführt werden muss. Dadurch könnten kohlenstoffbasierte Produkte genutzt werden, ohne dass mehr fossiler Kohlenstoff gefördert werden muss, welcher dann als CO_2 in der Atmosphäre landet [47]. Kohlenstoff steckt dabei in einer ganzen Reihe an Produkten. Viele Energieträger basieren auf dem Element, z.B. Benzin oder Erdgas und setzen bei der energetischen Verwertung CO_2 frei. Andere Teile der Kohlenstoffwirtschaft sind chemische Produkte wie Polymere und Pharmazeutika. Diese basieren stofflich ebenfalls auf Kohlenstoff und werden am Ende ihrer Lebensdauer in der Regel thermisch verwertet, wobei wiederum CO_2 frei wird. Ausnahmen in Deutschland sind hier schon heute Verpackungsabfälle mit sehr hohen Wiederverwertungsquoten. [3] Es gibt zudem Prozesse, welche CO_2 prozessbedingt freisetzen. Der größte Vertreter ist dabei die Zementindustrie, welche in Deutschland 18 Mt CO_2 jährlich emittiert, von denen lediglich ein Drittel energetischen Ursprungs sind [140]. Der Markt teilt sich also auf in jene Verbraucher, welche kohlenstoffhaltige Produkte verwenden, um Energie zu gewinnen und jene, welche diesen als chemischen Grundstoff benötigen. Um einen echten anthropogenen Kohlenstoffkreislauf zu schaffen, müsste sich Entnahme und Emission ausgleichen. Grundsätzlich wäre es möglich, einfach sämtliche CO_2 -Emissionen abzufangen bzw. aus der Luft abzuscheiden und unterirdisch einzulagern, um die Bilanz zu schließen. Allerdings sind die Mengen so groß, dass dies kaum zu schaffen ist, da allein die erforderliche Energiemenge zur Abtrennung utopisch groß wäre. Die priorisierte Maßnahme ist dementsprechend CO_2 -Emissionen zu vermeiden wo dies möglich ist (Mitigation). Gerade energiebasierte THG-Emissionen können durch Elektrifizierung gesenkt werden. Nur Prozesse,

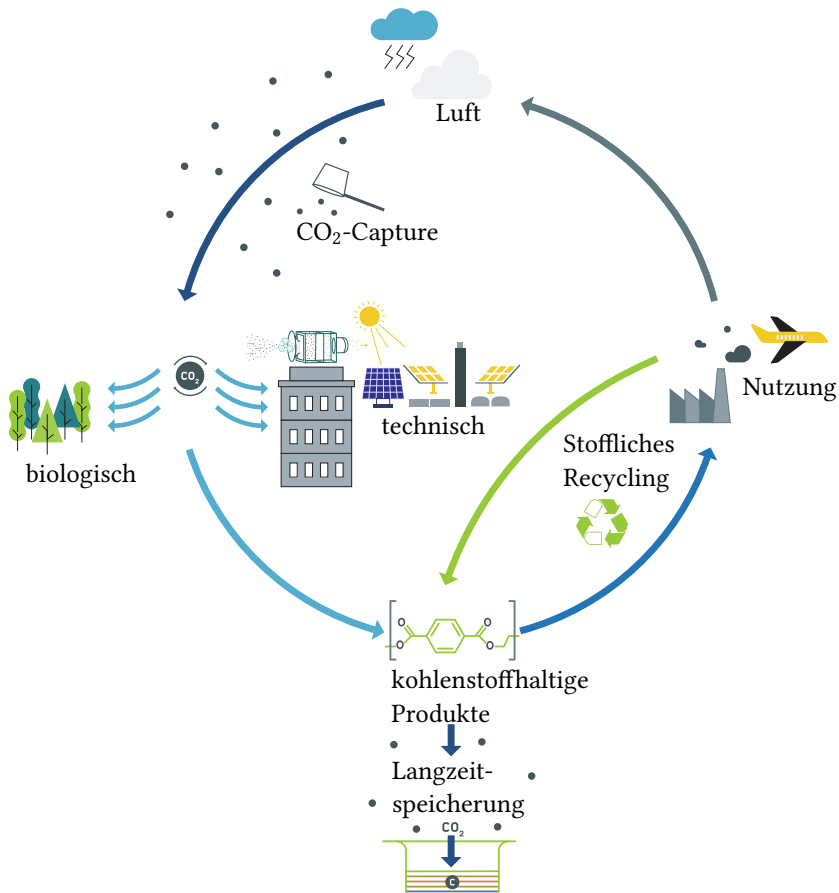


Abbildung 4.1.: Illustration eines anthropogenen Kohlenstoffkreislaufs mit Entnahme von CO₂, Umwandlung in Produkte, Speicherung und Nutzung dieser. Aus: [47]

welche nicht direkt dekarbonisiert werden können, sollten in Zukunft CO₂ produzieren dürfen. Dazu zählen die bereits erwähnten Prozessemissionen, wie aus Zement, sowie nicht einfach elektrifizierbare Sektoren wie Flug- oder Schiffsverkehr. Dabei sollten CO₂-Punktquellen, wie Zementwerke, in denen das CO₂ in einem lokalen Abgasstrom entsteht, durch Carbon Capture direkt an der Quelle abgefangen werden. Die höhere Konzentration erlaubt hier eine bedeutend bessere Energieeffizienz [75]. Da dieses CO₂ in der Regel fossilen

Ursprungs ist, bietet sich hier CCS an, also die dauerhafte Speicherung unter Tage. Die übrigen Emissionen, welche in die Atmosphäre gelangen, müssen wieder aus dieser entfernt werden, um aus diesen jene Produkte herzustellen, die für die Emissionen verantwortlich waren. Am Beispiel des Flugverkehrs, müsste aus dem CO_2 aus der Luft wieder Kerosin hergestellt werden, welches wiederum in den Triebwerken verbrannt werden kann und so der Kreislauf geschlossen wird.

Für die Herstellung von Kohlenstoffprodukten gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Die technische und biogene Gewinnung von CO_2 . Pflanzen entnehmen CO_2 aus der Atmosphäre, um daraus mittels Solarenergie Biomasse herzustellen. Diese energiereiche Masse kann dann technisch in unterschiedliche Kohlenstoffprodukte umgewandelt werden. Neben Kraftstoffsubstituten können auch Biokunststoffe oder chemische Vorprodukte wie Synthesegas hergestellt werden [47]. Diese Technologien sind bereits heute in Gebrauch, wodurch global ca. 3% und in Deutschland etwa 8% der verwendeten Kraftstoffe im Verkehr Biokraftstoffe sind. Der Vorteil hier ist, dass neben der Bindung von Kohlenstoff aus CO_2 zusätzlich Energie in der Biomasse steckt. Der Nachteil ist vor allem der Platzbedarf für die Gewinnung der Biomasse. Die technische Abtrennung von CO_2 aus der Luft ist hingegen bis zu 50mal platzsparender als die Biomasseproduktion bezogen auf die CO_2 Entnahme. [75] Die Umwandlung des technisch durch DAC gewonnenen CO_2 in nützliche Produkte wird dabei üblicherweise durch so genannte Power-to-X-Prozesse (PtX) umgesetzt. Dabei wird Wasserstoff als Energieträger mit CO_2 zur Reaktion gebracht und eine Vielzahl von Produkten hergestellt. Mehr zu PtX in Kapitel 4.1. Prinzipiell könnte auch CO_2 aus der Biomasseverwertung in diese Prozesse eingeleitet werden. Damit übernehme die Pflanze die Rolle der DAC und separiert CO_2 aus der Luft. Die Umwandlung von CO_2 in Produkte schließt damit den Kohlenstoffkreis und kann somit eine klimaneutrale Nutzung kohlenstoffhaltiger Produkte ermöglichen. Wie bereits erwähnt sind dabei Hauptziele die Vermeidung von fossilen Energieträgern wo möglich, die direkte Abscheidung von CO_2 -Emissionen an der Quelle und die Abtrennung der restlichen Emissionen aus der Luft, um den CO_2 -Level konstant zu halten und CO_2 als Rohstoff zur Verfügung zu stellen.

4.1. Prozessintegration von DAC in Syntheseketten

Wie oben bereits erwähnt können aus CO_2 unter Energieeinsatz kohlenstoffhaltige Produkte gewonnen werden. Da CO_2 ein sehr unreaktives Molekül mit geringer chemischer Energie ist, muss dieses zunächst in ein reaktiveres Molekül, üblicherweise Kohlenmonoxid CO umgesetzt werden. Zusammen mit Wasserstoff wird dieses Gemisch Synthesegas genannt und kann als Ausgangsstoff für eine Vielzahl an chemischen Produkten dienen. Je nach Katalysator können Verfahren wie Methanisierung, die Methanolsynthese oder Fischer-Tropsch-Synthese das gewünschte Produktspektrum erzeugen [138]. Letztere kann eingesetzt werden, um lange Kohlenwasserstoffketten zu produzieren, welche als Substitut für Kraftstoffe wie Diesel, Kerosin, etc. eingesetzt werden können [96]. Synthesegas ist eine hoch energiereiche Mischung und die Produktsynthesen sind stets exotherm. Die benötigte Energie, welche später zum Teil als chemische Energie im Produkt gespeichert ist, wird hauptsächlich per Wasserstoff in das System eingebracht. Dieser kann in einer rückwärtigen Wassergasshiftreaktion (rWGS) mit CO_2 zu CO und Wasser umgesetzt werden:



Die Reaktion ist endotherm und bedarf hoher Temperaturen [10]. Der Wasserstoff muss hierbei von extern zugeführt werden, beispielsweise aus einer PEM-Elektrolyse, welche dabei selbst große Mengen an Energie benötigt [134]. Eine zweite Möglichkeit ist die Co-Elektrolyse. Dabei wird direkt aus Wasser und CO_2 bei hohen Temperaturen in einer so genannten solid oxide electrolysis cell (SOEC) Synthesegas produziert. Namensgebend ist dabei die keramische Trennmembran, welche den harschen Betriebsbedingungen widerstehen kann [204]. Solche Prozesse können mit DAC als CO_2 -Quelle verbunden werden, um so im Rahmen von DACCU Produkte zu erzeugen. Da die Synthesen wie bereits erwähnt exotherm sind, könnten Synergieeffekte bei der Prozess- und vor allem Wärmeintegration genutzt werden und die DAC so zumindest teilweise mit Wärme versorgt werden.

Zu diesem Zwecke wurden im Rahmen einer Studie für das Verkehrsministerium Baden-Württemberg Prozesssimulationen angefertigt [75]. Dabei wurde eine Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) und eine Methanolsynthese (MeOHS) mit jeweils PEM/rWGS und SOEC Co-Elektrolyse verknüpft und in einer Aspen Prozesssimulation untersucht. Die Grundstoffe Wasser und CO_2 wurden stöchiometrischer Zusammensetzung an den Prozess übergeben. Die Abwärme

wurde teilweise zur Vorwärmung des Feeds genutzt und ansonsten abgeführt. Details zur Prozessführung können in der Studie nachgelesen werden [75]. Der interessante Teil war dabei die Wärmeintegration. Die bei der Synthese frei werdende Wärmemenge wurde in einer Pinch-Analyse mit der für die DAC benötigte Wärme gegengerechnet. Die Technologiewahl fiel dabei auf LT-DAC, da hier ein geringes Temperaturniveau von 100°C ausreicht. (mehr zu LT-DAC in Kapitel 2.1.1) Anschließend wurde bestimmt, wie viel Wärme maximal zurückgewonnen werden kann, unter Annahme einer minimalen Temperaturdifferenz von 5°C. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Zusätzlich zum Versorgungsgrad der DAC wurde auch der Gesamtwirkungsgrad bestimmt. Dieser bezieht die erhaltene chemische Energie des Produkts, berechnet anhand des oberen Heizwerts, auf die eingebrachte Leistung, für die Heizung der rWGS, der Elektrolyse, Kompressoren und Pumpen. Kühlleistung wurde nicht berücksichtigt. Es zeigt sich, dass die Szenarien mit PEM-Elektrolyse und anschließender Synthese das Potential haben, den gesamten Wärmebedarf der DAC zu decken. Aber auch bei den Versionen mit SOEC können immer noch mindestens 50% der Wärme auf ausreichendem Temperaturniveau bereitgestellt werden. Dabei drückt der Wärmebedarf für die Erzeugung des Wasserdampfes für die SOEC den Abdeckungsgrad. Der hohe Abdeckungsgrad bei Versionen mit PEM wird allerdings mit einer geringeren Effizienz erkauft. Wenn Prozesse ohnehin auf diesem Schema aufgebaut sind oder beispielsweise eine externe Wasserstoffquelle durch Anlieferung besitzen, ist es sehr sinnvoll die ansonsten nutzlose Wärme für die DAC zu gebrauchen.

Alles in allem kann die Prozessintegration von chemischer Synthese mit DAC, hier bezogen auf LT-DAC, einen großen Beitrag leisten, um die energetische Effizienz der Technologie zu steigern.

4.2. DAC im deutschen Energie- und Rechtssystem

Neben den rein technischen Herausforderungen von DAC und dessen Integration in einen Kohlenstoffkreislauf, ist auch die gesetzliche Lage in Deutschland nicht auf NETs vorbereitet. Zu diesem Zweck wurde in Kooperation mit Autoren vom UFZ Leipzig eine Übersichtsarbeit erstellt, welche die Probleme der aktuellen Rechtslage zusammenfasst. Die Ergebnisse in diesem Kapitel stützen sich hauptsächlich auf diesen Aufsatz [115].

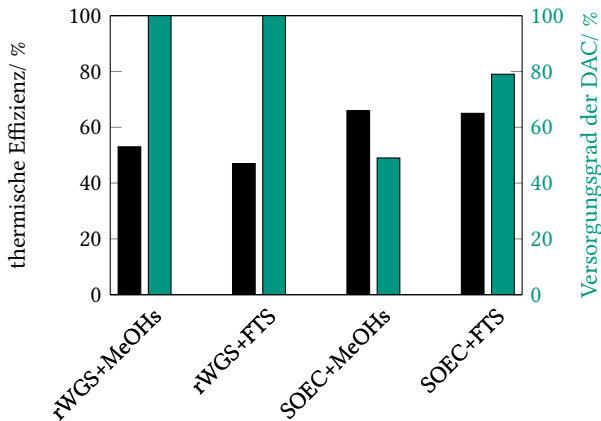


Abbildung 4.2.: Energetische Effizienz und Abdeckungsgrad für Wärme einer prozessintegrierten DAC-Anlage mit verschiedenen Prozessvarianten.

Zunächst muss festgestellt werden, dass in der aktuellen Rechtslage keine Differenzierung zwischen CO₂ Mitigation, Retention und Entnahme stattfindet. Dabei bezeichnet Mitigation die Vermeidung von Emissionen, beispielsweise durch Substitution von Verbrennern durch E-Autos, sodass kein CO₂ produziert wird. Retention ist dann das Abfangen von CO₂ aus Abgas bevor es emittiert wird. Unter diesen Begriff fallen also alle CCS-Anwendungen wie DACCS und BECCS. Wichtig hierbei ist die langfristige Verbringung. Wird das CO₂ aus einer Punktquelle in kurzlebige Produkte gewandelt, erfährt das CO₂ zwar einen weiteren Zyklus, wird dann aber doch emittiert und damit nicht zurückgehalten. Entnahme ist dann das aktive Abscheiden von CO₂ aus der Luft durch technische oder biologische Prozesse. Das ausgesprochene Ziel der deutschen Bundesregierung ist es, die Gesamtemissionen an THGs langfristig zu reduzieren und hier steuernd einzugreifen [97]. Durch die unklare Definition können lock-in Effekte entstehen, welche fossile CO₂-Quellen legitimieren, indem das CO₂ einfach abgeschieden wird, obwohl die Entstehung vermieden werden könnte. Dies verlangsamt den Umstieg auf erneuerbare Alternativen und steht damit im Kontrast zu den erklärten Zielen. Ein weiteres Problem ist, dass die bereits erwähnten Restemissionen aus Flugverkehr etc., welche nicht zu mitigieren sind, rechtlich nicht klar definiert sind. Diese Restemissionen sind vom Gesetzgeber vorgesehen und legitimiert. Dieser Ansatz ist an sich korrekt, da immer nicht vermeidbare Emissionen

zurückbleiben werden, allerdings könnten auch vermeidbare als Restemission deklariert werden. Zumindest die Größenordnung wurde mit ca. 38 bis 62Mt im Jahr in Deutschland bereits definiert, was 3%-5% der Emissionen gemessen am Referenzjahr 1990 entspricht [98, 115]. Dies ist dabei eine rein politische Definition ohne wissenschaftlich-technischen Hintergrund der Zahl.

Das nächste Problem ist, dass DAC, genau wie BECCS oder andere NETs rechtlich nicht klar definiert sind und so auch nicht klar unterschieden werden können. Gerade bei der Einrichtung eines CO₂-Handels müsste geklärt werden, mit welcher Technologie die Zertifikate generiert und veräußert werden dürfen. Durch die stark unterschiedlichen Eigenschaften der Technologien wird das Erstellen von Richtlinien zusätzlich erschwert. Zudem sollten Verfahren wie Enhanced Oil Recovery (EOR) gänzlich ausgenommen werden und nicht zu den NETs gezählt werden, da diese die Förderung fossiler Energieträger intensivieren. Beim EOR wird CO₂ in Erdöllagerstätten gepumpt, um mehr Rohöl fördern zu können. Bilanziell kann das Öl damit THG-neutral sein, allerdings wird weiter fossiler Kohlenstoff gefördert, was wieder eine Art lock-in Effekt darstellt [164]. Zum artverwandten Thema CCS mit geologischer Verbringung von CO₂ sollte erwähnt werden, das die deutsche Bundesregierung zum 28.11.2025 entschieden hat, das Verfahren zuzulassen, wodurch dies auch in zukünftigen Gesetzgebungen berücksichtigt werden muss [182].

Sobald in 2027 der EU-ETS2 eingeführt wird, sollte geklärt sein, wie negative Emissionen behandelt werden sollen [85, 115]. Spätestens hier sollte unterschieden werden, ob eingelagertes CO₂ aus fossiler Quelle oder der Atmosphäre stammt und inwiefern Zertifikate vergeben werden. Auch spielt hier die Zeitskala der Lagerung eine wichtige Rolle, um ein Entweichen des CO₂ zu vermeiden. Auf exekutiver Seite muss zudem die Überwachung, Genehmigung und Zertifizierung geregelt werden. Es müssen Verfahren definiert werden, welche sicherstellen, dass die entnommenen CO₂-Mengen auch wirklich produziert und eingelagert wurden und auch bleiben. Somit bedarf es Prüfstellen und eines Regelwerks, an das sich Anbieter negativer Emissionen halten können und müssen. Neben der reinen Integration von NETs in den CO₂-Markt ist zudem zu evaluieren, ob aktiv Anreize geschaffen werden sollen, z.B. in Form von Subventionen wie in den USA.

Generell kann also festgehalten werden, dass durchaus ein großer Regelungsbedarf besteht, bevor Akteure der Privatwirtschaft in den Handel mit Negativemissionen einsteigen können[75]. [115]

4.3. Integration in Gebäudeinfrastruktur

Eine zentrale Idee, welche in dieser Arbeit analysiert werden soll, ist die der gebäudeintegrierten DAC-Module. Dabei sollen analog zur Wärmeintegration aus Kapitel 4.1 Synergieeffekte genutzt werden, die den Gesamtprozess effizienter und günstiger machen. Das Konzept wurde von Dittmeyer et al. Crowd Oil genannt und soll den Aspekt der verteilten Kleinanlagen symbolisieren. Die Grundidee ist dabei, existierende Lüftungsanlagen an Gebäuden mit DAC-Modulen auszustatten, um so möglichst viele kleine Anlagen in Betrieb zu bringen, anstatt auf große Player mit industriellen Größenskalen angewiesen zu sein. In direkter Kombination mit einer Kraftstoffsynthese kann so vor Ort ein wertvolles Produkt erzeugt werden, welches auf dem Markt veräußert werden kann. [46]

Die ohnehin existente Luftumwälzung in Lüftungssystemen großer Gebäude könnte so doppelt genutzt werden. Zudem könnte die erhöhte CO_2 Konzentration in der Luft durch die Atmung anwesender Personen die Effizienz steigern. Wenn die 15% der größten Gebäude in Deutschland so mit DAC-Modulen ausgestattet würden, könnten bis zu 17Mt CO_2 im Jahr abgeschieden werden. Verglichen mit den ca. 40-60Mt, welche vom Gesetzgeber als Restemissionen prognostiziert werden, ist dies eine durchaus substantielle Menge. [19, 118] Entsprechend lohnt es sich genauer in dezentralisierte Systeme zu blicken und so eine neue Möglichkeit der Ausbreitung von DAC zu schaffen. Denn nur wenn die Technologie schnell hochgefahren wird und ein großer Markthochlauf stattfindet, kann die benötigte Kapazität in der Zukunft bereitgestellt werden. [75, 175] In Kapitel 5 wird dieses Konzept mit allen Vor- und Nachteilen im Detail diskutiert.

5. Prozesssimulation einer gebäudeintegrierten DAC-Anlage

Teile der Abbildungen Methoden und Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits in Heß et al. [74] veröffentlicht.

5.1. Konfiguration des Gesamtsystems

In diesem Kapitel soll der generelle Aufbau sowie die Verschaltung der einzelnen funktionalen Komponenten beschrieben werden. Zudem wird die grobe Funktionsweise erläutert, ohne auf die zugrundeliegende Mathematik einzugehen. Diese wird dann in Kapitel 5.2 behandelt.

5.1.1. Technologieauswahl der DAC

Für den Betrieb eines CO₂ Filters in zivilen Gebäuden gelten deutlich mehr einzuhaltende Randbedingungen als für eine standalone Anlage. Die durchgehende Versorgung mit Frischluft hoher Qualität darf nicht unter dem Betrieb der DAC leiden. Die Anforderungen beider Systeme können dabei durchaus gegenläufig sein. Da hier eine möglichst realitätsnahe Betrachtung durchgeführt werden soll, werden nur die technisch etablierten HT und LT-DAC Technologien für die Integration in das System betrachtet. Für neuere Systeme fehlen einerseits detaillierte Daten, welche zur Modellierung zwingend notwendig sind, andererseits können auch ökonomische Parameter in diesem frühen Entwicklungsstatus schwer abgeschätzt werden, was eine ganzheitliche Betrachtung erschwert.

Luftqualität im Gebäude:

Für die erforderliche Luftqualität im Innenraum von öffentlichen Gebäude

Tabelle 5.1.: Vom Umweltbundesamt (UBA) definierte Grenzwerte für verschiedene Raumluftqualitätslevels. [65].

Raumluftqualität	CO ₂ Konzentration
Hoch	< 800 ppm
Mittel	800-1000 ppm
Mäßig	1000-1400 ppm
Niedrig	> 1400 ppm

bestehen Empfehlungen und Richtlinien. Diese zielen einerseits auf ein gutes Wohlbefinden der anwesenden Personen sowie deren Gesundheit und Leistungsfähigkeit. Beim Thema CO₂ gibt es dabei mehrere Stufen der Luftqualität. Das Umweltbundesamt definiert die in Tabelle 5.1 gelisteten Bereiche für verschiedene Luftqualitäten anhand entsprechender CO₂ Konzentrationen. Dabei ist ab Erreichen mittlerer Luftqualität mit abnehmender Konzentration und Wohlbefinden zu rechnen. Hygienisch bedenklich sind Konzentrationen jenseits von 1000ppm. Auch die Luftfeuchte spielt eine entscheidende Rolle bezogen auf die wahrgenommene Luftqualität und die hygienischen Bedingungen. Zur Prophylaxe gegen Schimmelbildung oder anderem mikrobiellem Wachstum wird eine Luftfeuchte unter 60% empfohlen. Um das Gefühl trockener Luft zu vermeiden, sollten 30% relativer Feuchte (relative Humidity/RH) nicht unterschritten werden. [80, 190]

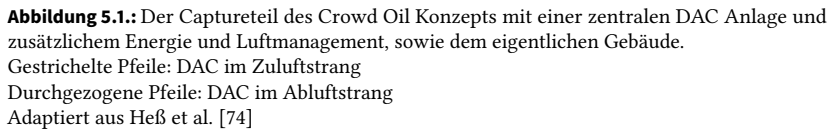
Bei DAC Systemen mit wässrigem Sorbens verlässt die Luft den Absorber annähernd gesättigt und trägt somit reichlich Feuchtigkeit in das Gebäude ein. Da die zugeführte Luft zwingend trockener als der Grenzwert von $\varphi=60\%$ relativer Feuchte sein muss, wäre eine energieintensive Entfeuchtung notwendig. Solche Systeme würden sich dementsprechend nur zur Nutzung im Abluftstrang eignen. Zudem könnten insbesondere bei HT-DAC Reste der ätzenden Kalilauge in die Luft geraten, welche direkte gesundheitliche Folgen auslösen kann. [29] Diese abzutrennen wäre demnach wichtig aber auch aufwendig. Hier würde ein LT-DAC System keine Probleme bereiten. Durch Adsorption von Wasser wird die Luft eher entfeuchtet im Capturebetrieb. Durch die direkte Dampfleinleitung bei der Desorption wird allerdings auch Wasser ins System eingebracht, welches die Einheit teilweise wieder über den Luftstrang verlässt, sobald von Regeneration zurück auf Capture gewechselt wird. Der mit Wasser gesättigte Adsorbens gibt dieses dabei wieder an die trockene Luft ab. Die genaue Effektstärke wird im Ergebnisteil diskutiert. Es sind zudem keine Emissionen gesundheitsschädlicher Stoffe aus den

LT-Systemen bekannt. Die lokal gebundenen Amine bleiben bei korrektem Betrieb an Ort und Stelle, werden also nicht emittiert. Allerdings wird in Life Cycle Assessments (LCA) von einer gewissen Degradation ausgegangen. Ob und in welchem Ausmaß Amine in der Abluft einer DAC vorhanden sind muss durch weitere Messungen geklärt werden. [43] Da beispielsweise die finnische Firma Soletair Power bereits DAC im Zuluftstrang betreibt, weist allerdings auf die Machbarkeit hin. [137]

Skalier- und Automatisierbarkeit:

Ein weiterer entscheidender Aspekt ist die Skalierbarkeit. Während die meisten Firmen im DAC Markt versuchen große Anlagen zu priorisieren, um Skaleneffekte zur Kostensenkung auszunutzen, wären lüftungsintegrierte Module kleiner und dezentraler. Gerade HT-DAC profitiert stark von Skaleneffekten. Die hohen Betriebstemperaturen führen bei kleinen Anlagen zu starken Wärmeverlusten. Zudem kann im industriellen Maßstab auf Standardkomponenten zurückgegriffen werden. Diese Umstände erschweren den Einsatz im Gebäudekontext. [91] Obwohl auch Firmen wie Climeworks immer größere Anlagen priorisieren, um Kosten zu senken, ist dennoch der typische Scaleup Mechanismus die Parallelisierung. [114, 176] Dabei werden mehrere Standardmodule zu einer großen Einheit verschaltet. Dies bedeutet auch, dass einzelne Module genutzt werden können, um kleine dezentrale Anlagen zu betreiben. Diese sind in der Regel auch automatisch zu betreiben, da keine gefährlichen Substanzen oder Betriebszustände vorhanden sind.

Aus den aufgeführten Gründen wird für die Modellierung und Simulation in dieser Arbeit ein LT-DAC Modul gewählt. Zentral für den Betrieb einer LT-DAC Anlage ist das Adsorbensmaterial. Die spezialisierten Materialien, welche hier eingesetzt werden, sind üblicherweise auf Aminbasis, wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben. In dieser Arbeit soll mit einem möglichst realitätsnahen Material simuliert werden. Genaue chemische und kinetische Daten sind allerdings, wie bereits erwähnt, von keinem der führenden DAC-Unternehmen zu den neusten Materialien veröffentlicht. Aus diesem Grund werden die aktuellsten verfügbaren Daten genutzt. Für den Hauptteil der Simulationen wird ein spezielle DAC-Adsorbens angenommen, welche aus funktionalisierter Nanocellulose besteht. Zu diesem wurden genaue Adsorptionsisothermen für Wasser und CO_2 veröffentlicht und es wurde von Climeworks in Kooperation mit der ETH Zürich entwickelt. [196][64] Die Nanocellulose wird an der Oberfläche mit Aminogruppen funktionalisiert und erhält so die Fähigkeit CO_2 zu binden. Die offene Porenstruktur mit hoher Porosität ermöglicht günstige Stofftransporteigenschaften. Als Vergleich



5.1.2. Komponenten und deren Verschaltung

- DAC
- Gebäude
- Lüftung
- Solarthermie
- Wärmespeicher

Die Einzelteile werden in diesem Kapitel grob in Ihrer Funktion und Verschaltung beschrieben. Die genaue Erläuterung der zugrundeliegenden Mathematik und Annahmen wird dann in Kapitel 5.2 vorgenommen.

Zentral im System liegt dabei das DAC-Modul. Im Regelfall empfängt es mit CO_2 angereicherte Luft aus dem Gebäude. Diese Luft wurde zunächst als Frischluft aus der Umgebung angesaugt und konditioniert, bevor Sie ins Gebäude geleitet wird. Die anwesenden Personen generieren CO_2 durch Atmung und erhöhen so den Gehalt in der Abluft. Diese erreicht die DAC und wird am Sorbens vorbei geleitet. Die CO_2 abgereicherte Fortluft verlässt das System in die Atmosphäre. Es ist allerdings ebenso möglich die DAC vor das Gebäude zu setzen. Dann wird Frischluft in die DAC gesaugt und CO_2 abgereicherte Luft wird ins Gebäude eingeleitet. In diesem Fall wird die DAC mit unkonditionierter Luft beaufschlagt und ist entsprechend den aktuellen Wetterbedingungen ausgesetzt. Der Abluftventilator muss den Druckverlust für die Strömungskanäle im Gebäude und über die DAC-Komponente überwinden. Da in dieser Arbeit vor allem der zusätzliche Druckverlust der DAC und damit der zusätzliche Energiebedarf interessant ist, wird auch nur dieser kontinuierlich berechnet. Der Druckverlust, welcher durch die Durchströmung des Gebäudes verursacht wird, muss ohnehin im Betrieb überwunden werden, unabhängig vom Betrieb der DAC.

5.1.3. Dimensionierung eines Standardmoduls anhand der als Demonstrator vorgesehenen Lüftungsanlage des IMVT

Die Direct Air Capture-Anlage soll so dimensioniert und ausgelegt werden, dass Sie optimal an bestehende Lüftungsanlagen angepasst ist. Da diese in der Realität oft sehr unterschiedlich gestaltet sind, je nach dem Gebäude in dem Sie installiert sind, wird in dieser Arbeit zunächst ein Einheitsmodul anhand des Institutsgebäudes des IMVT am KIT entworfen. Hierbei sind notwendige Details der Konstruktion einsehbar. Es wird zudem angenommen, dass es sich um eine standardmäßige Installation handelt, ohne spezielle Komponenten oder Anforderungen. Das entworfene Standardmodul kann somit auf andere Gebäude adaptiert werden und in großer Stückzahl produziert werden, was Skaleneffekte bewirkt und den Preis senkt. Die Effekte werden im Detail in Kapitel 5.3.4.2 diskutiert. Um auch bei der Analyse des Systems nahe an der Perspektive Crowd Oil Gebäude zu bleiben, wird auch in dieser Arbeit der Messeturm in Frankfurt als Referenz genutzt. Dieser hat eine weitaus größere Luftumwälzung als das Institutsgebäude. Durch Parallelisierung mehrerer DAC-Module, kann die Kapazität erhöht werden, ähnlich dem Vorgehen von Climeworks und Co. Für die Auslegung der DAC werden folgende Randbedingungen aufgestellt.

- *Druckverlust*: Um den Einsatz von günstigen Axialventilatoren zu gewährleisten und den Energieverbrauch dieser zu limitieren, wird ein maximaler Druckverlust von 150Pa vorgegeben. Die Berechnung ist in Kapitel 5.2.6 beschrieben.
- *Räumliche Dimensionen*: Die physischen Ausmaße des Adsorbers sind durch den Platz auf dem Dach bzw. in der Lüftungsanlage limitiert. Die Verrohrung des Instituts wurde hierbei als Referenz angenommen, welche einen maximalen Durchmesser von 3m auf begrenzter Länge zulässt.
- *Capture Effizienz*: Eine mittlere Capture Effizienz $\eta_{Cap} = 50\%$ muss im Mittel eingehalten werden, um die Anlage ausreichend effizient zu gestalten.

Die Lüftungsanlage am Institutsgebäude hat eine mittlere Luftumwälzung in den beiden Hauptsträngen von $22.000\text{m}^3\text{ }^{-1}$. Um die oben genannten Bedingungen zu erfüllen wurde ein System gestaltet, welches für das Nanocellulose Adsorbens (NC) aus zwei zylindrischen Modulen mit je 3m Durchmesser D_{Bett} und 0,7m Bettlänge L_{Bett} besteht. Um dieselben Bedingungen auch

für Lewatit (LW) erfüllen zu können, welcher deutlich weniger porös bei gleichzeitig kleineren Partikeln ist, wurde ein alternatives Design entwickelt, welches mehrere parallele aufgerollte Flächen mit geringer Bettlänge von 1,5cm beinhaltet und so auf gleichem Bauraum eine 4,1-fach größere Anströmfläche zur Verfügung stellt. Durch den anderen Aufbau reduziert sich das Adsorbensvolumen von $9,9\text{m}^3$ auf $0,88\text{m}^3$. Aufgrund der deutlich höheren Dichte änderte sich allerdings die Masse nur von 548kg auf 462kg. Für Luft mit $c_{\text{CO}_2} = 400\text{ppm}$, $T = 20\text{C}$ und einer relativen Feuchte von $\varphi = 40\%$ ergeben sich für den Nanocellulose-Adsorber eine maximale Kapazität von 28,9kg CO_2 , während das Lewatit-Modul 27,4kg CO_2 halten kann, also ungefähr die gleiche Masse, wodurch die Konstruktionen vergleichbar bleiben. Die genauen Berechnungsvorschriften für diese Abschätzung sind in Kapitel 5.2.1 beschrieben.

5.1.4. Betriebsparameter und Szenarien

Die DAC Anlage arbeitet in zwei generellen Betriebsmodi: Capture und Regeneration. Im Capturebetrieb wird Luft durch das Modul geleitet, während bei der Regeneration das CO_2 wieder vom Filter gelöst wird. Insgesamt ergeben sich vier einzelne Prozessschritte, wobei die Schritte 2 bis 4 zur Regeneration zählen:

- Adsorption } Capture
- Evakuieren } Regeneration
- Heizen }
- Kühlen }

Nachdem der Adsorber im Capture Schritt gesättigt wurde, wird dieser beendet und die Regeneration eingeleitet. Da es keine Möglichkeit gibt, den CO_2 -Gehalt des Materials direkt online im Adsorbensbett zu messen, gilt die CO_2 -Konzentration der Abluft als Maß für den Füllgrad. Im einfachsten Fall und bei Messung mit nur einem Gassensor, wird eine maximale oder kritische Austrittskonzentration $c_{\text{CO}_2, \text{krit}}$ festgelegt. Für eine genauere Bestimmung, gerade bei variablem CO_2 -Gehalt im Eingang der DAC, können zwei Sensoren eingesetzt werden, welche online die Abscheideeffizienz η_{Cap} berechnen. Analog kann dann ab Unterschreiten einer kritischen Abscheideeffizienz $\eta_{\text{Cap, Krit}}$ umgeschaltet werden.

Der erste Teil der Regeneration ist die Evakuierung. Eine Vakuumpumpe

entfernt Luft, bis ein Absolutdruck von 0,1 bar erreicht ist. Dadurch wird sichergestellt, dass das CO_2 nicht zu sehr mit Luft verunreinigt oder das Sorbens beim Heizen oxidiert wird. Anschließend wird überhitzter Dampf eingeleitet. Das CO_2 desorbiert und verlässt das Modul mit dem Dampfstrom. Verlässt annähernd kein CO_2 mehr den Adsorber, so ist der Desorptionsschritt beendet und die Kühlung beginnt. In diesem Schritt wird Kaltdampf bei 45 °C und 0,1 bar eingespritzt, um den Desorber abzukühlen, bis im Inneren maximal 60 °C herrschen. So soll übermäßige Oxidation vermieden werden. Wenn die Abkühlung beendet ist, wird ein Zyklus abgeschlossen und der Capture Schritt beginnt von neuem. Die genauen Zahlenwerte der einzelnen Prozessschritte sind Teil der Auslegung und Modellierung und werden im Ergebnisteil diskutiert; hier soll nur der prinzipielle Aufbau geklärt werden. Das mathematische Modell der oben beschriebenen DAC wird dann in eine Prozesssimulation eingebaut, in der zentral das Gebäude steht. In dieser Arbeit werden verschiedene Arten von Gebäuden untersucht:

- Bürogebäude (BÜ): Bei diesem Gebäudetyp sind arbeitende Personen gemäß einer typischen Dichte an Büroplätzen im Gebäude. Datengrundlage sind veröffentlichte Daten zum Messeturm Frankfurt mit 4'000 Arbeitsplätzen auf 60'000m² Grundfläche [121].
- Großraumbüro (GB): Dieser Typ ist identisch mit dem Büro, außer dass 10'000 Arbeitsplätze angenommen werden, die nach Arbeitsstättenverordnung ArbStättV maximalen Besetzungsdichte [9].
- Lagerhalle (LH): Belüftete Lagerhalle, in welcher keine Personen anwesend sind, die für die Sicherung der Qualität der gelagerten Produkte dennoch belüftet ist.

5.2. Modellierung und Methoden

In diesem Kapitel soll die genaue mathematische Beschreibung und Simulation der Komponenten gemäß Abbildung 5.1 beschrieben werden. Dazu werden sukzessive alle Teile der Simulation beschrieben und mit Gleichungen hinterlegt. Diese können dann in Matlab und Simulink implementiert werden.

5.2.1. LT-DAC-Modul

Zentraler Bestandteil der Simulation ist das DAC-Modul selbst, welches mit den verschiedenen Komponenten verbunden ist und so CO_2 aus der Luft abtrennt (vergleiche Kapitel 5.1). Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, besteht eine LT-DAC Anlage aus einem Festbett mit einem speziell funktionalisiertem Sorbens. Wenn Luft durch dieses Festbett gefördert wird, reagiert das CO_2 selektiv mit den auf der Feststoffoberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen und bindet so lokal an der Oberfläche.

5.2.1.1. Betteigenschaften und Annahmen

Die Konstruktion des Moduls wird generell in Anlehnung an aktuell kommerziell verfügbare Module durchgeführt. Dabei fungiert eine Schüttung aus Adsorbenspartikeln als Festbett für die Kontaktierung mit Luft. Die Eigenschaften des jeweiligen Materials werden aus der Literatur übernommen [196]. Sie sind in Tabelle 5.2 und 5.3 aufgelistet. Für Nanocellulose können die meisten Werte direkt übernommen werden. Die Feststoffdichte allerdings wurde als Inverse des spezifischen Volumens berechnet. Die Partikel in der Literatur sind als länglich beschrieben mit 5mm im Durchmesser und 10mm in der Länge. Da für komplexe Geometrien der Partikeln keine Modellgleichungen existieren, wird in dieser Arbeit von kugeligen Partikeln mit 5,86mm Durchmesser ausgegangen. Diese Zahl wurde unter der Annahme einer gleichen spezifischen Oberfläche bestimmt, da diese entscheidend für den Stofftransport ist. Die Partikel von Wurzbacher [196] wurden als Rotationsellipsoide angenommen, mit Radius $r_{El} = 2,5\text{mm}$ und Halbachse $c_{El} = L_{El}/2 = 5\text{mm}$. Deren Volumen kann durch folgende Beziehung bestimmt werden: [48, 163]

$$V_{\text{Ellipsoid}} = \frac{4}{3}\pi r_{El}^2 c_{El} \quad (5.1)$$

Die Oberfläche kann für den hier vorliegenden Fall mit $r_{El} < a_{El}$ bestimmt werden durch [48, 163]:

$$A_{\text{Ellipsoid}} = 2\pi r_{El} \left(r_{El} + \frac{c_{El}^2}{\sqrt{c_{El}^2 - r_{El}^2}} \arcsin \frac{\sqrt{c_{El}^2 - r_{El}^2}}{c_{El}} \right) \quad (5.2)$$

Durch Gleichsetzen der spezifischen Oberflächen kann der äquivalente Kugeldurchmesser d_{Kugel} zu 5,86mm bestimmt werden:

$$a_{Kugel} = \frac{6}{d_{Kugel}} = \frac{A_{Ellipsoid}}{V_{Ellipsoid}} \quad (5.3)$$

Als Bettporosität wird 0,47 angenommen, die obere Grenze für Kugelpackungen laut VDI-Wärmeatlas, da die unregelmäßige Form für eine höhere Porosität sorgt [173]. Die Gesamtporosität kann aus der Schütt- und Materialdichte ρ_B und ρ_S berechnet werden:

$$\epsilon_{Ges} = \frac{\frac{1}{\rho_B} - \frac{1}{\rho_S}}{\frac{1}{\rho_B}} \quad (5.4)$$

Aus dieser kann wiederum in Kombination mit der Bettporosität ϵ_{Bett} die Partikelporosität berechnet werden:

$$\epsilon_{Part} = \frac{\epsilon_{Ges} - \epsilon_{Bett}}{1 - \epsilon_{Bett}} \quad (5.5)$$

Im Falle Lewatit ist sowohl die Gesamtporosität, die Partikelporosität und die Partikeldichte angegeben. Die Feststoffdichte kann dann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\rho_{Part}}{1 - \epsilon_{Part}} \quad (5.6)$$

Mit dieser kann dann die Schüttdichte bestimmt werden:

$$\rho_B = \rho_S \cdot (1 - \epsilon_{Ges}) \quad (5.7)$$

Damit sind alle benötigte Werte bekannt, außer der Wärmeleitfähigkeit. Da Lewatit laut Datenblatt auf Basis vernetztem Polystyrol (Polystyrene Cross-linked with Divinylbenzene: ST-DVD) hergestellt wird, wurde dessen Wärmeleitfähigkeit angenommen. [139] Die Wärmeleitfähigkeit hängt vom Anteil der Co-Polymere ab, welche nicht veröffentlicht sind. Daher wird in dieser Arbeit ein Wert von $0,16 \text{ W mK}^{-1}$ angenommen, was geringfügig größer als der Wert für den Reinstoff Polystyrol mit $0,15 \text{ W mK}^{-1}$ ist und damit im Bereich der zu erwartenden Werte mit verschiedenen Vernetzungsgraden liegt. [171, 197]

Der Druckverlust der Zufallsschüttung der beschriebenen Partikeln kann dabei durch eine Ergun-ähnliche Korrelation von Brauer et al., aufgeführt im VDI-Wärmeatlas, bestimmt werden [21, 173]:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L_{Bett}} = 160 \frac{(1 - \epsilon_{Bed})^2}{\epsilon_{Bed}^3} \frac{\eta_L u_L}{d_{Part}^2} + 3,1 \cdot \frac{1 - \epsilon_{Bett}}{\epsilon_{Bett}^3} \frac{\rho_L u_L^2}{d_{Part}} \cdot \left[\frac{\eta_L (1 - \epsilon_{Bett})}{\rho_L u_L d_{Part}} \right]^{0,1} \quad (5.8)$$

Die Gleichung ist anwendbar auf Schüttungen kugelliger Partikel. u_L ist dabei die Gasleerrohrgeschwindigkeit der Luft im Bett. Diese kann über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$u_i = \frac{\dot{V}_i}{A_{Bett}} \quad (5.9)$$

Für die gegebenen Maße mit 3m Durchmesser und den geforderten Nennvolumenstrom mit $11'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ pro Bett, ergibt sich für NC eine Bettlänge von 0,7m, um Δp unter 150Pa zu halten. Bei Nennleistung wird so ein Druckverlust von 146Pa generiert. Dieses Ergebnis ist Folge einer iterativen Auslegung, welche auch das Kriterium der minimalen Abscheideeffizienz berücksichtigt. Mehr dazu in Kapitel 5.3.1.

LW hat grundlegend andere physikalische Eigenschaften. Insbesondere die deutlich geringere Partikelgröße und Porosität führen zu einem erhöhtem Strömungswiderstand. Dieselbe Bettkonstruktion wie bei NC ist daher nicht praktikabel. Um dennoch einen vergleichbaren Adsorber zu konstruieren, wurde ein neues Design entwickelt. Statt eines zylindrischen Blocks, ist das Festbett für Lewatit in konzentrischen Ringen angeordnet, welche axial durchströmt werden. Insgesamt kann so im selben Bauraum eine 4,13-fach größere durchströmte Fläche realisiert werden. Mit der gewählten Bettlänge von 1,5cm entsteht so bei Nennvolumenstrom ein Druckverlust von 97Pa. Auch hier wird die geforderte Abscheideeffizienz erreicht. (vergleiche Kapitel 5.3.1) Die Konstruktion ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die Modellierung des DAC Moduls erfolgt mittels einer Finiten Differenzen Methodik (FDM), angelehnt an eine Arbeit von Roy und Moharir [146]. Der prinzipielle Aufbau des Adsorbers gleicht dabei dem eines Festbett-Rohrreaktors. Für die Berechnung werden 100 äquidistante Stützstellen definiert, zwischen welchen das Modell linearisiert wird, um lösbarer algebraische Gleichungen zu erhalten. Dabei wird prinzipiell in fluide und feste Phase unterschieden, wobei während der Adsorption Luft und bei der Regeneration Dampf als Fluid angenommen wird.

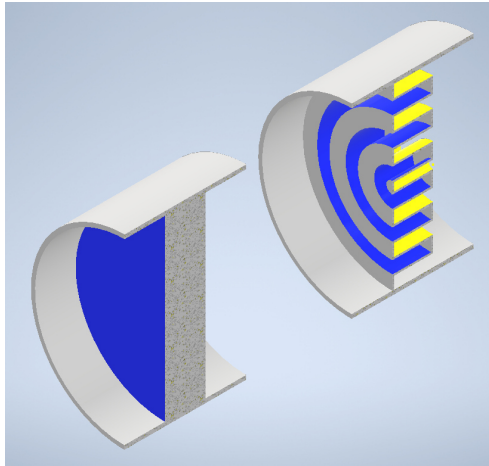


Abbildung 5.2.: Konstruktion der beiden Adsorbermodule. Links: Nanocellulosebett als zylindrische Schüttung, Rechts: Lewatitbett angeordnet als konzentrische Ringe mit Einstromfläche in Gelb und Ausstromfläche in Blau.

Für die Berechnung des Adsorptionsgeschehens werden folgende Annahme zugrunde gelegt:

Annahmen des Adsorbermodells

- Es existieren keine radialen Gradienten: Eindimensionale Modellierung.
- Gase gehorchen dem idealen Gasgesetz
- Nur CO_2 und Wasser adsorbieren, alle anderen Spezies verhalten sich inert
- Gas- und Festphase sind im thermischen Gleichgewicht
- Der Adsorber ist adiabat
- Keine Dichteänderung des Gases über die Länge des Betts (isobar)
- Konstanter Volumenstrom

Die erste Annahme ergibt sich dabei aus dem Adsorberaufbau. Da in einer Schüttung mit $d_{part} \ll D$ üblicherweise turbulente Strömung herrscht und diese radiale Gradienten ausgleicht, kann von einer konstanten Konzentration über den Querschnitt des Adsorbers ausgegangen werden, wodurch mit

Tabelle 5.2.: Eigenschaften des Nanocellulose Adsorbermaterials

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Quelle
Partikeldurchmesser	d_{Part}	mm	5,86	[196]
Porendurchmesser	d_{Pore}	nm	26	[196]
Schüttdichte	ρ_B	kg m ⁻³	55,4	[196]
Feststoffdichte	ρ_S	kg m ⁻³	1589,8	[196]
Partikelporosität	ϵ_{Part}	-	0,93	Berechnung
Bettporosität	ϵ_{Bett}	-	0,47	[173]
Gesamtporosität	ϵ_{Ges}	-	0,97	Berechnung
Wärmekapazität	$c_{P,S}$	J kgK ⁻¹	2070	[196]
Wärmeleitfähigkeit	k_S	mW mK ⁻¹	44,5	[196]
Adsorptionseenthalpie CO ₂	$\Delta H_{ads,CO_2}$	kJ mol ⁻¹	60	[196]
Adsorptionseenthalpie Wasser	$\Delta H_{ads,W}$	kJ mol ⁻¹	49	[196]

einem eindimensionalen Modell gerechnet werden kann. [100] Durch die in absoluten Zahlen geringen Stoffanteile von CO₂ und Wasser in der Luft, kann der Volumenstrom als konstant angenommen werden. Die Selektivität der Chemisorption rechtfertigt die Annahme, dass die restlichen Komponenten der Luft inert sind. [42] Im untersuchten Druckbereich von 0,1 bis 1bar Absolutdruck kann außerdem von idealem Gasverhalten ausgegangen werden [31].

5.2.2. Stoffbilanzen und Dispersionsmodell

Grundsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten ein solches Adsorbermodell aufzusetzen. Um die auftretende Verweilzeitverteilung und dementsprechend die axialen Gradienten zu charakterisieren, kann entweder ein Tanks-In-Series

Tabelle 5.3.: Eigenschaften des Lewatit Adsorbermaterials

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Quelle
Partikeldurchmesser	d_{Part}	mm	0,52	[201]
Porendurchmesser	d_{Pore}	nm	25	[201]
Schüttdichte	ρ_B	kg m^{-3}	531,3	Berechnung
Feststoffdichte	ρ_S	kg m^{-3}	1155	Berechnung
Partikeldichte	ρ_{Part}	kg m^{-3}	880	[201]
Partikelporosität	ϵ_{Part}	-	0,24	[201]
Bettporosität	ϵ_{Bett}	-	0,4	[201]
Gesamtporosität	ϵ_{Ges}	-	0,54	[201]
Wärmekapazität	$c_{P,S}$	J kgK^{-1}	1580	[201]
Wärmeleitfähigkeit	k_S	mW mK^{-1}	160	[171, 197]
Adsorptionsenthalpie CO ₂ trocken	$\Delta H_{ads,CO_2}$	kJ mol^{-1}	70	[201]
Adsorptionsenthalpie CO ₂ feucht	$\Delta H_{ads,CO_2}$	kJ mol^{-1}	20	[201]
Adsorptionsenthalpie Wasser	$\Delta H_{ads,W}$	kJ mol^{-1}	46	[201]

oder ein Dispersionsmodell herangezogen werden. In dieser Arbeit wurde ein Dispersionsmodell gewählt. Dementsprechend kann die Stoffmengenbilanz für die aktiven Spezies aufgestellt werden [50, 71]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ax,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial c_i}{\partial z} - \rho_S \frac{1 - \epsilon_t}{\epsilon_t} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (5.10)$$

Dabei ist $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ die zeitliche Änderung der Konzentration der jeweiligen Spezies in einem differentiellen Volumen. Der Stofftransport erfolgt durch zwei Mechanismen: Der konvektive Teil wird mit dem Ausdruck $u_i \frac{\partial c_i}{\partial z}$ beschrieben.

ben. u_i ist dabei die interstitielle Fluidgeschwindigkeit und kann über die Gasleerrohrgeschwindigkeit u bestimmt werden:

$$u_i = \frac{u}{\epsilon_{Bett}} \quad (5.11)$$

Der erste Term der Stoffmengenbilanz beschreibt die Dispersion der Konzentration mit dem axialen Dispersionskoeffizienten $D_{ax,i}$, welcher später in diesem Kapitel genauer erläutert wird. Der letzte Term beschreibt die eigentliche Adsorption und ist dementsprechend ein Senken- oder Quellterm, je nachdem ob die Gleichgewichtsbeladung q_i^* größer oder kleiner als die aktuell herrschende Beladung q_i ist.

Die Linearisierungen der partiellen Ableitungen für das FDM Modell erfolgen als zentrale Differenzenquotienten [7]:

$$\frac{\partial c_i^j}{\partial z} = \frac{c_i^{j+1} - c_i^{j-1}}{2\Delta z} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial^2 c_i^j}{\partial z^2} = \frac{c_i^{j+1} - 2c_i^j + c_i^{j-1}}{\Delta z^2} \quad (5.13)$$

Start- und Randbedingungen:

Durch die hohe Verdünnung und das große Reservoir einströmseitig (Das Gebäude bzw. die Atmosphäre), kann am Eingang vereinfachend eine Dirichlet-Randbedingung verwendet werden, wobei die Eigenschaft des Feedstroms übernommen wird. Der Ausgang wird als gradientenfrei angenommen. [71]. Daraus lassen sich die folgenden Randbedingungen formulieren:

Am Eingang:

$$c_i^{j=1} = c_{i,ein} \quad (5.14)$$

$$T^{j=1} = T_{ein} \quad (5.15)$$

Am Auslass:

$$c_i^{j=100} = \frac{4 \cdot c_i^{j=99} - c_i^{j=98}}{3} \quad (5.16)$$

$$T^{j=100} = \frac{4 \cdot T^{j=99} - T^{j=98}}{3} \quad (5.17)$$

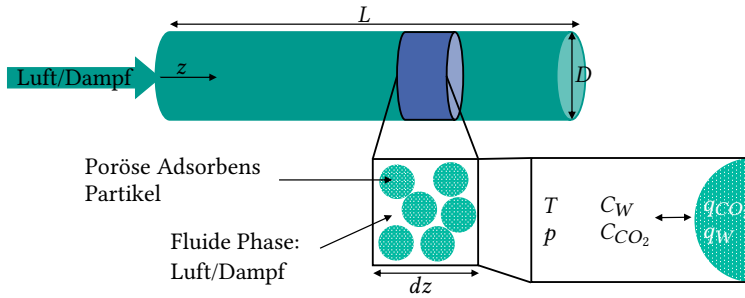


Abbildung 5.3.: Illustration der Finite Differenzen Methode zur Lösung des Dispersionsmodells, welches als Basis der DAC-Modellierung dient

Die Temperaturbedingungen beziehen sich auf die Energiebilanz, welche in Kapitel 5.2.3 erläutert wird. Die Abscheideeffizienz η_{Cap} kann mittels der Konzentrationen am Rand berechnet werden:

$$\eta_{Cap} = 1 - \frac{c^{j=100}}{c^{j=1}} = 1 - \frac{c_{CO_2,aus}}{c_{CO_2,ein}} \quad (5.18)$$

Dispersionsmodell:

Anders als radiale Gradienten, welche durch Turbulenzen und Diffusion ausgeglichen werden, existieren in einem Rohrreaktor üblicherweise axiale Konzentrationsunterschiede. Diese entstehen durch Diffusion in und gegen die Strömungsrichtung, zufällige Turbulenzen und andere strömungsmechanische Effekte, welche durch die Irregularitäten zufälliger Schüttungen hervorgerufen werden. [100, 187] Die axiale Dispersion kann dabei, analog zu Diffusionskoeffizienten, von einem Dispersionskoeffizienten D_{ax} beschrieben werden. Dieser ist sowohl von Strömungseigenschaften als auch chemisch-physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems abhängig. Zur exakten Bestimmung der Dispersion in einem System, müssten Tracerversuche durchgeführt werden, welche die Verweilzeitverteilung offenbaren. Es existieren jedoch Modellgleichungen, die auch einen theoretischen Zugang ermöglichen. Das Ausmaß der axialen Inhomogenitäten kann über die Bodensteinzahl Bo , international aber häufiger über die Péclet Zahl Pe ausgedrückt, bestimmt werden. [18][100] Peclet Zahlen nahe null sprechen für minimale Dispersion mit engen Verweilzeitverteilungen, während hohe Zahlen auf große axiale

Tabelle 5.4.: Molmassen und effektive Molekylvolumina der beteiligten Spezies.

Größe	Einheit	Luft	CO ₂	Wasser
M_i	g mol ⁻¹	29	44	18
v_i	cm ³	19,7	26,7	13,1

Gradienten hinweisen. Die Pe-Korrelation in dieser Arbeit wurde von Edinger et. al übernommen und nimmt die folgende Form an [50]:

$$\frac{D_{ax}}{d_{part}u} = \frac{1}{Pe} = \frac{\gamma_1 \epsilon_{Bett}}{ReSc} + \left(Pe_{\infty} \left(1 + \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2 \epsilon_{Bett}}{ReSc} \right) \right)^{-1} \quad (5.19)$$

Dabei ist Re die Reynoldszahl, welche den Strömungszustand des Festbetts beschreibt und wird berechnet mit [31]:

$$Re = \frac{u \cdot d_{part}}{v} \quad (5.20)$$

Sc ist wiederum die Schmidtzahl, welche den diffusiven und impulsgetriebenen Stofftransport ins Verhältnis setzt [33]:

$$Sc = \frac{v}{D_m} \quad (5.21)$$

D_m ist hierbei der molekulare Diffusionskoeffizient. Dieser kann für eine binäre Gasmischung per Korrelation von Fuller, Schettler und Giddings bestimmt werden [62]:

$$D_m = D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0,5}}{p \left(v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad (5.22)$$

Dabei ist M_i jeweils die Molmasse der beteiligten Gase und v_i die effektiven Molekylvolumina. Diese Daten wurden in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Werte für γ_1 und γ_2 , sowie Pe_{∞} wurden von Edwards et al. übernommen, welche Gasdispersion in Schüttungen der hier relevanten Partikelgrößen untersucht haben. Im höheren Reynoldsbereich überwiegt hierbei die turbulente Vermischung gegenüber der diffusiven und der Wert von Pe strebt gegen eine Konstante.

Linear Driving Force (LDF) Modell: Der Quellen und Senkterm in Gleichung 5.10 $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ beschreibt die Kinetik der Adsorption. Diese ist einerseits abhängig vom effektiven Beladungsunterschied, also der Differenz zwischen aktueller Beladung und Gleichgewichtsbeladung, sowie einem Geschwindigkeitsfaktor, welche den Stofftransport innerhalb und außerhalb der Poren beschreibt. Dieses Gesetz formuliert sich zu:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{LDF,i} \cdot (q_i^*(T) - q_i) \quad (5.23)$$

Hierbei ist q_i die aktuelle Beladung des Adsorbens und $q_i^*(T)$ die Gleichgewichtsbeladung bei gegebener Temperatur und Druck. $k_{LDF,i}$ ist besagter Kinetikparameter. Die Gleichgewichtsbeladungen für die unterschiedlichen Spezies können via Adsorptionsisothermen bestimmt werden. Diese werden weiter unten im Kapitel genauer erläutert. Das LDF Modell stellt dabei eine Vereinfachung der ablaufenden Stofftransportprozesse dar. In Realität existieren Konzentrationsgradienten sowohl in der Gasphase, als auch innerhalb der porösen Partikeln, da hier zunächst die oberflächennahen Plätze belegt werden und erst später die innenliegenden. Zudem bildet sich in der fluiden Phase ein Gradient hin zur Oberfläche aus. Um ein genaues Abbild der Transportprozesse zu erhalten, wäre es nun notwendig zu jedem Zeitpunkt sämtliche Gradienten zu bestimmen und insbesondere das Ficksche Gesetz im Innern des Adsorbermaterials zu lösen. Hier vereinfacht das LDF-Modell die Einzelschritte hin zu einem kombinierten integralen Prozess. Das LDF Modell wird häufig angewandt, um dynamische Prozesse in technischen Apparaten zu charakterisieren und liefert gute Ergebnisse, auch wenn die genaue Mechanistik nicht in der Mathematik hinterlegt ist [156]. Der Kinetikfaktor $k_{LDF,i}$ kann dabei als Reihenschaltung der Einzelwiderstände für den gasseitigen Widerstand im Film und den diffusiven intrapartikulären Transportwiderstand angesehen werden und über folgende Beziehung bestimmt werden [50, 71]:

$$\frac{1}{k_{LDF,i}} = \underbrace{\frac{d_{Part} q_{i,0}^* \rho_S (1 - \epsilon_{Part})}{6 \beta_i c_{i,0}}}_{\text{Filmwiderstand}} + \underbrace{\frac{d_{Part}^2 q_{i,0}^* (1 - \epsilon_{Part}) \rho_S}{60 c_{i,0} D_{eff,i} \epsilon_{Part}}}_{\text{Porendiffusionswiderstand}} \quad (5.24)$$

Im Term für den Filmwiderstand stecken dabei theoretische Überlegungen aus der Filmtheorie. Da diese in Kapitel 6.3.2.4 im Kontext der Flüssigabsorption von CO_2 in L-Argininlösung im Detail beschrieben wird, soll hier auf eine Vertiefung verzichtet werden. Zentral ist der Stoffübergangskoeffizient β_i . Dieser

kann über die Sherwoodzahl bestimmt werden, welche den konvektiven und diffusiven Stofftransport ins Verhältnis setzt:

$$Sh_i = \frac{\beta_i \cdot d_{part}}{D_m} \quad (5.25)$$

Die Sherwoodzahl selbst kann dabei aus einer Sherwoodkorrelation ermittelt werden. Diese Korrelationen sind üblicherweise Funktionen der Reynoldszahl und Schmidtzahl und haben ein Gültigkeitsfenster. Für die hier untersuchten Reynoldszahlen bietet sich die Gleichung nach Dwivedi-Upadhyay an, welche in einem Intervall von $1 < Re < 10^4$ gültig ist [49]:

$$Sh_i = \frac{0,455}{\epsilon_{Bett}} Re^{0,59} Sc^{0,33} \quad (5.26)$$

Alle weiteren Größen, welche den Filmwiderstand beeinflussen, sind entweder geometrische Parameter, die das Festbett beschreiben ($\rho_s, \epsilon_{Bett}, d_{part}$) oder Gleichgewichtsdaten der Adsorptionsisothermen. Dabei ist $q_{i,0}^*$ die Beladung bei herrschender Gaskonzentration $c_{i,0}$ der jeweiligen Spezies i. $c_{i,0}$ ist hierbei definiert als die Konzentration zum Start der Simulation bei $t=0s$ am Eingang des Adsorbers $z=0m$. Die selben Bedingungen gelten auch beim Porendiffusionsterm. Zusätzlich enthält dieser Term den effektiven Diffusionskoeffizienten. Dieser beschreibt die Kinetik der Diffusion innerhalb des porösen Adsorbentmaterials. Mit 25 bzw. 29nm Porendurchmesser handelt es sich hier um ein mesoporöses Material nach IUPAC-Definition, welche die Grenzen bei 2nm nach unten und 50nm nach oben zieht. [58]. Während Poren größer 50nm, Makroporen, bereits Fluidströmungen zulassen, kennzeichnet die Diffusion in Mesoporen eine Kombination aus Knudsen und molekularer Diffusion. Der Zusammenhang kann dabei durch die Bosanquet-Gleichung angegeben werden, wodurch sich der effektive Diffusionskoeffizient durch das poröse Material D_{eff} berechnet durch:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\tau}{\epsilon_{part}} \cdot \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right) \quad (5.27)$$

Dabei beschreibt D_m die molekulare Diffusion (Gleichung 5.22) und D_K die Knudsendiffusion.

Knudsendiffusion herrscht vor, wenn der Durchmesser der Poren im Vergleich zur freien Weglänge der Gasmoleküle klein ist. Dann interagieren die

einzelnen Moleküle häufiger mit der Wand als mit anderen Teilchen, wodurch die Bewegung durch Ad- und Desorptionsprozesse bestimmt wird und nicht durch interpartikuläre Kollisionen. [99] Die Knudsendiffusion für ein spezifisches System kann dabei durch folgende Formel berechnet werden [88, 160, 170]:

$$D_K = \frac{d_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (5.28)$$

Die Tortuosität τ berücksichtigt hierbei die Krümmungen und Windungen der realen Poren, welche die Diffusion erschweren. In dieser Arbeit wird ein typischer Wert von 3 angenommen. [50] Mit diesen Gleichungen kann $k_{LDF,i}$ für die jeweiligen Spezies und Startbedingungen bestimmt werden.

5.2.3. Energiebilanz

Neben den Stoffströmen zur und von der Oberfläche, ist zudem die Temperatur von entscheidender Bedeutung, wenn ein Adsorptionsprozess betrachtet werden soll. Viele der oben beschriebenen Gleichungen haben Temperaturabhängigkeiten implementiert und nicht zuletzt sind die Adsorptionsisothermen direkt temperaturabhängig. Spätestens wenn der wichtige Energieverbrauch untersucht werden soll, ist es notwendig den thermischen Zustand des Systems zu kennen. Die aktuelle Temperatur kann dabei über eine Energiebilanz aus dem ersten Hauptsatz bestimmt werden. Der prinzipielle Aufbau gleicht dabei der Stoffbilanz in Gleichung 5.10. Ähnlich der axialen Dispersion, wird Wärme durch Wärmeleitung in und gegen die Strömungsrichtung verteilt. Zudem fördert der Strom selbst seine Enthalpie in und aus jeder einzelnen Zelle. Der Quell- und Senkenterm ist hier über die Adsorptionseenthalpie der jeweiligen Spezies an den Fluss zur Oberfläche verknüpft. Die Änderungsrate der Beladung $\frac{dq_i}{dt}$ kann dabei ebenfalls per Gleichung 5.23 bestimmt werden. Aus der Annahme eines adiabaten Adsorbers folgt, dass Wärmeleitung durch die Wand vernachlässigt werden kann und somit keine Anwendung in Gleichung 5.29 findet. Zudem wird nicht in Fluid- und Adsorbenstemperatur unterschieden. Dies folgt direkt aus der Annahme thermischem Gleichgewichts.

Durch die große Oberfläche und Porosität der Komponenten im Vergleich zur thermischen Masse ist diese Annahme gerechtfertigt. [71]

$$\begin{aligned} & (\epsilon_{Ges} \rho_F c_{p,F} + (1 - \epsilon_{Ges} \rho_S c_{p,S})) \frac{\partial T}{\partial t} = \\ & -u \epsilon_{Ges} \rho_F c_{p,F} \frac{\partial T}{\partial z} + k_{F,eff} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (1 - \epsilon_{Ges} \rho_S) \sum_i \left(\frac{dq_i}{dt} \cdot -\Delta h_{ads,i} \right) \end{aligned} \quad (5.29)$$

Im Term für die Wärmeleitung steckt die effektive Wärmeleitfähigkeit $k_{f,eff}$ des Fluids. Es wird hier ferner angenommen, dass die idealisiert punktförmigen Kontaktstellen der sphärischen Partikel in der Schüttung nicht am Wärmetransport teilnehmen. Die effektive thermische Leitfähigkeit kann per folgender Gleichung bestimmt werden:

$$k_{F,eff} = k_F \cdot \left(\left(\frac{k_S}{k_F} \right)^{0,28 - 0,757 \log_{10} \left(\frac{k_S}{k_F} \right)} + 0,75 \cdot Re \cdot Pr \right) \quad (5.30)$$

Dabei wird die effektive konduktive Wärmeleitfähigkeit im Bett abhängig von den Leitfähigkeiten der beteiligten Stoffe sowie der Strömungsbedingungen berechnet. Die Gleichung wurde von Yagi, Kunii und Wakao aufgestellt und von Krupicuka angepasst. [71, 101, 179] Strahlung wird aufgrund der relativ niedrigen auftretenden Temperaturen unter 100°C vernachlässigt.

5.2.4. Adsorptionsisothermen

Zentral für die Modellierung des Adsorbers sind die Adsorptionsisothermen. Diese beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck des Gases und der Menge an adsorbierten Spezies im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur. [33, 58] Grundsätzlich läuft eine Gasadsorption immer nach demselben Schema ab: Ein in der Gasphase befindliches Adsorbat wandert an die Oberfläche und bindet dort durch physikalische Kräfte, wie Van-der-Waals-Kräfte, oder durch eine kovalente chemische Bindung. Ersteres wird Physisorption genannt, während letzteres als Chemisorption bezeichnet wird. Da die Kräfte bei der Physisorption in der Regel recht unspezifische Wechselwirkungen sind, adsorbieren bei diesem Prozess meist verschiedene Spezies simultan. Van-der-Waals-Kräfte beispielsweise wirken auf alle Moleküle, wobei sich nur die Stärke mit der Spezies ändert. Die Wechselwirkung findet

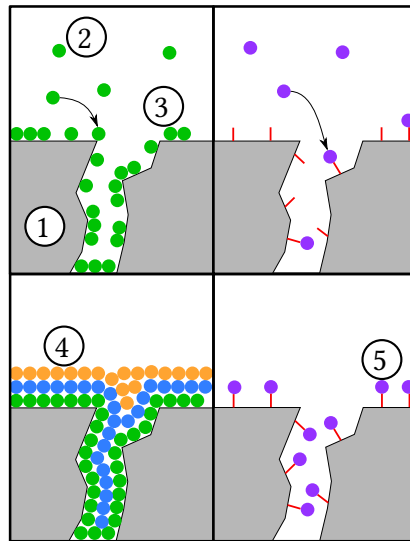


Abbildung 5.4.: Illustration des Adsorptionsprozesses. Teilchen aus der Gasphase werden durch attraktive Kräfte zur Oberfläche hingezogen und haften an dieser. Links: Multilagen Physisorption; Rechts: Chemisorption.

1: (Ad-) Sorbens; 2: Adsorptiv; 3: Adsorbat (Monolage); 4: Physisorption Multilage; 5: Chemisorption

dementsprechend auch zwischen adsorbierten Teilchen statt und nicht nur mit der Oberfläche. So ist es auch möglich, mehrere übereinanderliegende Schichten an Molekülen zu binden. Dieses Multilayer-Adsorption genanntes Phänomen ist exklusiv für die Physisorption. Chemisorption beinhaltet eine chemische Bindung zwischen Oberflächenatomen bzw. Gruppen und dem Adsorbat. Diese kann dementsprechend nur an spezifischen Stellen passieren und nur in begrenzter Anzahl. Dementsprechend ist hierbei maximal eine Monolage zu erreichen. [87] Die beiden hier untersuchten Adsorptionsmaterialien (NC: Aminfunktionalisierte Nanocellulose; LW: Lewatit VP OC 1065) haben jeweils aktive Amingruppen, welche mit dem CO_2 aus der Luft reagieren können. Dadurch sind die Mechanismen und Isothermen im Prinzip ähnlich. Gebald et. al, Gründer von Climeworks, hat in verschiedenen Veröffentlichungen die Nanocellulose charakterisiert [63, 64, 196]. Young et. al haben hingegen das kommerziell verfügbare Lewatit-Material untersucht. [200, 201] In beiden Fällen zeigt sich eine gegenseitige Beeinflussung der

Adsorption von CO_2 und Wasser. Dabei ist besonders, dass die Anwesenheit von Feuchtigkeit die Adsorptionskapazität von CO_2 steigert. Der zugrundeliegende Mechanismus wird im Folgenden geklärt. Dabei sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Ideal Adsorbed Solution Theorie (IAST) von Myers und Prausnitz, welche oft für die Adsorption binärer Systeme angewandt wird, hier keine Gültigkeit besitzt. Eine zentrale Annahme der IAST ist, dass das Adsorbens inert ist, was durch die chemisch aktiven Sorptionsplätze nicht gegeben ist. Zudem dürfen die Moleküle untereinander nicht interagieren, was ebenso hier nicht der Fall ist, da Amingruppen durchaus paarweise Strukturen ausbilden, was im Detail später in diesem Abschnitt beschrieben wird. [87, 124]

GAB-Modell: Adsorption von Wasser

Die erste Komponente, welche stets an der Oberfläche adsorbiert, ist Wasser aus der Luftfeuchte. Der zugrundeliegende Mechanismus fußt dabei auf Wasserstoffbrückenbindungen (WBBs) zu den Aminen auf der Oberfläche (vgl. Abbildung 5.5). Durch die physikalische Natur von WBBs handelt es sich also um eine Physisorption, obwohl die Bindung an freien Elektronen der Amingruppen stattfindet. Da auch zwischen Wassermolekülen WBBs ausgebildet werden können, wie in flüssigem Wasser, kommt es zur Multilagenadsorption. [64, 201] Die Isothermen der beiden relevanten Materialien haben die Autoren jeweils mit dem Guggenheim-Anderson-de-boer (GAB)-Modell beschrieben. Dieses ist wiederum eine Erweiterung des Brunauer-Emmet-Teller-Modells für Adsorption. [22] Das BET-Modell unterscheidet dabei zwischen der ersten Monolage und den darauffolgenden weiteren Schichten. Zunächst findet die Adsorption an spezifischen Plätzen statt, die restliche Oberfläche wird nicht besetzt. Die kann, muss aber nicht, die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche sein. Dabei hat die Monolage eine spezifische und materialabhängige Bindungsenergie, die Adsorptionswärme, während die darauffolgenden Lagen die Kondensationsenthalpie des Adsorbats mitbringen. Zudem wird angenommen, dass einmal adsorbierte Moleküle ortsfest gebunden sind. [166] Vor allem bei Bestimmung der Oberfläche mittels Stickstoffadsorption hat sich das BET-Modell bewährt. Beim GAB-Modell wird darüber hinaus angenommen, dass attraktive Kräfte der Oberfläche über die Monolage hinaus wirken. Genauer wird in drei Kategorien entschieden, welche alle eine eigene Bindungskraft und entsprechend eine eigene Adsorptionsenthalpie haben: Die Monolage hat eine spezifische und materialabhängige Adsorptionsenthalpie. Die Lagen 2 bis 9 haben eine Kombination aus Adsorptionsenthalpie und latenter Wärme, während alle Lagen ab der 10. nur die latente Wärme beinhalten.

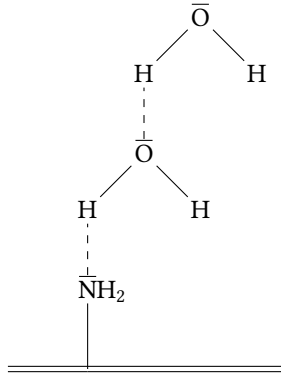


Abbildung 5.5.: Wasserstoffbrückenbindungen bei der Physisorption von Wasser an der Oberfläche in mehreren Schichten. Adaptiert von Young et al. [200]

Somit ist hier eine Kombination aus Adsorption und Kondensation implementiert. Die Wasserbeladung steigt mit zunehmendem Wasserpartialdruck immer weiter, mit fast exponentieller Zunahme und erreicht im Definitionsbereich keine Sättigung. Mathematisch wird die Isotherme folgendermaßen notiert:

$$q_W(T) = C_m^k \frac{C_G^k \cdot K_{ads}^k \cdot \varphi}{\left(1 - K_{ads}^k \varphi\right) \left(1 + (C_G^k - 1) K_{ads}^k \varphi\right)} \quad (5.31)$$

Mit φ als relativer Feuchte:

$$\varphi = \frac{p_W}{p_{abs}} \quad (5.32)$$

k ist dabei kein Exponent, sondern gibt an, um welchen Adsorbertyp es sich handelt. (NC oder LW) p_W ist der Partialdruck des Wassers, während p_{abs} der absolut herrschende Druck ist. Der erste spezifische Parameter im GAB Modell ist C_m . Dieser gibt die Beladung an, welche durch eine Monolage auftritt. Im Fall LW ist dies eine Konstante. Für NC ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit:

$$C_m^{NC} = C_{m,0}^{NC} \exp\left(\frac{\beta^{NC}}{T}\right) \quad (5.33)$$

β^{NC} und $C_{m,0}^{NC}$ sind Konstanten. Die Unterscheidung in verschiedene Lagen findet sich in den Parametern K_{ads}^k bzw. C_G^k wieder. C_G^k spiegelt dabei die Enthalpiedifferenz zwischen erster und Lage 2-9 wieder. K_{ads}^k ist ein Maß für den Enthalpieunterschied von Multilage zu Bulkphase (Lage 10+), sowie die Entropiedifferenz der sorbierten Moleküle. [136] Beide können über einen Arrhenius-Ansatz berechnet werden:

$$C_G^k = C_{G,0}^k \exp\left(\frac{\Delta H_C^k}{RT}\right) \quad (5.34)$$

$$K_{ads}^k = K_0^k \exp\left(\frac{\Delta H_K^k}{RT}\right) \quad (5.35)$$

Bei NC sind die Werte für $C_{G,0}^{NC}$, ΔH_C^{NC} , K_0^{NC} und ΔH_K^{NC} konstant. Für LW gilt zunächst $C_{G,0}^{LW} = K_0^{LW} = 1$. Ferner sind hier die beiden Enthalpiedifferenzen temperaturabhängig. Sie können durch folgende Korrelation bestimmt werden:

$$\Delta H_C^{LW} = E_1 - E_{10+} \quad (5.36)$$

$$\Delta H_L^{LW} = E_{2-9} - E_{10+} \quad (5.37)$$

E_{10+} entspricht per Definition der Verdampfungsenthalpie Δh_v und wurde von Young et al. empirisch gefittet:

$$E_{10+} = \Delta h_v = -44,38T \cdot \frac{J}{mol \cdot K} + 57220 \cdot \frac{J}{mol} \quad (5.38)$$

Analog wurden auch Fits für die beiden verbleibenden Enthalpien angefertigt:

$$E_1 = C - \exp(DT) \quad (5.39)$$

$$E_{2-9} = F + GT \quad (5.40)$$

Die Parameter C,D,F und G sind wiederum Konstanten. Damit kann die Wasserbeladung für eine gegebene relative Feuchte bestimmt werden. Es ist hierbei anzumerken, dass keine Kondensation im Modell per se berücksichtigt wird. Die Multilagenadsorption über die 10-te Lage nähert dies zwar an, allerdings kann die Gleichung nicht für übersättigte Gasphasen angewandt werden. Durch die gewählten Prozessbedingungen ist es allerdings nicht zu erwarten, dass die Siedetemperatur im jeweiligen System unterschritten wird.

Toth-Modell: Adsorption von CO₂

Bei der Adsorption von CO₂ auf aminfunktionalisierten Oberflächen, handelt es sich um Chemisorption mit spezifischer chemischer Reaktion. Es gibt dabei verschiedene Mechanismen, wie CO₂ an den primären Aminen der Oberfläche binden kann. Die beiden relevanten Bindungsprodukte für die trockene Adsorption sind ein Carbamat-Ammonium-Ionenpaar, auch als Zwitterion bezeichnet, oder die Bildung eines Carbamidsäurepaars. Das in Abbildung 5.6 oben gezeigte Ammoniumcarbamat bildet eine Ladungstrennung mit ionischer Stabilisierung zwischen den benachbarten Amingruppen. Durch die Ladungstrennung ist diese Form deutlich stabiler als andere Bindungen und wird dementsprechend auch als hauptsächlich auftretende Form angenommen. Das Carbamatsäurepaar, welches über WBBs stabilisiert werden muss, ist deutlich instabiler und damit weniger häufig vertreten. Dass beide Mechanismen prinzipiell bei der CO₂ Adsorption an fixierten Aminen auftreten, wurde bereits in einigen Arbeiten gezeigt, die genaue Verteilung ist allerdings zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht ganz aufgeklärt. [44, 158, 167, 180, 203] Yu und Chuang zeigten in ihrer Arbeit, dass Carbamatsäure hauptsächlich an sekundären Aminen bindet, während Carbamationen an primären entstehen [203]. Tumulur et al. und Srikanth et al. fanden zudem heraus, dass eine hohe Dichte an Amingruppen zusätzlich stabilisierende WBBs zu benachbarten CO₂ Molekülen erzeugt, wodurch die Bindung gestärkt und die Temperatur steigt, welche nötig ist, um das gesamte CO₂ von der Oberfläche zu entfernen [158, 167]. Es wurden auch hier beide Spezies gefunden.

Werden speziell die beiden hier interessanten Materialien untersucht, fällt zunächst auf, dass Gebald et al. für die Nanocellulose ausschließlich von Carbamationenbindung ausgehen [64]. Ihr Material basiert ausschließlich auf primären Aminen, was die Annahme plausibel erscheinen lässt. Gebald et al. begründen ihre Annahme zudem mit der Amineffizienz, also dem Verhältnis aus adsorbierten CO₂ Molekülen und verfügbaren Amingruppen [64]. Für Carbamat ist diese Effizienz maximal 0,5, da zwei Amingruppen je CO₂ Molekül gebraucht werden. Bei hohen CO₂ Partialdrücken wurde eine Effizienz von 0,54 gefunden. Den Überhang erklären die Autoren mit bei diesen hohen Konzentrationen auftretender Physisorption, sowie der Reaktion von CO₂ mit Silanresten aus dem Herstellungsprozess. [64, 203]

Im Fall des Lewatits, welcher ebenfalls mit primären Aminen bestückt ist, lassen molekulare Simulationen von Buijs et al. darauf schließen, dass hier Carbamatsäure die favorisierte Reaktionsroute ist [23]. Allerdings konnten diese Ergebnisse experimentell nicht durch Alesi et al. gestützt werden [6]. Hier wurden wiederum beide Spezies gefunden. Es ist entsprechend nicht

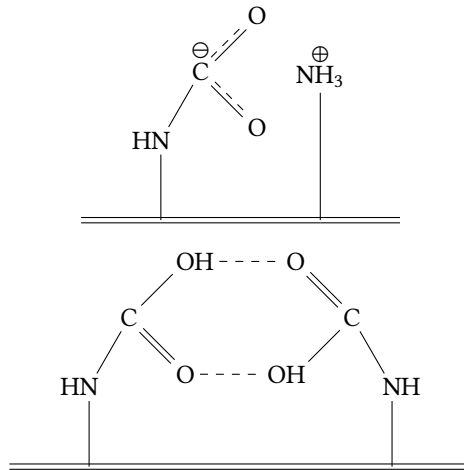


Abbildung 5.6.: Reaktionsmechanismen der CO₂-Chemisorption an Amingruppen bei trockenen Bedingungen. Oben: Ammoniumcarbamat-Mechanismus; Unten: Carbamatsäurepaar. Adaptiert von Young et al. [200]

ganz klar, wie genau CO₂ an die Oberfläche bindet. Dies ist allerdings auch nicht weiter relevant für die Quantifizierung. [201]

Sowohl Gebald als auch Young nutzen für ihre Materialien Toth-Isothermen, um die CO₂ Adsorption zu bestimmen. Dabei handelt es sich um eine Erweiterung des Langmuir-Modells, welches ursprünglich zur Charakterisierung der Chemisorption auf einer idealen Oberfläche entwickelt wurde. [87]. Dieses geht davon aus, dass die Adsorption maximal eine Monolage an Molekülen zulässt. Diese Annahme ist im Fall der Chemisorption mit dem oben genannten Mechanismus durchaus zulässig, da keine Multilage jenseits der oberflächennahen Amingruppen zu erwarten ist. Allerdings ist das Langmuir-Modell dahingehend beschränkt, dass hier alle Adsorptionsplätze identisch sind und dementsprechend auch die gleiche Adsorptionsenthalpie besitzen. Das Toth-Modell hingegen implementiert eine Normalverteilung der Bindungsenergie und kann so auch für heterogene Oberflächen eingesetzt werden [102]. Die zusätzlichen Parameter der Isotherme im Gegensatz zum Langmuir-Modell geben so auch größere Flexibilität beim Fitten der experimentellen Daten.

Für beide Sorbentien nimmt die Isotherme die folgende Form an, hier für die trockene CO₂ Adsorption [166]:

$$q_{CO_2, trocken} = n_S \frac{b \cdot p_{CO_2}}{(1 + (b \cdot p_{CO_2})^\tau)^{\frac{1}{\tau}}} \quad (5.41)$$

Dabei ist b die CO₂-Affinität des Sorbens, p_{CO_2} der Partialdruck, n_S die maximal mögliche Beladung und τ ein Exponentialfaktor, welcher Oberflächeninhomogenitäten berücksichtigt. [201] All diese Parameter sind dabei temperaturabhängig und lassen sich über die folgenden Beziehungen berechnen:

$$n_S(T) = n_{S,0} \exp \left(\chi \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right) \quad (5.42)$$

$$\tau(T) = \tau_0 + \alpha \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad (5.43)$$

Für die CO₂ Affinität b ergeben sich verschiedene Gleichungen für LW und NC: Young et al. beschreiben die Beziehung mit einer Arrhenius-Gleichung und der isosteren Adsorptionenthalpie $\Delta h_{iso,0}$:

$$b^{LW}(T) = b_0 \cdot \exp \left(\frac{\Delta h_{iso,0}}{RT_0} \right) \quad (5.44)$$

Der Ansatz von Wurzbacher et al. enthält zusätzlich eine Referenztemperatur $T_0 = 20^\circ\text{C}$ [196]:

$$b^{NC}(T) = b_0 \cdot \exp \left(\Delta \frac{h_{ads,0}}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right) \quad (5.45)$$

In Abbildung 5.7 und 5.8 sind die Isothermen für beide Materialien abgebildet für Temperaturen von 0, 10, 20 und 30°C. Es ist einerseits klar zu erkennen, dass steigende Temperaturen zu verminderter Aufnahmekapazität führen. Andererseits ist ein Unterschied der beiden Materialien zu erkennen: Gerade bei höheren Partialdrücken beginnen sich die Isothermen für Lewatit zu nähern und zu schneiden, während die für Nanocellulose lediglich parallelverschoben sind. Im interessanten Bereich für Luft um 400ppm verlaufen die Isothermen allerdings auch für Lewatit relativ parallel. Die Abstände der Isothermen werden mit steigender Temperatur größer.

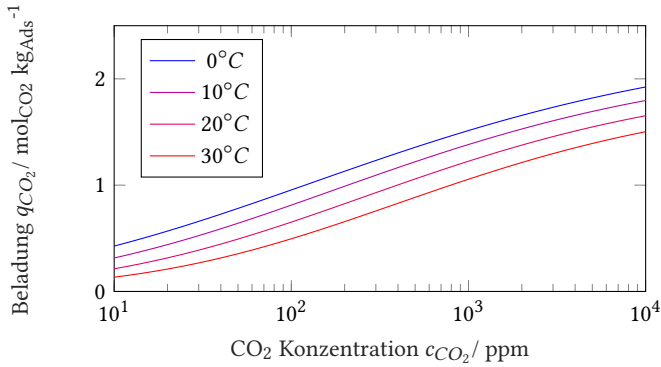


Abbildung 5.7.: Adsorptionsisothermen für Nanocellulose bei trockenen Bedingungen für verschiedene Temperaturen. [195]

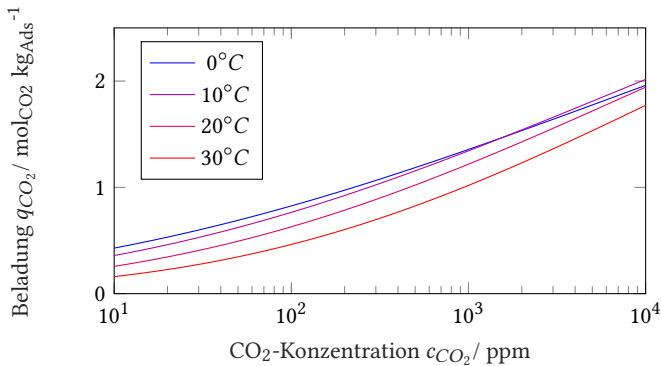


Abbildung 5.8.: Adsorptionsisothermen für Lewatit bei trockenen Bedingungen für verschiedene Temperaturen. [201]

Einfluss von Wasser auf die CO₂- Adsorption:

Die bisher betrachteten Isothermen sind allesamt für trockene Bedingungen. Luft ist in der Regel nicht wasserfrei, sondern enthält teilweise erhebliche Mengen an Feuchtigkeit. Beide Stoffe, CO₂ und Wasser, binden primär an freien Amingruppen. Damit wäre zu erwarten, dass die Moleküle um Bindungsplätze konkurrieren und damit die CO₂ Beladung sinkt, wenn Feuchtigkeit

anwesend ist. Dies ist allerdings nicht der Fall. Sämtliche Untersuchungen zeigen einen Verstärkungseffekt, das heißt in feuchten Bedingungen kann mehr CO_2 adsorbiert werden, gerade bei geringen Beladungen. [6, 12, 23, 44, 64, 203] Dieses Resultat kann durch diverse Effekte und Mechanismen erklärt werden. Zunächst ist die Bindung selbst im Fokus. Die in Abbildung 5.6 gezeigte Ammoniumcarbamat-Verbindung mit reinem CO_2 , welche hier als primärer Bindungsform angenommen wird, benötigt zwei Aminogruppen pro CO_2 Molekül, also eine maximale Amineffizienz von 0,5. In Abbildung 5.9 sind mögliche Verbindungen in Gegenwart von Wasser gezeigt. Dabei kann ein Wassermolekül die Carbamat stabilisieren und so ein CO_2 und Wasserteilchen auf eine Aminogruppen binden lassen. Die Amineffizienz würde hierbei auf maximal 1 steigen. Ähnlich sähe es aus, wenn ein Bicarbonatmolekül entsteht, und ionisch an eine protonierte Aminogruppe bindet. Auch hier würde eine Amineffizienz von 1 möglich sein. Jedoch ist die Bildung von Hydrogencarbonat nicht eindeutig nachgewiesen. Während Didas et al. und Alesi et al. [6, 44] Bicarbonat fanden, war dies bei Bacsik [12] nicht der Fall. Auch hier ist der genaue Mechanismus hin zu höheren Amineffizienzen also nicht geklärt. [6, 12, 44] Neben der direkten Beeinflussung der Bindung, könnte die Anwesenheit von Wasser zudem die Verfügbarkeit von Bindungsplätzen steigern. In einigen Untersuchungen wurde dieser Effekt nachgewiesen. [12, 203] Yu und Chuang konnten hierbei zeigen, dass Aminogruppen, welche über WBBs an benachbarte -OH Gruppen des Trägers (In diesem Fall Si-OH) gebunden waren, durch Wasser gelöst wurden, und dadurch für die CO_2 Adsorption zu Verfügung stehen.

Da mehrere Effekte für die Steigerung der Adsorptionskapazität mit Feuchtigkeit verantwortlich sein können, empfehlen sich empirische Methoden zur Anpassung der Adsorptionsisothermen. Wurzbacher et al versehen ihr Modell mit einem Verstärkungsfaktor f_{NC} , welcher die gesteigerte CO_2 Aufnahme-Kapazität in Abhängigkeit der relativen Feuchte bestimmt [195]:

$$q_{\text{CO}_2}^{NC} = q_{\text{CO}_2, trocken}^{NC} \cdot f_{NC} \quad (5.46)$$

Der Faktor wird über folgende Beziehung berechnet:

$$f_{NC} = 1 + \varphi \cdot \left(0,6 - 0,49 \frac{p_{\text{CO}_2}}{5900 \text{ Pa}} \right) \quad (5.47)$$

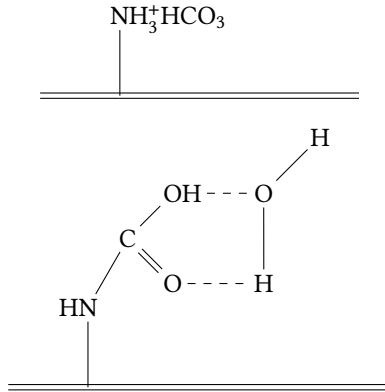


Abbildung 5.9.: Reaktionsmechanismen der CO_2 -Chemisorption an Amingruppen bei feuchten Bedingungen. Oben: Ammoniumhydrogencarbonat; Unten: Wasserstabilisierte Carbamatsäure. Adaptiert von Young et al. [200]

mit φ als relativer Feuchte und dem CO_2 -Partialdruck p_{CO_2} .

Young et al. haben beim Fit einen komplexeren Weg gewählt [201]. Zunächst ist zu erwähnen, dass in deren Arbeit mehrere Modelle zur Feuchtigkeitsbetrachtung erstellt wurden. Da diese keine nennenswerten Unterschiede in Ihrer Genauigkeit zeigten, wird in dieser Arbeit forthin das Weighted Average of dual site Toth model (WADST) verwendet. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass es zwei Arten von Adsorptionsplätzen gibt: Solche mit und ohne gebundenes Wassermolekül. Aus dieser Überlegung ergibt sich eine zusammengesetzte Gleichung für die Isotherme als gewichtetes Mittel einer feuchten und trockenen Isotherme:

$$q_{\text{CO}_2}^{\text{LW}} = \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{q_{\text{H}_2\text{O}}}\right)\right) \cdot q_{\text{CO}_2, \text{trocken}} + \left(\exp\left(-\frac{A}{q_{\text{H}_2\text{O}}}\right)\right) \cdot q_{\text{CO}_2, \text{feucht}} \quad (5.48)$$

Dabei werden sowohl $q_{\text{CO}_2, \text{trocken}}$ als auch $q_{\text{CO}_2, \text{feucht}}$ aus der Toth-Isotherme nach Gleichung 5.41 bestimmt. Der Unterschied liegt dabei lediglich in anderen Parametern. A ist dabei ein empirischer Faktor, welcher die Wahrscheinlichkeit der Besetzung einer Amingruppe mit Wasser widerspiegelt.

In Abbildung 5.10 und 5.11 sind die Isothermen bei konstanter Temperatur aber Variation von φ dargestellt. Es ist dabei klar zu erkennen, dass die Kapazität mit steigender Feuchtigkeit signifikant zunimmt. Die Materialien

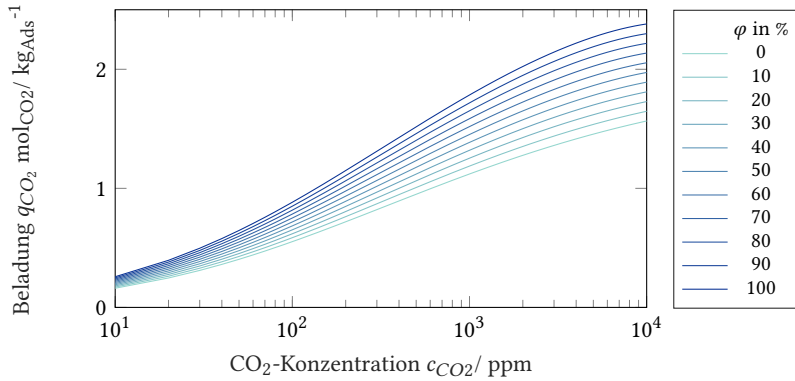


Abbildung 5.10.: Adsorptionsisothermen für Nanocellulose und verschiedene relativen Feuchten φ und 20°C.

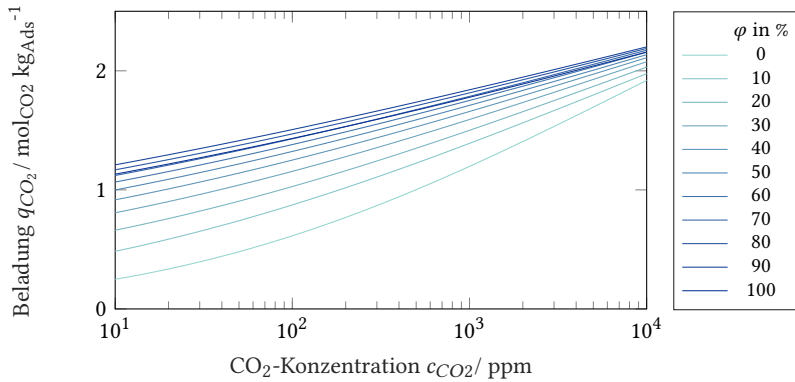


Abbildung 5.11.: Adsorptionsisothermen für Lewatit und verschiedene relativen Feuchten φ und 20°C.

unterscheiden sich vor allem im Verlauf der relativen Zunahme mit steigender CO_2 -Konzentration. Für NC wird der verstärkende Effekt hin zu größeren CO_2 -Gehalten größer, ergo die Isothermen fächern auseinander. LW zeigt den gegenteiligen Effekt: Die einzelnen Kurven nähern sich nach oben an. Gerade bei hohen Feuchten sind hier kaum Unterschiede zu erkennen. Grund dafür sind die beiden Bindungsplätze, welche bei niedrigen Konzentrationen einen

entscheidenden Unterschied machen, während bei hohen Konzentrationen ohnehin alle Bindungsplätze belegt werden und die Beladung konvergiert. Beim NC überwiegt hingegen die Annahme bzw. Beobachtung, dass durch anwesendes Wasser neue Bindungsplätze frei werden und so stets anteilig mehr CO_2 gebunden werden kann. Bei konstanten relativen Unterschieden steigt so der absolute Unterschied zwischen den Kurven.

5.2.5. Gebäude

Das Gebäude, auf welches die Lüftung zugeschnitten ist, wird in der Simulation als erstes Element berechnet. Zuluft aus der Atmosphäre mit 400ppm CO_2 -Gehalt wird angesaugt. Im Gebäude selbst befinden sich Personen, welche eine gewisse Menge an CO_2 ausatmen und so als Quellterm auftreten und den CO_2 -Gehalt steigern. Die so angereicherte Luft verlässt das Gebäude und wird dem Adsorber übergeben. Bei der Modellierung des Gebäudes werden folgende Annahmen getroffen:

- Es gibt keine Leckage; der gesamte Volumenstrom verlässt das Gebäude über die DAC
- Die Luft im Gebäude ist ideal durchmischt; die Ausgangskonzentration entspricht der Konzentration im Innern
- Das Gebäude ist isotherm und isobar

Mit diesen Annahmen kann eine CSTR-Bilanz für das Gebäude aufgestellt werden, um den CO_2 -Gehalt bestimmen zu können:

$$V_{\text{Geb}} \frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt} = \dot{V}_L (c_{\text{CO}_2, \text{in}} - c_{\text{CO}_2, \text{out}}) + \dot{G} \quad (5.49)$$

Dabei ist $\dot{G} = \dot{g} \cdot n_{\text{Personen}}$ die Gesamtentstehungsrate an CO_2 durch die Zahl der Personen n_{Personen} mit einer pro Kopf Rate von $\dot{g} = 0,0048 \frac{\text{L}}{\text{s} \cdot \text{Person}}$. Dies ist die durchschnittliche Atemrate für eine Person in Bürotätigkeit nach Persily et al. [135]. Durch Integration der gewöhnlichen Differentialgleichung

(Ordinary Differential Equation ODE) kann eine Funktion für die aktuelle CO_2 -Konzentration im Ausgang bzw. im Gebäude aufgestellt werden.

$$\int_{c_{t-1}}^t \frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt} = c_{\text{CO}_2}(t) = c_{\text{CO}_2,in} - \frac{[\dot{V}_L(c_{\text{CO}_2,in} - c_{\text{CO}_2,t-1}) + \dot{G}] \cdot e^{\frac{\dot{V}_L}{V_{\text{Geb}} \cdot t}}}{\dot{V}_L} \quad (5.50)$$

Dabei ist $c_{\text{CO}_2}(t)$ die aktuelle Konzentration von CO_2 in der Luft und $c_{\text{CO}_2,t-1}$ die Konzentration des vorherigen Zeitschritts. Zum Start ist hier die Startbedingung $c_{\text{CO}_2,0} = 400 \text{ ppm}$ einzusetzen. Wenn der Volumenstrom an Luft Null ist, also die Lüftung abgeschaltet wird, vereinfacht sich die Lösung der ODE zu:

$$c(t) = c_0 + \frac{\dot{G}}{V} \cdot t \quad (5.51)$$

In der Simulation wird daher unterschieden, ob die Lüftung arbeitet und entsprechend die passende Gleichung gewählt. Der aktuelle Wert der Konzentration wird gespeichert und als Startbedingung für den nächsten Zeitschritt genutzt.

Da die Anzahl an Personen in der Realität nicht konstant ist, wird auch in dieser Arbeit ein Tagesgang angenommen. Dieser wird mit einer geglätteten Rechteckfunktion mit folgender Gesetzmäßigkeit approximiert:

$$n_{\text{Personen}} = \frac{n_{\text{Personen,max}}}{2} \left[1 + \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{24}(x-b)\right)}{\sqrt{a^2 + \sin\left(\frac{2\pi}{24}(x-b)\right)^2}} \right] \quad (5.52)$$

Dabei wurden die Parameter $a = 0.14$ und $b = 6$ gewählt, dass die Personenanzahl ab 6 Uhr morgens ansteigt ein Plateau erreicht und bis 18 Uhr wieder auf Null sinkt. Das freie Gebäudevolumen wurde aus den Angaben des Frankfurter Messeturms bestimmt. Hier sind $62'000 \text{ m}^2$ Grundfläche angegeben. Mit einer mittleren Deckenhöhe von 3 m und abzüglich einiger ungenutzter Fläche wird das Volumen auf $180'000 \text{ m}^3$ geschätzt.[121] Die Lüftungsleistung von $1'000'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ wurde ebenfalls der Website entnommen.

Die Maximalbesetzung $n_{\text{Personen,max}}$ entspricht dabei der Anzahl an verfügbaren Arbeitsplätzen aus Kapitel 5.1.4.

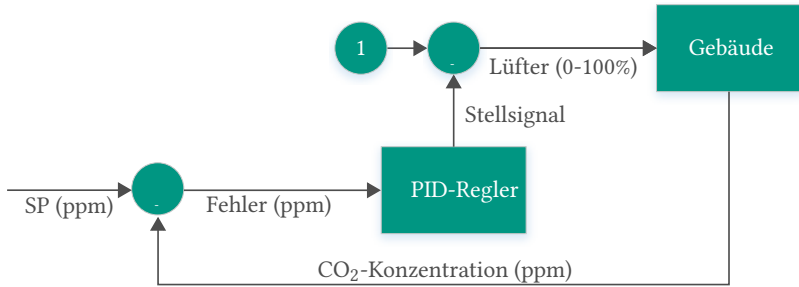


Abbildung 5.12.: Regelkreis des PID Reglers zur Regelung der Lüftung mit Setpoint SP in ppm als Sollgröße und der Abweichung von diesem als Regelgröße.

5.2.6. Lüftung

Der benötigte Luftvolumenstrom wird durch einen Lüfter bereitgestellt. Der Energieverbrauch wird unter Annahme konstanter Dichte durch folgende Gleichung bestimmt:

$$P_{Ventilator} = \Delta p \cdot \dot{V}_L \quad (5.53)$$

Der Druckverlust durch den Adsorber Δp wird dabei durch Gleichung 5.8 berechnet. Es werden in dieser Arbeit zwei Arbeitsmodi der Lüftung unterschieden: Ungeregelt (UnG) und Geregelt (Ge). Im ungeregelten Fall läuft die Lüftung stets mit Nennvolumenstrom. Hier wird also die Funktion der DAC maximiert und das Gebäude sekundär betrachtet. Der CO_2 -Gehalt der Innenluft stellt sich über die Massenbilanz ein. Im Modus mit geregelter Lüftung wird der Luftvolumenstrom per PID-Regelung so gefahren, dass ein konstanter CO_2 -Level, der so genannte Setpoint SP, im Innern gehalten wird. Der Regelkreis ist in Abbildung 5.12 dargestellt, mit den Parametern in Tabelle 5.5. Die Regelgröße ist dabei die Abweichung der CO_2 -Konzentration vom Setpoint und die prozentuale Leitung der Lüftung die Ausgangsgröße. In Abbildung A.1 sind beispielhaft die Verläufe der CO_2 -Konzentration bei unterschiedlichen Besetzungsdichten und Betriebsmodi zu sehen. Im ungeregelten Fall folgt die CO_2 -Konzentration der Besetzungsdichte, während die geregelten Modi einen relativ konstanten Level halten. Über Nacht fährt die Lüftung entsprechend die Leistung komplett zurück.

Als Setpoints für die CO_2 -Innenkonzentration wurden zwei Levels eingerichtet. Zum einen 700ppm, sodass immer hohe Luftqualität herrscht, nach

Tabelle 5.5.: Werte für die Parameter des PID- Reglers

P	I	D
4000	1000	0

Vorgaben des UBA (vergleiche Tabelle 5.1) und zum anderen 1000 ppm, was an der Grenze zur mäßigen Qualität liegt und somit immer noch zufriedenstellend ist.

5.2.7. Energiesystem- und speicher

Da DAC-Prozesse energieintensiv sind, wird der Energieversorgung eine besondere Bedeutung zuteil. In dieser Arbeit soll daher zumindest ein Teil der Energie direkt vor Ort erzeugt werden. Dazu wird eine Solarthermie- Anlage angenommen, welche über den Tag Energie bereitstellt und 35kWp leistet. Diese Abschätzung wurde analog zur Auslegung eines DAC-Moduls für das Institutsgebäudes durchgeführt, welches schätzungsweise 50 m² Dachfläche verfügbar hat. Zusammen mit ca. 0,7 kWp pro Quadratmeter für hocheffiziente Solarthermie- Module in Mitteleuropa, ergibt sich die entsprechende Spitzenleistung. [169] Der Tagesgang der Solarthermie wird mittels eines Polynomfit mit realer Datengrundlage angenähert. Grundlage sind Daten von Soneye et al., welche den Tagesgang für Temperatur und solare Strahlung in Ile-Ife, Nigera, nahe des Äquators katalogisiert haben. [157] Die Daten sollen dabei einen sehr sonnigen Tag repräsentieren und so eine Art Best-Case in punkto erneuerbarer Energieerzeugung darstellen. Die Daten für die Strahlung werden dann normiert und mit der gewünschten Peak-Leistung multipliziert. Der Wert ergibt sich wiederum aus einer Abschätzung. Im gleichen Paper wurde auch die Temperatur katalogisiert. Diese Daten werden genutzt, um den Tagesgang der Temperatur bei Außenluftansaugung der DAC zu modellieren. Hierzu wurde der Fit der Temperatur so verschoben, dass das Minimum bei 0°C liegt. Nun kann eine bestimmte Tiefsttemperatur T_{min} definiert werden, welche zum Fit addiert wird und so verschiedene Temperaturverläufe berechnet werden. In Abbildung 5.13 sind die Fits abgebildet. Mathematisch handelt es sich um Polynome 10-ten Grades mit den Parametern in Tabelle A.1

Die aktuelle Leistung der Solarthermie wird mit der von der DAC bei der Desorption benötigten Wärme verrechnet und die Differenz dem Wärmespei-

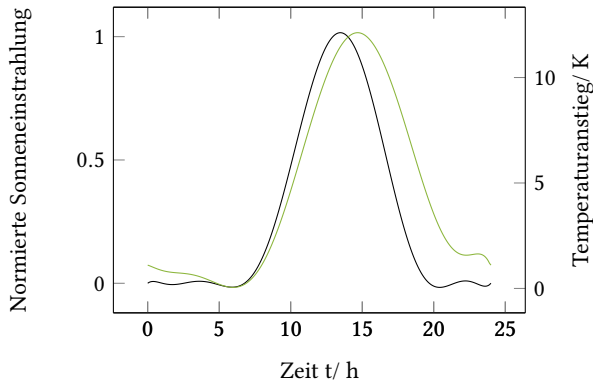


Abbildung 5.13.: Normierte Polynomfits der Temperatur und Sonnenstrahlung nach Soneye [157]

cher zugeführt. Der resultierende Nettoenergiestrom wird dann aufintegriert bis zur oberen Sättigung, also der Kapazität des Energiespeichers. Die Regelung der Modi der DAC kann, wenn gewünscht, so durch den Energiespeicher beeinflusst werden, dass die Regeneration nur dann eingeleitet wird, sofern ausreichend Energie im Speicher vorhanden ist, um diese auch vollständig durchzuführen. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass die Solarthermie stets ein ausreichend hohes Temperaturniveau liefern kann.

5.2.8. Dampfkreislauf und Wärmeintegration

Wie bereits erwähnt, ist DAC ein energieintensiver Prozess, wobei der Hauptteil der Energie bei der Regeneration des Adsorbens benötigt wird, um den Adsorber aufzuheizen. In dieser Arbeit wird das Aufheizen mittels direkter Dampfinjektion bewerkstelligt. Zur Bereitstellung wird ein Boiler eingesetzt, welcher Wasser verdampft und so den benötigten Dampfstrom zur Verfügung stellt. Der überhitzte Dampf wird mit 100°C bei $0,1\text{bar}$ eingespeist, was an verfügbaren Daten existierender DAC Anwendungen orientiert ist und eine gute Balance aus Regenerationszeit und Energieaufwand liefert [60, 195]. Die Kondensationstemperatur bei diesem Druck beträgt 45°C . [173] Der abgekühlte und mit CO_2 angereicherte Dampf verlässt den Adsorber und muss im Anschluss auskondensiert werden, damit Wasser von CO_2 getrennt werden kann. Um neben der reinen Charakterisierung der Adsorbers auch realitätsna-

he Zahlenwerte zum Energieverbrauch zu erhalten, werden in dieser Arbeit verschiedene Prozesse zur Dampferzeugung betrachtet.

Idealer Dampfkreislauf:

Zuerst wird ein idealisierter Kreislauf betrachtet. Dieser soll die Eigenschaften des DAC Moduls selbst möglichst genau beschreiben ohne Verzerrungen durch die Peripherie. Daher werden alle Störgrößen eliminiert, indem eine ideale Wärmeübertragung angenommen wird. Das Fließschema ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Das Dampf/ CO₂ Gemisch verlässt den Adsorber und wird in einem Wärmeübertrager (WÜT) gekühlt und bei 10°C kondensiert, um einen zufriedenstellenden Wassergehalt zu gewährleisten. Kühlmedium ist das Speisewasser des Boilers. Das Wasser/ CO₂-Gemisch wird dann in die Separation geführt und getrennt. Feuchtes CO₂ bei 10°C verlässt das System über die Vakuumpumpe. Um die Energie- und Stoffbilanz zu vereinfachen, wird verlorenes Wasser, welches mit dem CO₂ aus dem System entweicht, in identischem thermodynamischen Zustand aufgefüllt. Mit dieser rein theoretischen Aufstellung vereinfacht sich die Energiebilanz zu:

$$\dot{Q}_{DAC,ideal} = \dot{m}_{steam} \cdot c_{p,steam} \cdot T_1 - \dot{m}_{steam+CO_2} \cdot c_{p,steam+CO_2} \cdot T_2 \quad (5.54)$$

Es wird eine globale Referenztemperatur von 10°C angenommen. Da die Konzentration an CO₂ bei der Desorption stets relativ gering ist, kann der Beitrag zur Wärmebilanz vernachlässigt werden und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\dot{Q}_{DAC,ideal} = \dot{m}_{steam} \cdot c_{p,steam} \Delta T_{steam} \quad (5.55)$$

Die Leistung, welche die Vakuumpumpe benötigt, wird ebenfalls ideal berechnet. Aus dem ersten Hauptsatz folgt für ideale Gase:

$$P_{vac} = \dot{m} \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{R}{\tilde{M}} \cdot T \cdot \left[\left(\frac{p_{out}}{p_{in}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (5.56)$$

Dampfkreislauf mit Wärmepumpe:

Der ideale Dampfkreislauf, beschrieben oben, kann nur Aussagen über den Adsorber selbst treffen. Um Werte für den Energieverbrauch des Systems zu erhalten, welche näher an einer technischen Umsetzung sind, wurden zwei weitere Dampfsysteme entwickelt, welche den benötigten überhitzten Dampf für die Regeneration bereitzustellen. Prinzipiell ist dabei die Problematik, dass der Energieverbrauch extrem hoch ist, wenn verbrauchter Dampf einfach

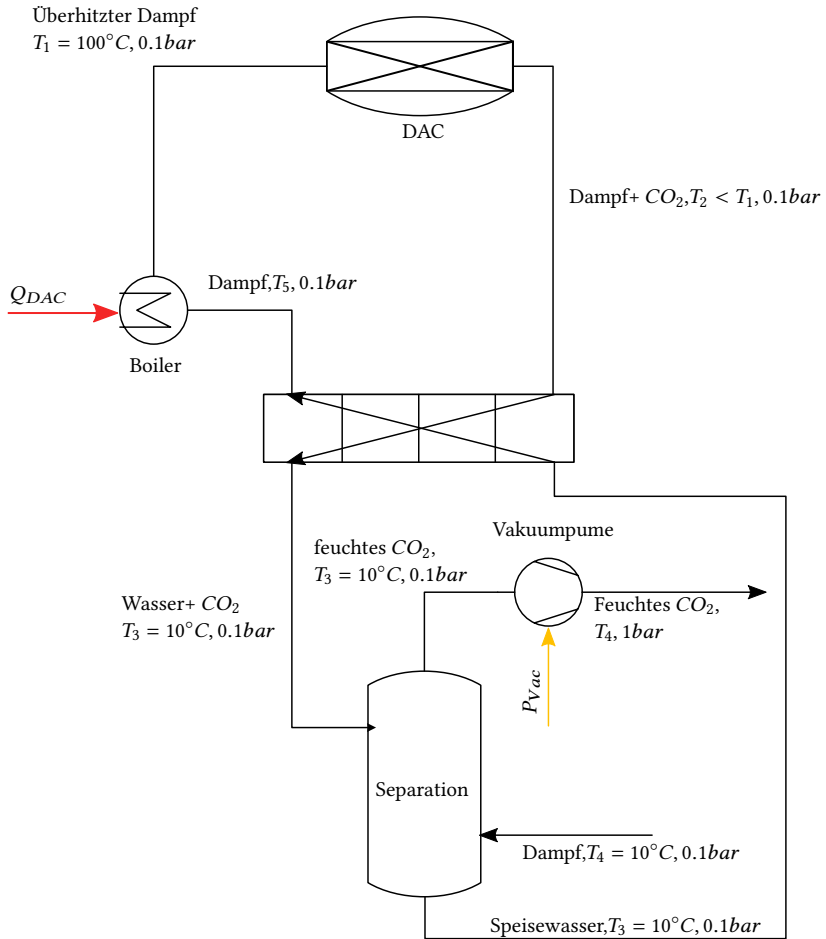


Abbildung 5.14.: Dampfkreislauf mit idealen Annahmen: Perfekte Separation ohne Energieverlust, ideale Wärmeübertragung

gegen die Umgebung gekühlt wird, ohne die Abwärme zu nutzen. Daher ist die möglichst effiziente Integration der Abwärmeströme von entscheidender Bedeutung. Die Regeneration findet bei 0,1bar Absolutdruck statt. Der Druckverlust über den Adsorber ist während der Regeneration mit max. 100Pa vernachlässigbar. Dies bedeutet, dass Kondensation und Verdampfung

bei annähernd gleichem Druck und entsprechend identischer Temperatur stattfinden. Somit ist die latente Wärme nicht direkt zum Verdampfen nutzbar. Die erste Version verfügt daher über eine Wärmepumpe, welche für die nötige Temperaturdifferenz sorgt. Hierzu wird die Kühlung aufgeteilt. Zuerst wird der Dampf aus der DAC gegen den Sattdampf aus dem Verdampfer getauscht. Die Annahme dabei ist, dass so lange Wärme aus dem Brüden an den Frischdampf übertragen wird, bis der Brüden 55°C und damit ein Temperaturgradient von 10K erreicht ist. Darunter existiert kein ausreichendes treibendes Temperaturgefälle mehr und die Wärmeübertragung kommt zum Erliegen. Liegt die Austrittstemperatur der DAC T_2 unter 55°C , findet keine Vorwärmung des Frischdampfes statt.

Der Brüden wird nach dem ersten WÜT in einem separaten Kondensator verflüssigt. Die dabei anfallende Wärme wird über eine Wärmepumpe (WP) in ihrer Temperatur erhöht und an den Verdampfer geschickt, wo der Speisewasserstrom zu Sattdampf verdampft wird. Das Gemisch aus feuchtem CO_2 und Wasser wird im Separator getrennt. Das feuchte CO_2 wird dann in einem Trockner weiter auf 10°C gekühlt und erneut Wasser abgezogen. Das getrocknete CO_2 wird über die Vakuumpumpe auf Umgebungsdruck verdichtet und abgeführt. Im Separator 1 wird verlorenes Wasser durch Frischwasser ersetzt. Dieses kann gereinigtes Abwasser aus Separator 2 sein, oder Frischwasser, und wird zunächst aufgeheizt. Im Schema in Abbildung 5.15 ist zu erkennen, wie die Komponenten verschaltet sind. Aus dem Separator 1 wird Wasser zunächst verdampft. Dazu wird die Wärme aus der Wärmepumpe genutzt. Die nötige Temperaturdifferenz wird dabei mit konstanter Arbeitszahl erreicht. Diese wird mit 3 angenommen, was technisch gute Hochtemperatur-WP erreichen können.[83] Der Dampf wird dann zunächst gegen den Brüden aus der DAC erhitzt und anschließend in einem separaten Überhitzer auf Temperatur gebracht, bevor er zurück in die DAC geleitet wird.

Dampfkreis mit zusätzlicher Brüdenverdichtung:

Als weiterer Ansatz wird ein System entwickelt, welches über eine zweite Vakuumpumpe verfügt, die den Brüdenstrom aus der DAC leicht komprimiert auf einen Absolutdruck von $0,15\text{bar}$. Dadurch erhöht sich die Siedetemperatur von 45 auf 55°C , was eine Wärmeübertragung von Kondensator zu Verdampfer ermöglicht, ohne eine Wärmepumpe einsetzen zu müssen. Auch in diesem System wird zunächst der Brüden nach der Kompression in einem WÜT mit dem Frischdampf kontaktiert. Durch die Kompression steigt auch die Temperatur des Brüden, was zusätzlich thermische Energie ins System

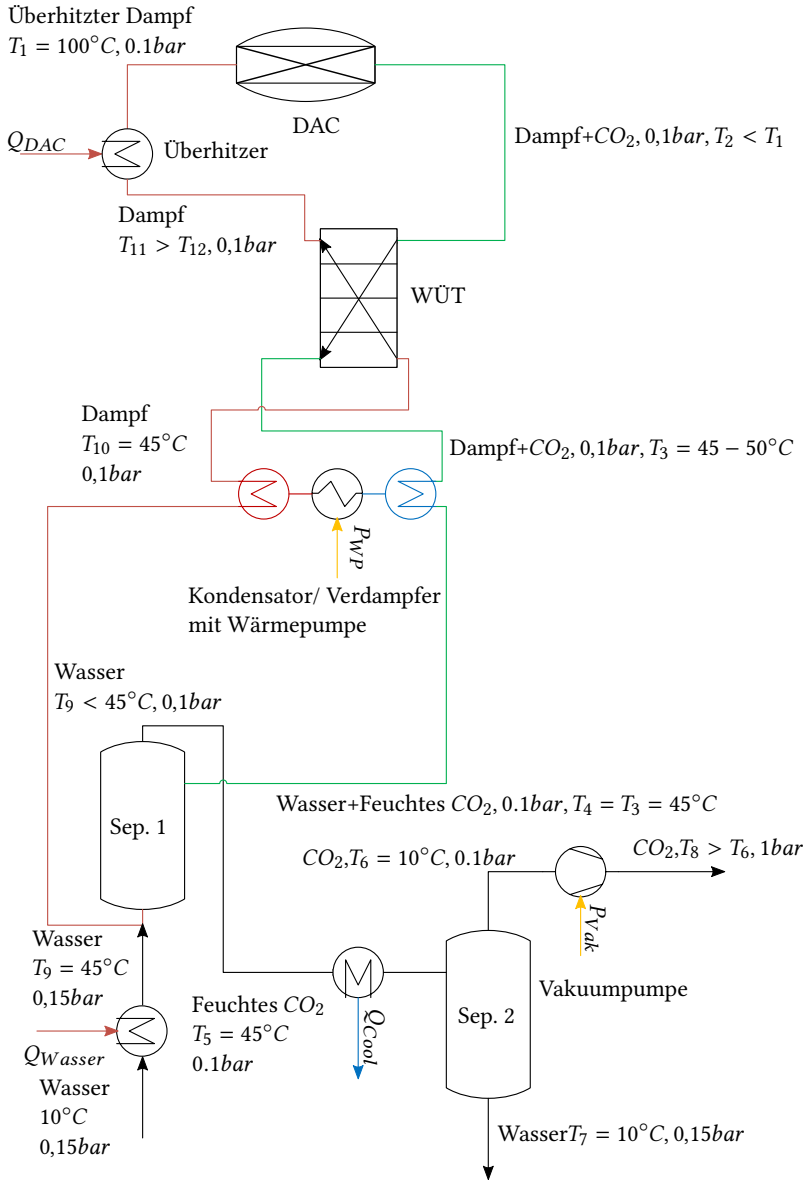


Abbildung 5.15.: Dampfkreislauf mit Wärmepumpe, um die Wärmerückgewinnung anzutreiben.

bringt. Analog zum Wärmepumpenmodell verlässt der Frischdampf den WÜT maximal mit 10K unter der Zulauftemperatur des Brüden. Liegt diese unter 55°C findet keine Wärmeübertragung statt. Liegt die Brüdentemperatur hinter dem Kompressor über 110°C, würde also der Frischdampf auf über 100°C gewärmt, kann die überschüssige Energie nicht genutzt werden und wird als Verlust angenommen. Der Brüden verlässt den ersten WÜT dann mit 55°C im Sattedampfzustand. Im zweiten WÜT, der Verdampfer/Kondensator-Kombination, wird nun weiter Wärme getauscht. Aus dem Separator 1 wird das Speisewasser mit 55°C bereitgestellt. Dieses wird vor der Verdampfung auf den Systemdruck von 0,1bar gedrosselt. Dabei entsteht Nassdampf. Der Dampfanteil x_D kann über folgende Gleichung mit Enthalpiewerten aus dem VDI-Wärmeatlas bestimmt werden [41, 173]:

$$x_D = \frac{h'(55C) - h'(45C)}{h''(45C) - h'(45C)} \quad (5.57)$$

Daraus ergibt sich ein Dampfanteil von 1,75% und eine notwendige Enthalpiedifferenz zum vollständigen Verdampfen des Nassdampfes von $h''(45C) - h'(55C) = 2351,8 \frac{kJ}{kg}$. Die Enthalpiedifferenz beim Kondensieren berechnet sich zu $h''(55C) - h'(55C) = 2369,9 \frac{kJ}{kg}$. Diese Werte liegen sehr nahe beieinander, es wird daher angenommen, dass die Kondensationswärme genau ausreicht, um das Speisewasser auf 45°C zu verdampfen und in den WÜT zu schicken. Das Schema ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

5.2.9. Kreislaufbetrieb der DAC

Neben den bereits besprochenen Betriebsarten einer lüftungsintegrierten DAC, ist es zudem möglich, die Abluft des Gebäudes durch den Adsorber zu schicken, so vom CO₂ zu befreien, und anschließend direkt zurück in das Gebäude zu leiten. Dadurch wird CO₂ auf der Luft entfernt und so die Qualität erhalten. Der Vorteil ist, dass keine oder weniger Luft von außen angesaugt werden muss und somit weniger Wärmeverluste entstehen. Kim et al. haben so berechnet, dass 30 bis 60% Heizenergie eingespart werden könnten [93]. Die genannte Studie ist dabei von Climeworks selbst durchgeführt worden und dient hier als Vergleich. Eine ähnliche Methodik soll nun auch im Modell dieser Arbeit verifiziert werden. Dazu werden die beiden Schaltungen in Abbildung 5.17 verglichen. Auf der einen Seite steht dabei die Version mit kontrollierter Lüftung aus Kapitel 5.2.6. Dabei wird die Abluft aus

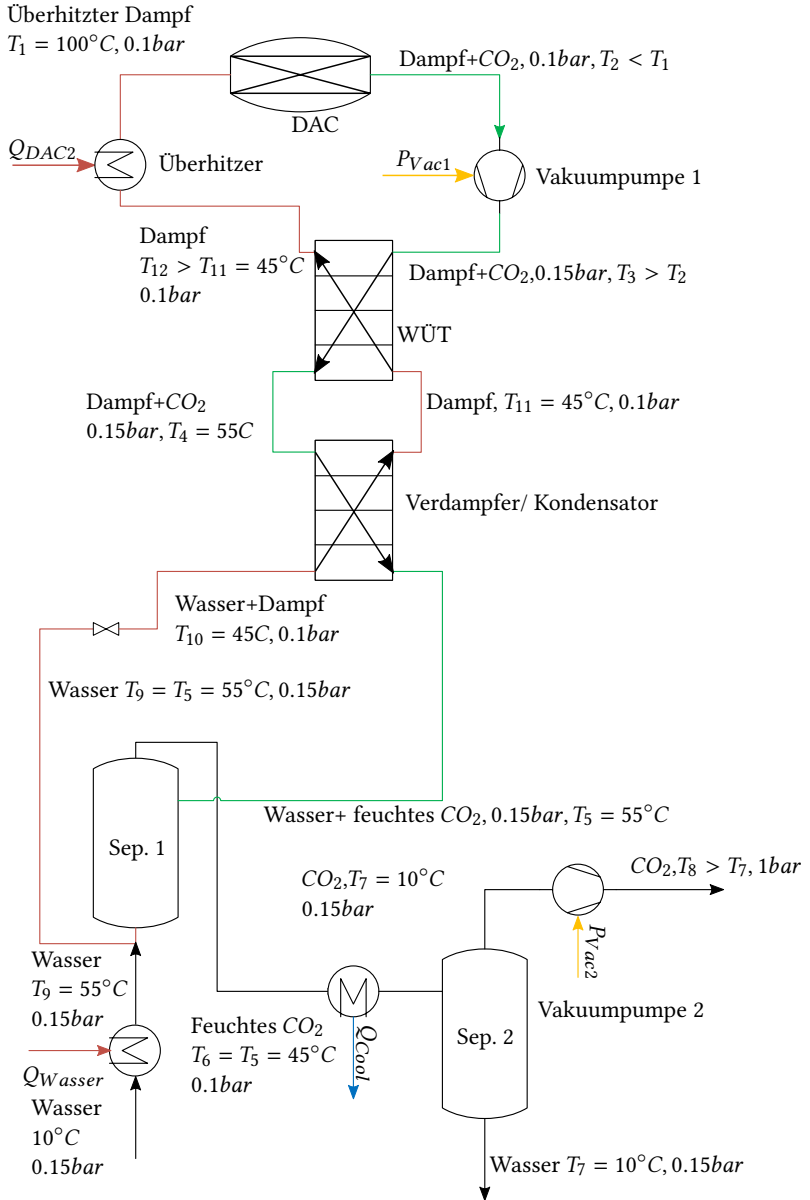


Abbildung 5.16.: Dampfkreislauf mit zusätzlicher Brüdenkompression, um die Wärmerückgewinnung zu bewerkstelligen.

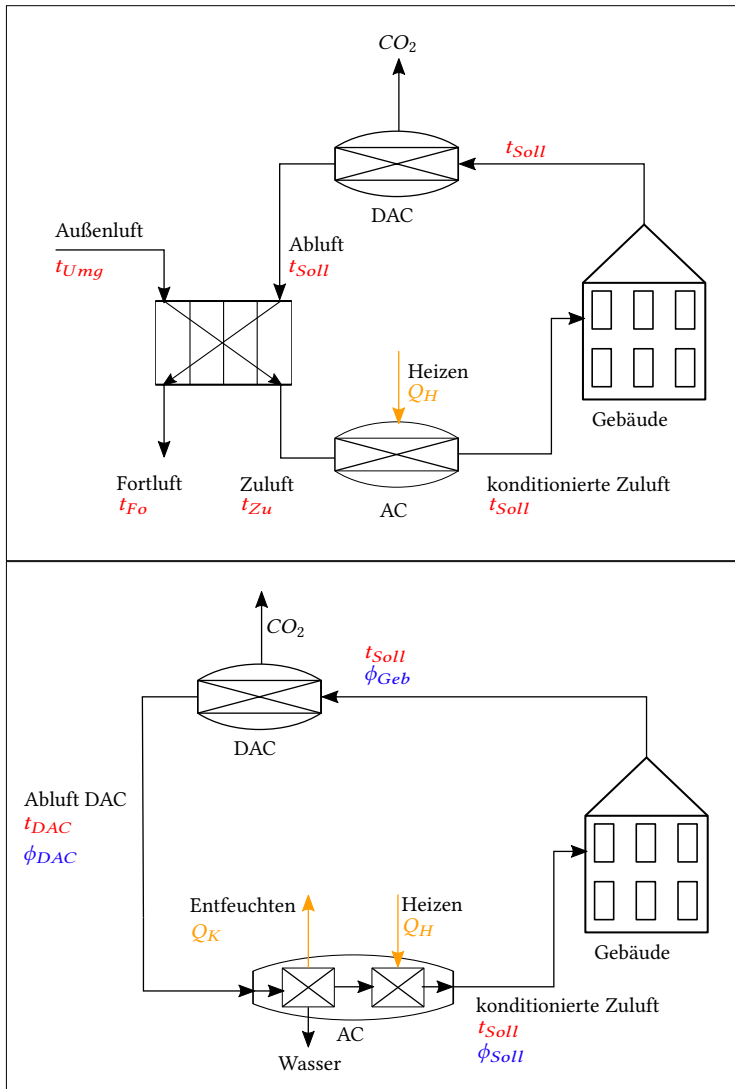


Abbildung 5.17.: Wärmekonzepte gebäudeintegrierter DAC-Systeme. Oben: Kontrollierte Lüftung mit DAC in der Gebäudeabluft und nachgelagerter Wärmerückgewinnung. Unten: Kreislaufbetrieb mit direkter Rückführung der DAC-Abluft ins Gebäude nach zwischengeschalteter Luftkonditionierung. (AC)

dem Gebäude durch die DAC geschickt und in dieser Betrachtung auch eine zusätzliche Wärmerückgewinnung (WRG). Diese überträgt Wärme aus dem Gebäude auf die angesaugte Luft. Wärmeverluste des Gebäudes selbst bzw. Wärmequellen im Gebäude (Personen, Rechner, etc.) werden hier nicht betrachtet, da ein reiner Vergleich zwischen den Szenarien angestrebt ist. Daher verlässt die Luft das Gebäude mit der Solltemperatur t_{Soll} , mit der sie auch eingeströmt ist. Diese Solltemperatur wird im Heiz-/Kühlaggregat (AC für Air Conditioning) eingestellt. Die WRG wird mit einer guten Rückwärmzahl $\phi_t = 0,8$ angenommen, welcher nach VDI-3803 folgendermaßen definiert ist: [172]

$$\phi_t = \frac{t_{Zu} - t_{Umg}}{t_{Soll} - t_{Umg}} \quad (5.58)$$

Dabei ist t_{Soll} die entsprechende Solltemperatur, t_{Umg} die Umgebungstemperatur, welche durch einen Temperatortagesgang nach Kapitel 5.2.7 bestimmt wird, und t_{Zu} ist die Zulufttemperatur Richtung AC und Gebäude. Letztere kann durch Umstellen von Gleichung 5.58 bestimmt werden.

$$T_{Zu} = \phi_t (t_{Soll} - t_{Umg}) + t_{Umg} \quad (5.59)$$

Aus der Differenz der Zulufttemperatur mit der Solltemperatur ergibt sich der Heizbedarf $\dot{Q}_H$:

$$\dot{Q}_H = \dot{V}_L \cdot \rho_L \cdot c_{p,L} \cdot (t_{Soll} - t_{Zu}) \quad (5.60)$$

Da hier nur Winterszenarien und niedriger Außentemperatur betrachtet werden, besteht nur Heiz- und kein Kühlbedarf.

Im zweiten Fall, dem DAC-Kreislaufbetrieb, wird die Luft nach der DAC direkt zur AC geschickt, welche diese dann temperiert. Durch die hohe Regenerationstemperatur muss in diesem Szenario hauptsächlich gekühlt werden. Zum einen ist eine leichte Erwärmung der Luft während der Adsorption zu erwarten, zum anderen ist der Adsorber nach der Desorption stark erwärmt und gibt diese Wärme an die Luft ab.

Neben der CO_2 -Konzentration, muss in diesem Fall nun auch die Feuchte als Einflussfaktor auf die Raumluftqualität betrachtet werden. Hierzu wird zunächst im Modell analog zu Gleichung 5.50 die aktuelle Feuchte in der Gebäudeluft implementiert. Die pro Person zu erwartende Wassergeneration wird zu 57,6 g pro Stunde angenommen [92, 95]. Um gute Arbeitsbedingungen sicherzustellen, sollte die absolute Feuchte um $12 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ kg}_{\text{Luft}}^{-1}$ liegen, während die relative im Bereich 30-50% sein sollte.[59, 95, 190] Die DAC hat

das Potential, Wasser zu adsorbieren, könnte allerdings auch Wasser durch die dampfgetriebene Regeneration ins System bringen. Daher wird zusätzlich eine Entfeuchtung betrachtet, für den Fall, dass sich Feuchtigkeit akkumuliert. Dazu muss die Luft auf die Kühltemperatur t_K gebracht werden, bei der der Wasserdampfpartialdruck in der gesättigten Luft gerade so groß ist, damit die entsprechend notwendige maximale Wasserbeladung zurückbleibt. In dieser Arbeit wird diese Temperatur mit 6°C angenommen, wodurch sich ein Dampfdruck von 927 Pa einstellt [173]. Dies wiederum ergibt eine Wasserbeladung von $13,9\text{ g}_{\text{Wasser}}\text{ kg}_{\text{Luft}}^{-1}$ und eine relative Feuchte von 40% , wenn die Luft zurück auf 20°C gewärmt wird. Auch hier kann mit einer WRG gerechnet werden, indem die Abluft der DAC gegen die gekühlte Luft nach dem Entfeuchter getauscht wird. Daraus kann dann die Temperatur $T_{H,0}$ bestimmt werden, mit der die Luft in die Heizung einströmt:

$$t_{H,0} = \phi_T (t_{DAC} - t_K) + t_K \quad (5.61)$$

Der Heizbedarf kann dann nach Gleichung 5.60 bestimmt werden mit der Temperaturdifferenz t_{Soll} zu $t_{H,0}$. Analog kann die Eintrittstemperatur $t_{K,0}$ der Luft in die Kühlung bestimmt werden, nachdem sie von t_{DAC} heruntergekühlt wurde:

$$t_{K,0} = t_{DAC} - \phi_t \cdot (t_{DAC} - t_K) \quad (5.62)$$

Der Kühlbedarf ergibt sich dann zu:

$$\dot{Q}_K = \dot{V}_L \cdot \rho_L \cdot c_{p,L} \cdot (t_{K,0} - t_K) \quad (5.63)$$

Mit einer sehr guten Arbeitszahl von 5 für Niedertemperaturwärmepumpen ergibt sich der entsprechende Strombedarf zu einem Fünftel von Q_K [123]. Die Berechnungen erfolgen analog zu Kim et al. für ein Winterszenario. Die Autoren nahmen dabei eine konstante Temperatur von 0°C an [94, 95]. In dieser Arbeit folgt die Temperatur einem Tagesgang mit minimal -5°C und maximal $+7^\circ\text{C}$, um ein realistischeres Bild zu erhalten und dennoch im Mittel eine vergleichbare Temperatur.

5.2.10. Techno-ökonomische Analyse

Neben dem Energiebedarf sind die Kosten für DAC entscheidend. Je geringer die Kosten für das gewonnene CO_2 sind, desto eher können große Mengen

rentabel abgeschieden werden. Dazu werden die Ergebnisse zum Energieverbrauch, den gewonnenen Mengen an CO_2 , sowie andere entscheidende Daten aus den Simulationsergebnissen genutzt, um eine Techno-Ökonomische Analyse (TEA) durchzuführen und so die Levelized Cost of DAC (LCOD), also die Gestehungskosten für DAC- CO_2 zu berechnen. Die Methode ist dabei angelehnt an die Bestimmung von z.B. Stromgestehungskosten oder die Kosten für Wasserstoff. (LCOE/LCOH). Die Adaption wird in dieser Arbeit von Fasihi et al. übernommen [60]. Im Detail wurde in diesem Fall die Berechnungsmethode für Meerwasserentsalzungsanlagen übernommen, welche analog zu Energie- oder Wasserstoffkosten funktioniert. [24, 25]

Die Formel für die LCOD lautet dabei:

$$LCOD = \frac{Capex \cdot crf + Opex_{fix}}{Output_{CO_2}} + Opex_{var} \quad (5.64)$$

Der Faktor crf ist ein Annuitätsfaktor (capital recovery factor), welcher mittels der gewichteten durchschnittlichen Kapitalkosten WACCS (weighted average cost of capital) und der Abschreibungs- bzw. Lebensdauer N in Jahren bestimmt werden kann:

$$crf = \frac{WACC \cdot (1 + WACC)^N}{(1 + WACC)^N - 1} \quad (5.65)$$

In dieser Arbeit werden Standardwerte von WACCS=7% und eine Lebensdauer von $N=25$ Jahren angenommen. Die Kapitalkosten $Capex$ (capital expenditures) werden über eine Hauptkomponentenabschätzung bestimmt. Dazu werden Angebote für die wichtigsten und kapitalintensivsten Komponenten eingeholt und summiert. Dieser Wert wird dann mit einem Lang-Faktor multipliziert. Für Chemieanlagen mit geringem TRL ist hier 3,9 üblich. Dieser berücksichtigt dabei anfallende Kosten für Installation, Peripherie, etc. Es handelt sich dabei um eine grobe aber gängige Abschätzung für neuartige Technologien mit fehlenden Erfahrungswerten.[76] Die Betriebskosten $Opex$ (operational expenditures) hingegen sind aufgeteilt in variable und Fixkosten. Fixkosten werden als fester Prozentsatz des $Capex$ von 3,7% bestimmt, um Posten wie Wartung, Personal etc. abzugelten. Die variablen $Opex$ beinhalten alle Kosten, welche mit dem Output skalieren, hauptsächlich die Energiekosten. Die auf diese Art bestimmten LCOD beziehen sich dann auf die erste Anlage, die First-of-its-Kind (FOIK) bzw. First-of-a-Kind (FOAK). Um die projizierten Kosten für die zukünftige n 'te- Anlage zu erhalten, wird ein Lernkurven-Modell angewandt. [25] Dabei wird angenommen, dass die

Technologie mit steigender Produktionskapazität mit einer fixen Lernrate, hier 15%, günstiger wird. Diese Ersparnisse sind dabei auf Skaleneffekte, Massenproduktion oder ähnliches zurückzuführen. Aus der Lernrate LR wird zunächst eine Produktionsrate PR bestimmt:

$$LR = 1 - PR \quad (5.66)$$

Über folgenden Zusammenhang kann dann ein Exponentialfaktor b bestimmt werden:

$$PR = 2^{-b} \quad (5.67)$$

Abschließend können die neuen Capex berechnet werden, welche bei einer Steigerung der verfügbaren DAC Kapazität zu erwarten sind:

$$Capex_{new} = Capex_{initial} \cdot \left(\frac{prod_{new}}{prod_{initial}} \right)^{-b} \quad (5.68)$$

Alle Zwischenergebnisse werden in Gleichung 5.64 eingesetzt und der LCOD berechnet.

5.2.11. Software und Implementierung

Das Adsorbermodell der DAC wurde in Matlab R2022a programmiert und das Gesamtsystem in Simulink implementiert. Um die Differenzialgleichungen zu lösen wurde der Solver ode15s genutzt. Die Flowsheetsimulation wurde mit fixen Zeitschritten berechnet und die automatische Solverwahl genutzt. Da die verschiedenen Prozesse unterschiedlich schnell ablaufen, wurde zur Einsparung von Rechenzeit mit variablen Zeitschritten gearbeitet. Die Desorption wurde daher mit einer Auflösung von 5s berechnet, während die Adsorption Intervalle von 120s nutzt. Das zugrundeliegende Modell wird immer in Sekundenauflösung ausgeführt, jedoch werden mit mehreren konsekutiven Rechenschritten Initialisierungsprozesse eingespart, welche viel Zeit kosten. Jede Simulation wird mit folgenden Startbedingungen initialisiert:

- Der Energiespeicher ist voll
- Die Beladung des Adsorbens ist 0 für CO₂ und Wasser
- Die DAC ist mit Luft gefüllt und im Adsorptionsmodus
- Im Gebäude herrschen 400ppm CO₂ bei $\varphi=40\%$

Jedes Szenario wird für eine simulierte Zeit von 72h durchgeführt. Im Anschluss werden die ersten 24h verworfen, um sicherzustellen, dass die Simulation Stationarität erreicht hat.

5.3. Ergebnisse

5.3.1. Charakterisierung der DAC

Als erstes sollen allgemeine Betriebsparameter der DAC-Standardmodule mit NC-Adsorber untersucht werden. Die Randbedingungen sind dabei in Kapitel 5.1.3 aufgeführt. Als prinzipieller Standardfall erhält die DAC Luft aus dem Gebäude mit $\varphi = 40\%$ und $T = 20^\circ\text{C}$.

Adsorptionszyklus:

Zunächst wird der Adsorptions- oder Captureschritt unter die Lupe genommen. Das isolierte DAC Modul wird dazu mit Luft beaufschlagt ($\varphi = 40\%$; $T = 20^\circ\text{C}$). In Abbildung 5.18 ist η_{Cap} über die Adsorptionszeit t für verschiedene Volumenströme der Luft aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass zunächst ein initialer Wert erreicht wird und die Effizienz ab dann abnimmt, die Kurve mit zunehmender Zeit aber auch abflacht. Das System kann dabei erst ab einer Unterschreitung von 40% Nennstrom eine Effizienz von 100% zu Beginn erreichen. Für den Auslegungsfall im Nennvolumenstrom von $22'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ startet das vollständig regenerierte System bei $\eta_{\text{Cap}} = 76\%$ und η_{Cap} nimmt in der Folge ab. Um die mindestens geforderte mittlere Abscheideeffizienz von 50% zu erreichen, muss die DAC bei Unterschreiten von $\eta_{\text{Cap,krit}}=35\%$ umgeschaltet werden. Dies entspricht einer kritischen Konzentration von $c_{\text{CO}_2,\text{krit}}=260\text{ppm}$ bei 400ppm Eingangskonzentration. Der genaue Wert für die mittlere Abscheideeffizienz ist dann $\bar{\eta}_{\text{Cap}} = 57\%$. Die Adsorptionszeit beträgt ca. 120min. Dieser Parameter wird für diese Arbeit als erster Richtwert festgesetzt. Zusätzlich wird ein zweiter niedrigerer Wert für $\eta_{\text{Cap,krit}}$ von 5% (oder $c_{\text{CO}_2,\text{krit}}=380\text{ppm}$) festgelegt, welcher einen größeren Füllgrad zur Folge hat. $\bar{\eta}_{\text{Cap}}$ sinkt dabei auf 30%, während die Zeit auf 343min ansteigt. Die möglichen Energieersparnisse werden zu einem späteren Zeitpunkt erörtert.

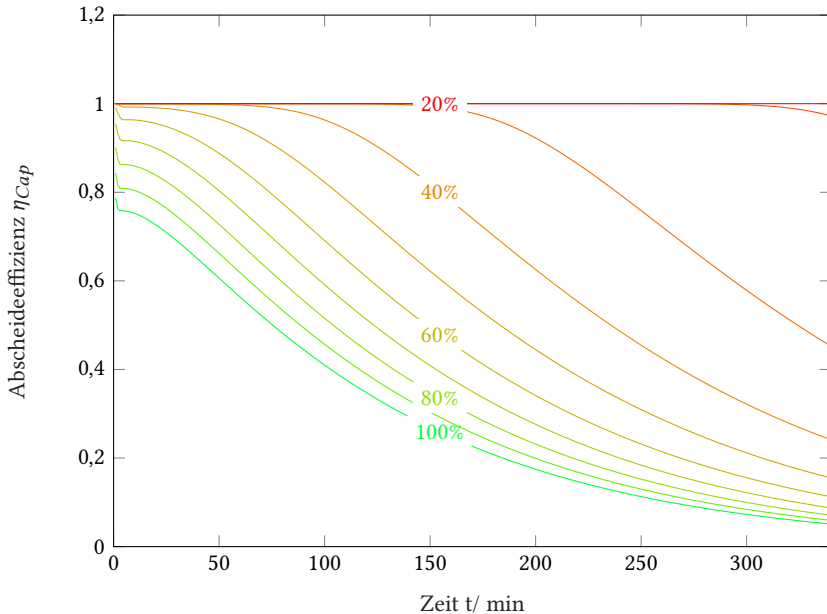


Abbildung 5.18.: Abscheideeffizienz des DAC Moduls mit Variation des Nennvolumenstroms von $22'000\text{m}^3\text{ h}^{-1}$ in 10%- Inkrementen.

Abbildung 5.19 zeigt die CO_2 -Konzentrationsprofile während der Adsorption über die Zeit bei Nennluftstrom. Hier ist nochmals deutlich zu erkennen, wie die CO_2 Konzentration langsam über die Länge und Zeit steigt und somit der Adsorber von vorne nach hinten beladen wird. Die schon beladenen Regionen adsorbieren hierbei mit deutlich reduzierter Kinetik, wodurch mehr CO_2 in den hinteren Teil des Adsorbers gelangen kann. Parallel dazu steigt kontinuierlich die eben schon erwähnte Adsorbensbeladung q_{CO_2} der Nanocellulose, illustriert in Abbildung 5.20. Diese steigt relativ gleichmäßig über die Zeit an. Die Gleichgewichtsbeladung von NC im hier untersuchten Standardfall liegt bei $q_{\text{CO}_2}^* = 1,22\text{mol}_{\text{CO}_2}\text{kg}_{\text{CO}_2}^{-1}$. Bei $\eta_{\text{Cap,krit}} = 35\%$ liegt die mittlere Beladung am Ende des Adsorptionszyklus mit CO_2 bei $0,76\text{mol}_{\text{CO}_2}\text{kg}_{\text{CO}_2}^{-1}$ während sie für $\eta_{\text{Cap,krit}} = 5\%$ auf $1,15\text{mol}_{\text{CO}_2}\text{kg}_{\text{CO}_2}^{-1}$ ansteigt. Damit können in den folgenden Untersuchungen einmal kurze und auf der anderen Seite lange Zyklen charakterisiert werden. Neben CO_2 wird immer auch die Was-

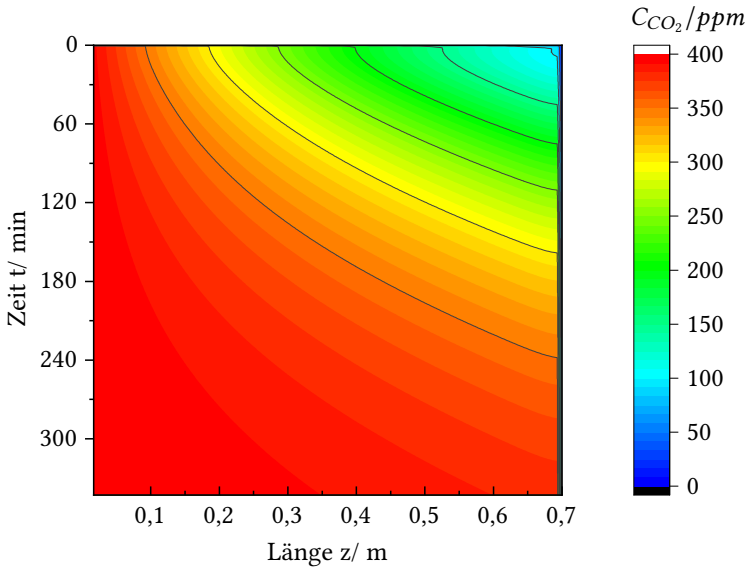


Abbildung 5.19.: CO_2 Konzentration im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20^\circ\text{C}$)

seradsorption mitbetrachtet. Der Verlauf der Wasserkonzentration kann in Abbildung A.4 und die Wasserbeladung in Abbildung A.5 betrachtet werden. Für den Basisfall ist zu erkennen, dass der Adsorber für Wasser deutlich schneller an die Gleichgewichtsbeladung $q_W^* = 2,2 \text{ mol}_W \text{ kg}_{\text{CO}_2}^{-1}$ heranreicht. Dies ist wenig verwunderlich, da bei den besagten Bedingungen mit $c_W = 0,3808 \text{ mol}_W \text{ mL}^{-1}$ stoffmengenbezogen deutlich mehr Wasser in der Luft ist als CO_2 mit $c_{\text{CO}_2} = 400 \text{ ppm} = 0,0164 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ mL}^{-1}$. Durch die Adsorption wird auch Energie freigesetzt. Der relativ große Luftvolumenstrom bezogen auf die adsorbierten Spezies lässt die Temperatur allerdings nur minimal ansteigen auf maximal $27,2^\circ\text{C}$. Diese Temperatur herrscht am Austritt nach nur 3min. Der Temperaturanstieg ist daher vor allem auf die Adsorptionswärme des Wassers zurückzuführen, auch da die Temperatur ab diesem Zeitpunkt stetig abnimmt, sobald die Wasseradsorption abgeschlossen ist. Die Temperatur ist in Abbildung A.6 aufgetragen.

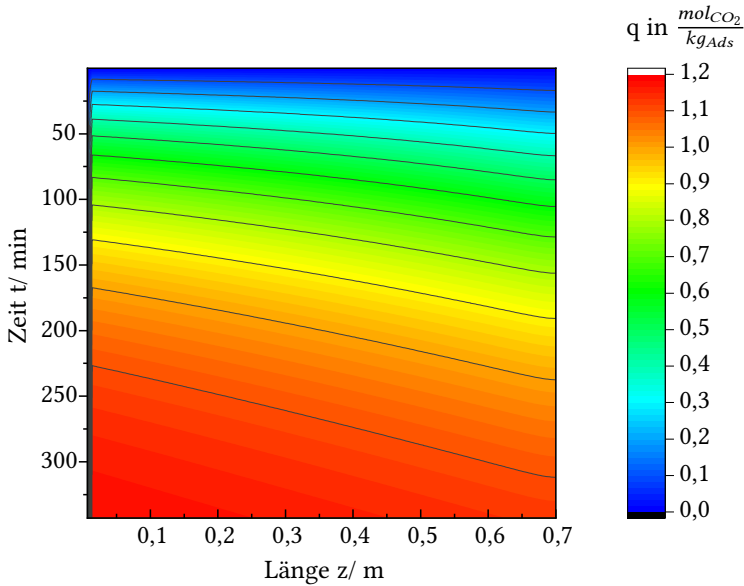


Abbildung 5.20.: CO₂ Beladung im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20^\circ\text{C}$)

Desorptionszyklus:

Nachdem der Adsorber den Captureschritt durchlaufen hat, wird die Desorption eingeleitet. Dafür wird zunächst der Druck gesenkt, indem Luft über eine Vakuumpumpe abgesaugt wird. Dieser Schritt ist relativ schnell, da die Vakuumpumpe groß ausgelegt ist. Grundlage dieser Auslegung ist die Minimierung der Regenerationszeit, während die benötigte maximale Heizleistung möglichst gering ist. Nach iterativer Dimensionierung wurde in dieser Arbeit ein Dampfmassenstrom von $0,6 \text{ kg}_{\text{Dampf}}\text{s}^{-1}$ festgelegt. Damit können ausreichend kurze Desorptionszyklen gefahren werden (mehr dazu unten), während die maximal einzutragende Heizleistung 60kW pro Modul beträgt, was gut zu beherrschen ist. Aus den Ergebnissen der Desorption ergibt sich ein Volumenstrom an feuchtem CO₂, mit 23% Wasseranteil durch Kondensation bei 20°C , von maximal $1'000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ bei $0,1\text{bar}$, welcher von der Vakuumpumpe auf 1bar komprimiert und so aus dem System geschleust werden muss. Für die initiale Evakuierung wird angenommen, dass neben dem Luftvolumen im Adsorber-

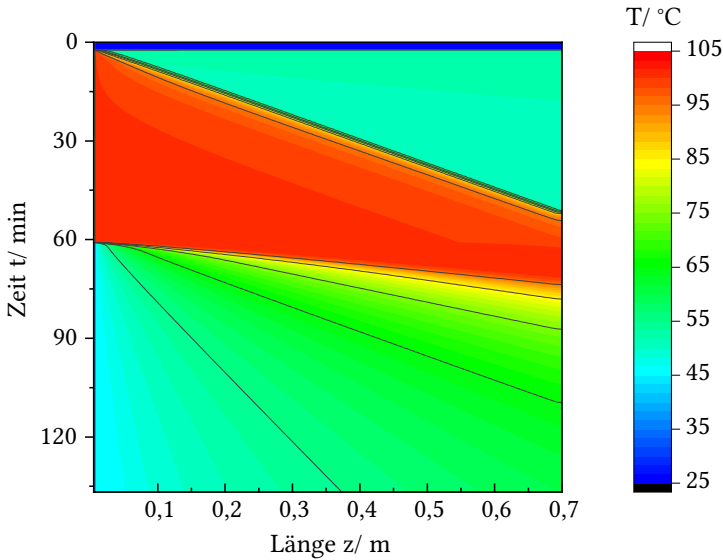


Abbildung 5.21.: Temperatur im Adsorber während der Desorption mit Nanocellulose Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20^\circ\text{C}$)

bett selbst noch einmal die selbe Menge an Totvolumen abgepumpt werden muss, bis 0,1bar erreicht sind und die Dampfeinspeisung gestartet werden kann. Prinzipiell entsteht im Modell ein scharfer Peak im zu evakuierenden Strom zu Beginn der Desorption. Dieser würde im realen System allerdings durch die zahlreichen Totvolumina im Dampfsystem und Trägheitseffekte deutlich gedämpft, weswegen die Annahme der mittleren Ansaugleistung als Auslegungsgrundlage gerechtfertigt ist.

Damit startet also der Heizschritt der Desorption. (Details zur Dampfprozessführung in Kapitel 5.2.8). Sowohl Drucksenkung als auch Temperaturerhöhung führen zur Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts zu niedrigeren Werten. Dadurch desorbiert CO_2 und verlässt den Absorber mit dem Dampfstrom. Für den prinzipiellen Ablauf werden die Durchläufe hier mit im Gleichgewicht beladenen Adsorbent für die oben genannten Luftbedingungen gestartet. In Abbildung 5.22 ist die CO_2 -Konzentration während der Desorption gezeigt. CO_2 akkumuliert dabei im hinteren Teil des Adsorbers

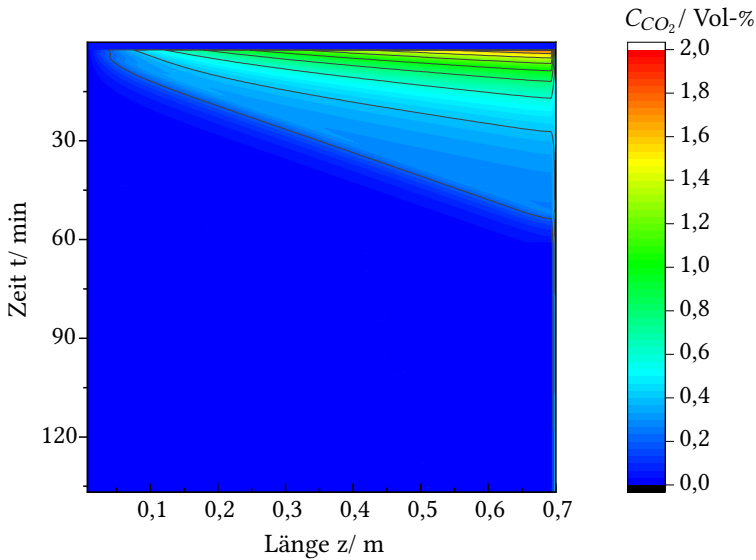


Abbildung 5.22.: CO_2 Konzentration im Adsorber während der Desorption mit Nanocellulose Adsorbens.

mit Konzentrationen bis zu 1,8 Volumenprozent. Die Desorption ist dabei deutlich schneller als die Adsorption. Mit dem in dieser Arbeit gewählten Abschlusskriterium für die Regeneration, nämlich einer Austrittskonzentration von unter $0,0015 \frac{\text{mol}_{\text{CO}_2}}{\text{m}^3}$ endet die Desorption nach $t_{\text{Des}} = 136 \text{ min}$. Die Angabe in ppm ist hierbei weniger hilfreich, da die Temperatur und damit die Gasdichte im Gegensatz zur Adsorption schwanken. Der Temperaturverlauf in Abbildung 5.21 zeigt, dass ein großer Teil der zugeführten Wärme durch die schlagartige Kondensation von Wasserdampf bei der Adsorption entsteht und so der Adsorber direkt auf ungefähr 50°C aufgeheizt wird. Im Anschluss läuft eine Temperaturfront durch das Bett, bis dieses vollständig durchgeheizt ist und ca. 100°C erreicht hat. Dadurch kommt es auch zu zwei Konzentrationsfronten. Das Abschlusskriterium oben wurde so gewählt, dass beide Fronten abgewartet werden und danach die Desorption zeitnah beendet wird. Nach abgeschlossener Heizphase sorgt kühler Sattedampf mit 45°C für eine rasche

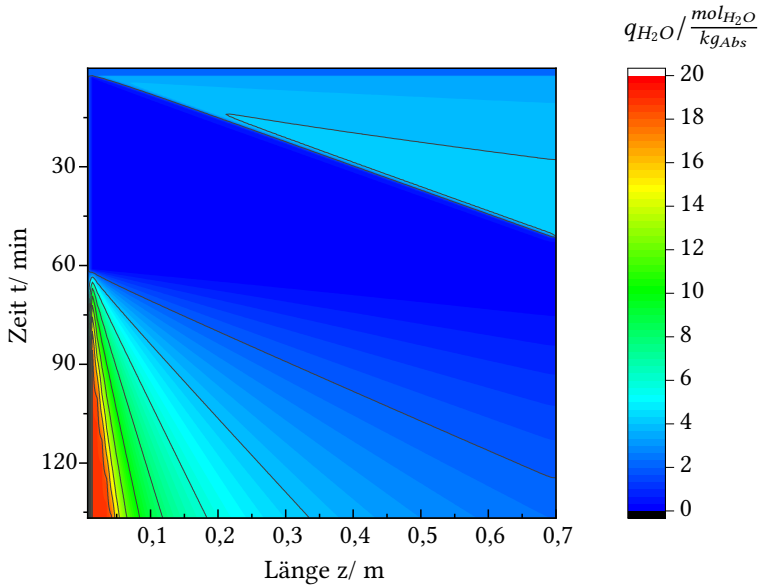


Abbildung 5.23.: Wasser Beladung im Adsorber während der Desorption mit Nanocellulose Adsorbens.

Kühlung, bis kein Teil des Moduls mehr über 60°C warm ist. So soll Oxidation vermieden werden, wenn wieder Luft eingeleitet wird und der Zyklus von neuem startet. Die Kühlung dauert je nach Prozessführung ca. halb so lange wie der Heizschritt. Der Verlauf der Wasserbeladung während der Desorption ist komplexer (siehe Abbildung 5.23). Wie bereits erwähnt, springt die Beladung nach oben, sobald reiner Dampf eingeführt wird. Mit zunehmender Erwärmung sinkt diese wieder, da das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zur Desorption wandert. Im Kühlschritt werden die besonders kalten Regionen wieder vermehrt mit Wasser beladen. Allerdings wird hier nicht das Gleichgewicht im gesamten Bett erreicht, da der Adsorber zuvor bereits ausreichend abgekühlt wird.

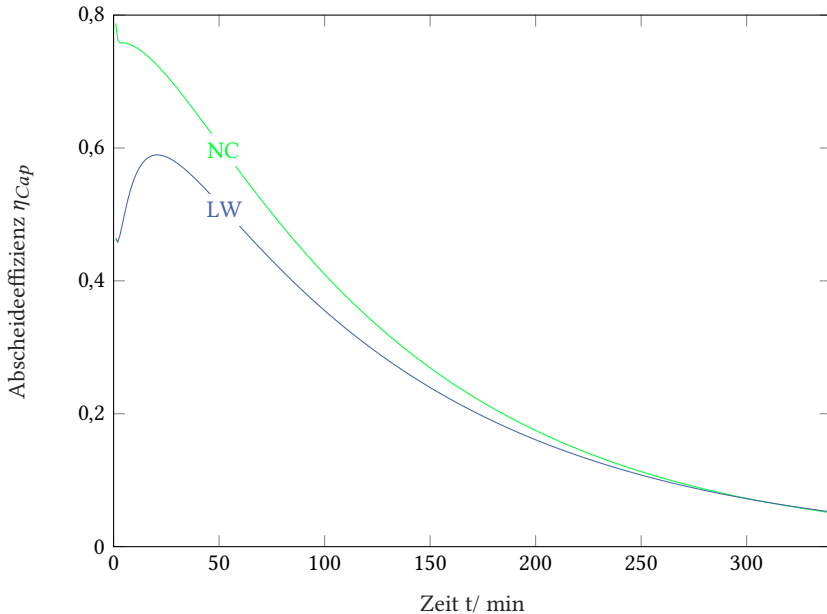


Abbildung 5.24.: Vergleich der beiden Versionen des Adsorber-Moduls mit Lewatit und Nanocellulose Adsorbens in den jeweiligen Konstruktionen.

5.3.2. Vergleich der Adsorbentien

Wie in Kapitel 5.2.1.1 beschrieben, werden in dieser Arbeit zwei Konstruktionen mit unterschiedlichen Sorbentien untersucht. Diese werden nun hinsichtlich ihrer Abscheideeffizienz verglichen. In Abbildung 5.24 sind für den Nennvolumenstrom die jeweiligen Effizienzen von NC und LW über die Zeit aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass η_{Cap} für Lewatit im Gegensatz zur Nanocellulose ein Maximum durchläuft. Dies ist damit zu erklären, dass die CO_2 Gleichgewichtsbeladung aus der Isotherme mathematisch direkt von der vorherrschenden Wasserbeladung abhängt und nicht wie bei der Isotherme für NC von der Wasserkonzentration in der Luft. Die Wasserkonzentration ist über den Verlauf der Adsorption relativ konstant, während die Wasserbeladung erst allmählich zunimmt. Mit $\eta_{Cap,krit} = 35\%$ ergibt sich für LW eine mittlere Abscheideeffizienz von 49% im Vergleich zu 57% bei

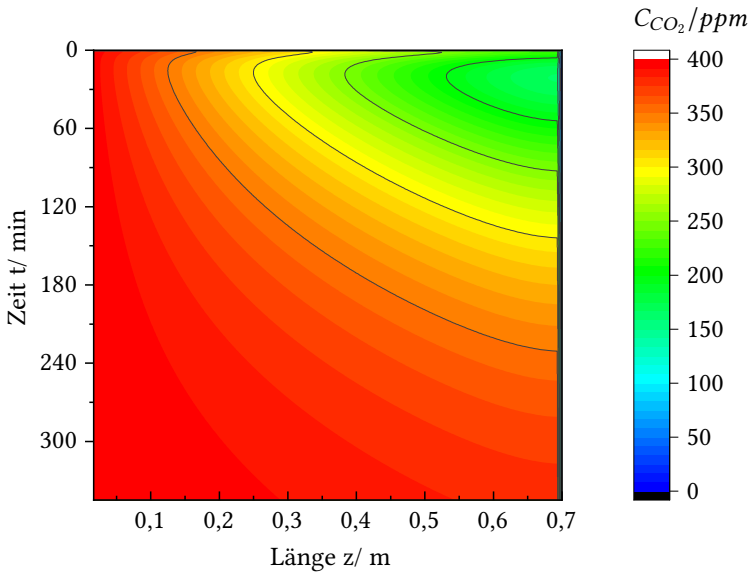


Abbildung 5.25.: CO₂ Konzentration im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens. ($\varphi = 40\%$; $T = 20^\circ\text{C}$)

NC. Für $\eta_{Cap,krit} = 5\%$ sinkt die mittlere Effizienz auf 25% quasi identisch zu NC. Interessant ist zudem, dass die Adsorption der flachen Konstruktion für $\eta_{Cap,krit} = 35\%$ mit 102min schneller abläuft als bei NC mit 120min. Die prinzipiellen Vorgänge, wie die Durchwärmung bei Regeneration, sind analog zum NC-Adsorbens. Sämtliche Konzentrations-, Beladungs- und Temperaturprofile sind im Anhang gezeigt (Abbildungen A.4 bis A.15.).

5.3.3. Ergebnisse der Systemsimulation

Nachdem im bisherigen Kapitel die DAC an sich charakterisiert wurde, werden im Folgenden nun die Ergebnisse der Systemsimulation diskutiert. Basis aller Betrachtungen ist dabei, wie bereits beschrieben, der Messeturm in Frankfurt mit einem Nennvolumenstrom von $1'000'000\text{m}^3\text{h}^{-1}$ Luft. Für diesen werden 45 Module parallelgeschaltet, damit die entsprechende Leistung

verarbeitet werden kann. Mögliche Vorteile einer gestaffelten Betriebsweise werden in Kapitel 5.3.4.3 besprochen. In diesem Abschnitt werden vor jeder Betrachtung kurz die Randbedingungen des jeweiligen Szenarios zusammengefasst. Diese bestehen aus dem Gebäudetyp, dem Kriterium zum Umschalten der Betriebsmodi ($\eta_{Cap,krit}/c_{CO_2,krit}$), dem Zustand der Luft und der Betriebsweise der Lüftung. Zudem werden die Größen benannt, welche in der jeweiligen Betrachtung variiert werden sollen. Wenn nicht explizit anders angegeben, sind sämtliche Betrachtungen mit dem Nanocellulose-Adsorbens durchgeführt worden. Die meisten Ergebnisse beschränken sich in diesem Kapitel auf die abgeschiedene Masse an CO_2 , sowie den spezifischen thermischen Energiebedarf. Beide Größen sind die entscheidenden Treiber der Kosten bei DAC-Anlagen und bedürfen daher einer besonderen Beachtung. Die detaillierten Werte werden in späteren Diskussionen ausgewählt betrachtet und sind in ihrer Gesamtheit im Anhang in den Tabellen A.2 bis A.4 zusammengefasst.

5.3.3.1. Variation der Betriebsparameter bei unregelmäßiger Lüftung

Als erster Parameter soll die kritische Abscheideeffizienz $\eta_{Cap,krit}$ bzw. $c_{CO_2,krit}$ und der Einfluss auf den Captureprozess untersucht werden. Die Studie wurde für die Gebäudetypen LH, BÜ und GB¹ durchgeführt bei zwei verschiedenen Werten für $\eta_{Cap,krit}$ von 5 bzw. 35% und $c_{CO_2,krit}$ von 260 bzw. 380ppm bei unregelmäßiger Lüftung, $\varphi = 40\%$ und Abluft-DAC (d.h. $T = 20^\circ C = const.$). Die Ergebnisse für die Variation von $c_{CO_2,krit}$ sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Abscheidekapazität steigt, wenn die kritische Austrittskonzentration von 5 auf 35% angehoben wird. Für die leere Lagerhalle ($\eta_{Cap,krit} = 5\%$) ohne CO_2 -Anreicherung steigt die gewonnene Masse in 48h von 7723 kg auf 9964 kg, ein Anstieg um 29%. Allerdings sinkt die thermische energetische Effizienz von 1866 auf 2180 kWh $t_{CO_2}^{-1}$; eine Steigerung des Energiebedarfs um 14%. Dies kann auf die Erwärmung der inerten Adsorbermasse zurückgeführt werden. Da nur ein Teil der Oberfläche des Adsorbens an der Reaktion teilnimmt, wird ein großer Teil der Energie für die Erwärmung dieses inerten Materials aufgewendet, welche danach verloren ist. Die reine Desorptionsenthalpie für den NC-Adsorbens ist 60kJ mol^{-1} oder 380 kWh $t_{CO_2}^{-1}$. Dementsprechend geht nur ein Bruchteil der

¹ LH: Lagerhalle, BÜ: Bürogebäude, GB: Großraumbüro

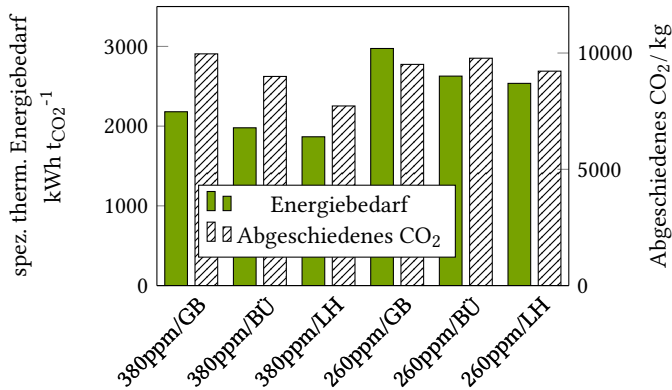


Abbildung 5.26.: Einfluss der kritischen CO_2 Austrittskonzentration $c_{CO_2,krit}$ auf den thermischen Energieverbrauch und die abgeschiedene CO_2 -Masse in 48h für unterschiedliche Gebäudetypen, $\varphi = 0,4$ und $T = 20C = const.$

zugeführten Energie in die Desorption, selbst in dieser idealen Betrachtung ohne Wärmeverluste.

Beim Vergleich der Gebäudetypen fällt ins Auge, dass mit Steigerung der Besetzung und damit der mittleren CO_2 Konzentration die abgeschiedene Masse steigt. Allerdings ist der Anstieg für $c_{CO_2,krit} = 260ppm$ sehr gering. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die frühe Desorption in Kombination mit der höheren CO_2 Eintrittskonzentration der Adsorber recht ungleich beladen ist und so die höhere Gleichgewichtsbeladung nicht genutzt werden kann. Höhere Beladungen werden durch die stärkeren Ungleichheiten im Adsorber ausgeglichen. Für $c_{CO_2,krit} = 380ppm$ ist der Effekt weniger stark ausgeprägt, da mit zunehmender Adsorptionszeit ein eher flaches Beladungsprofil erzeugt wird. Beim thermischen Energiebedarf allerdings zeigt sich für beide Fälle ein unerwünschter Trend. Der Energiebedarf steigt mit zunehmender CO_2 Konzentration. Ursache hierfür ist, dass je höher die CO_2 Eintrittskonzentration über 400ppm steigt, desto früher wird die Desorption eingeleitet, da $c_{CO_2,krit}$ schnell erreicht wird. Die damit verbundene kurze Zyklusdauer führt zu erhöhtem Energiebedarf, um inertes Material aufzuwärmen. Diese erste Untersuchung zeigt wie wichtig die korrekte Regelung einer DAC Anlage, gerade bei veränderlichen CO_2 -Konzentrationen ist.

Eine einfache Maßnahme zur Erhöhung der Steuerungsintelligenz ist die Installation eines zweiten CO_2 Sensors. Dadurch kann online η_{Cap} berechnet

werden und das verfrühte Umschalten zur Desorption vermieden werden. Die Ergebnisse des modifizierten Durchlaufs sind in Abbildung 5.27 aufgetragen. Nun ist der erwünschte und erwartete Verlauf zu erkennen. Mit zunehmender Besetzung des Gebäudes steigt die Abscheiderate, während die Energieeffizienz steigt. Allerdings zeigt sich auch, dass die hier betrachteten Steigerungen der CO_2 Konzentrationen mit unregelmäßiger Lüftung zu keiner signifikanten Verbesserung des Wärmebedarfs führen, dabei aber dennoch stets unter den Werten für das Ein-Sensorsystem liegen. Der Energiebedarf sinkt dabei maximal um 4%. Die zusätzliche CO_2 Erzeugung steigert die gewonnene Menge an CO_2 allerdings um bis zu 20%. Es wird deutlich, dass die Steuerung der DAC einen großen Einfluss auf die zu erwartende Performance hat und die jeweiligen Szenarien gut betrachtet werden müssen. Werden die Ergebnisse für die beiden Werte für $\eta_{\text{Cap,Krit}}$ verglichen, zeigt sich, dass kurze Zyklen deutlich energieintensiver sind. Bei $\eta_{\text{Cap,Krit}}=35\%$ wird ein mittlerer thermischer Energiebedarf von $2506 \text{ kWh t}_{\text{CO}_2}^{-1}$ beobachtet, während dieser Wert für $\eta_{\text{Cap,Krit}}=5\%$ auf $1845 \text{ kWh t}_{\text{CO}_2}^{-1}$ sinkt. Dies bedeutet, dass es höchstwahrscheinlich sinnvoll ist, mit relativ niedriger kritischer Abscheideeffizienz zu fahren, um den Adsorber möglichst energieeffizient zu nutzen. Dies ist natürlich auch von den Randbedingungen und Zielen abhängig. Bei hohen CO_2 -Preisen und günstiger Energie sind kurze Zyklen zu bevorzugen, bei hohen Energiepreisen dagegen lange Zyklen. Der Hebel zur Anpassung der Leistungscharakteristik hat sich in dieser Untersuchung als groß herausgestellt. Es ist an dieser Stelle noch anzumerken, dass im Falle der leeren Lagerhalle kein Unterschied zwischen den Varianten vorliegt, da hier die Eintrittskonzentration stets bei 400ppm liegt.

Reduzierung der Heizleistung bei der Desorption: Da die thermische Energieeffizienz entscheidend für die Performance einer DAC-Anlage ist, wird in der nächsten Untersuchung analysiert, ob eine Reduzierung der Heizleistung auf 10% der ursprünglichen und damit eine langsamere, schonendere Beheizung des Adsorbers Effizienzsteigerungen mit sich bringen kann. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Es zeigt sich, dass tatsächlich Effizienzgewinne entstehen, allerdings sind diese sehr gering. Gleichzeitig sinkt die Menge an gewonnenem CO_2 signifikant um etwa drei viertel, da die Desorption deutlich länger dauert als bei höherer Heizleistung. Dieser Trade-Off ist höchstwahrscheinlich ökonomisch nicht sinnvoll. Allerdings kann mit geringerer Heizleistung ein günstigeres Dampfsystem eingebaut und damit Geld eingespart werden. Zudem könnten Energiequellen mit reduzier-

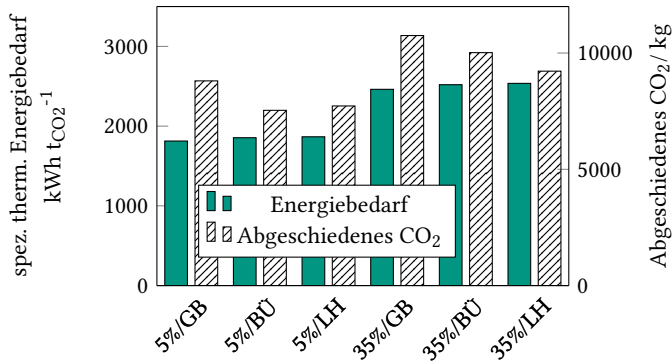


Abbildung 5.27.: Einfluss der kritischen Abscheideeffizienz auf thermischen Energieverbrauch und abgeschiedene CO₂-Masse in 48h für unterschiedliche Gebäudetypen und $\varphi = 0,4$ und $T = 20^\circ\text{C} = \text{const.}$

ter Leistung ausgenutzt werden. Werden Energieverluste an die Umgebung bedacht, können lange Regenerationszeiten hier auch die Verluste steigern, da die heißen Anlagenteile länger in Betrieb sind. Ob die Reduzierung der Heizleistung sinnvoll ist oder besser ein kleinerer Adsorber angebracht wäre, kann nur eine Einzelfallbetrachtung zeigen. Hier ist nur anzumerken, dass keine signifikanten Energieersparnisse zu erwarten sind. Den wirtschaftlichen Nutzen einer reduzierten Heizleistung wird die TEA in Kapitel 5.3.4.2 zeigen.

5.3.3.2. Variation der klimatischen Bedingungen

Neben den technischen Betriebsparametern können auch die Eigenschaften der Luft großen Einfluss auf die Leistung der DAC haben. Dazu soll im Folgenden der Einfluss von Eintrittstemperatur und -feuchte auf die Leistungsdaten betrachtet werden. Als erstes wird der Einfluss der relativen Feuchte φ auf die Performance untersucht, da die Adsorptionswärme des Wassers großen Einfluss auf die Regeneration hat. (vergleiche Kapitel 5.3.1) Abbildung 5.29 zeigt, wie sich der thermische Energiebedarf verhält, wenn die relative Feuchte zwischen 10 und 90% variiert wird. Zur Isolation des Effekts der Feuchte wird die Untersuchung mit dem Gebäudetyp LH ohne CO₂-Erzeugung und für eine konstante Temperatur von $T=20^\circ\text{C}$ durchgeführt. Hierbei ist ein deutlicher

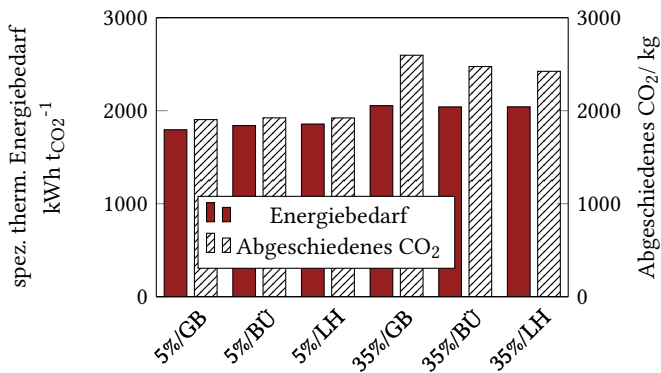


Abbildung 5.28.: Einfluss der kritischen Abscheideeffizienz auf thermischen Energieverbrauch und abgeschiedene CO₂-Masse in 48h für unterschiedliche Gebäudetypen und $\varphi = 0,4$ und $T = 20\text{C} = \text{const.}$ und eine reduzierte Heizleistung von 10% im Vergleich zum Standardfall.

Zusammenhang zwischen Feuchte und Energiebedarf zu erkennen. Zwischen den beiden Extremen von $\varphi=10$ und 90% steigt der thermische Energiebedarf um 44%. Entsprechend wäre es energetisch sinnvoll, möglichst trockene Luft in die DAC zu leiten. Eine separate Entfeuchtung ist allerdings nicht sinnvoll, da hier ebenfalls viel Energie für die Kühlung aufgewandt werden muss. Die Vermeidung von Feuchtigkeitsquellen könnte dagegen durchaus eine kostengünstige Maßnahme zum Energiesparen sein. In Gebäuden mit starkem Feuchtigkeitseintrag und relativ trockener Außenluft kann es also sinnvoller sein, die CO₂-Gewinne durch die Personen auszulassen, um Energie bei der Desorption einzusparen.

Die Abscheiderate wird ebenfalls auf verschiedene Weise durch φ beeinflusst. Einerseits führt ein hoher Wassergehalt in der Luft zu einer größeren Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens (vergleiche Abbildung 5.10), andererseits bewirkt der hohe Energieeintrag bei trockener Beladung durch die Wasseradsorption schnellere Desorptionszyklen und damit eine höhere Abscheiderate. Es ist erkennbar, dass die abgeschiedene CO₂-Masse ein leichtes Maximum um $\varphi=50\%$ durchläuft, wobei die Effekte deutlich weniger ausgeprägt sind als bei der Energieeffizienz.

Eine weitere Frage, die sich bei der Variation von φ unweigerlich stellt, ist die Co-Adsorption von Wasser. So könnte in der Theorie Wasser aus der Luft gewonnen werden, was gerade in trockenen Wüstengebieten immense Vorteile hätte. Dabei sind wiederum zwei gegenläufige Effekte zu beachten. Einerseits

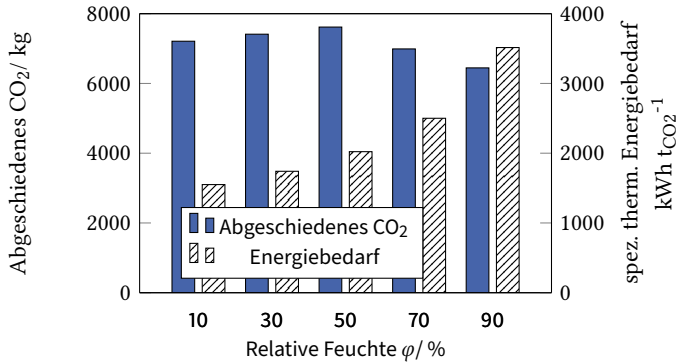


Abbildung 5.29.: Variation der relativen Feuchte der eingesaugten Luft und der damit korrelierende thermische Energiebedarf und die abgeschiedene Menge an CO_2 in 48h mit Gebäude LH und $T = 20\text{C} = \text{const.}$

wird Wasser aus der Luft im Modul gebunden und führt so dem System neues Wasser hinzu. Auf der anderen Seite adsorbiert Dampf bei der Regeneration, wodurch beim Umschalten Wasser zurück in die Luft gerät, vorausgesetzt es ist keine Rückgewinnung vorgesehen. Die Daten (vgl. Abbildung 5.30) zeigen, dass bis zu einer relativen Feuchte von ca. 70% Wasser gewonnen wird. Bei $\varphi = 90\%$ wird massenbezogen mehr Wasser gewonnen als CO_2 . Der Effekt kehrt sich allerdings bei trockener Luft um, wodurch bei $\varphi = 50\%$ und darunter Wasser verloren wird. Dies könnte verhindert werden, indem gerade in den ersten Minuten der neuen Adsorption Wasser zurückgewonnen wird, da hier der Großteil ausgeschieden wird, allerdings bedarf dies wiederum eines Mehreinsatzes an Energie.

Nach der Betrachtung des Einflusses der Feuchte werden nun die klimatischen Bedingungen untersucht. Dafür wird hier angenommen, dass die DAC in die Zuluft des Gebäudes implementiert wird. Damit ist diese klimatischen Bedingungen, wie z.B. dem Tagesgang der Temperatur, ausgesetzt. Der CO_2 -Gehalt in der Außenluft beträgt konstant 400ppm. $\eta_{\text{Cap,krit}}$ wird auf 5% festgelegt und Temperatur und Feuchte werden variiert. Letztere wird über den Tag als konstant angenommen. In Abbildung 5.31 sind die Ergebnisse dargestellt. Die fünf Szenarien sind wie folgt aufgebaut, bestehend aus der Basistemperatur des Tagesgangs als untere Grenze des 10K-Intervalls und der jeweiligen Feuchte:

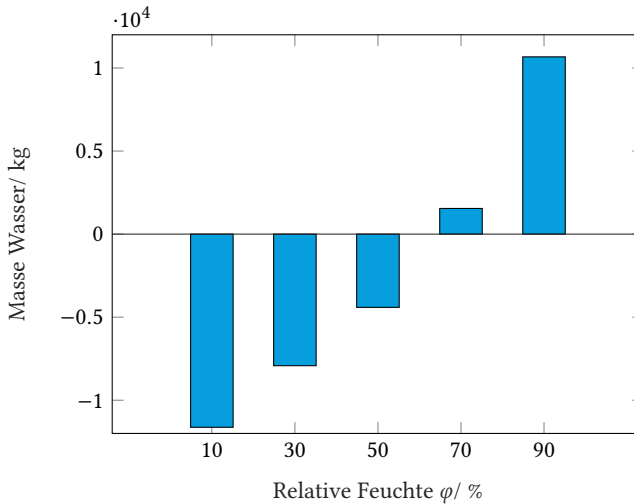


Abbildung 5.30.: Variation der relativen Feuchte der eingesaugten Luft und der damit korrelierenden Masse an beiläufig abgeschiedenem Wasser in 48h.

- Wüste; Warmes trockenes Klima: $T_{min} = 25C = f(t); \varphi = 80\%$
- Tropen; Feuchtwarmes Klima: $T_{min} = 25C = f(t); \varphi = 80\%$
- Gemäßigt; $T_{min} = 10C = f(t); \varphi = 40\%$
- Winter, feucht: $T_{min} = -5C = f(t); \varphi = 80\%$
- Winter trocken; Trocken und kalt: $T_{min} = -5C = f(t); \varphi = 10\%$

Auch hier schlägt sich die Feuchte direkt auf den Energieverbrauch nieder. Die trockenen Szenarien zeigen durchgehend eine bessere thermische Energieeffizienz, vergleichbar zu den Werten der Betrachtung oben. Interessant ist, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die abgeschiedene CO_2 Masse hat. Bei kälteren Bedingungen kann deutlich mehr CO_2 abgeschieden werden. Dies liegt an der Verschiebung der Gleichgewichtsbeladung nach oben für geringere Temperaturen. Indirekt wird so auch der spezifische Energiebedarf verbessert, da die selbe Energie auf mehr CO_2 aufgeteilt wird. Die zusätzliche Wärme, um den kälteren Adsorber aufzuwärmen, ist dabei nicht so relevant wie die Beladung. Der ideale Standort wäre demnach ein kalter und trockener Ort, wie beispielsweise in den arktischen Gefilden. Allerdings muss hier mit Frost gerechnet werden und die Anlage entsprechend ausgerüstet sein. Climeworks nutzt diese Erkenntnis mit den Anlagen auf Island. Inwiefern hier

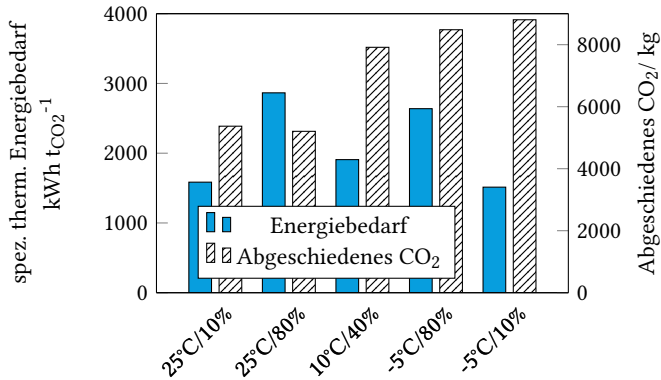


Abbildung 5.31.: Variation der relativen Feuchte und Temperatur, um den Einfluss von Wetterverhältnissen zu evaluieren. Szenarien sind charakterisiert durch die Mindesttemperatur des Tagesgangs und die relative Feuchte in %. Daten für 48h

andere Faktoren wie Geothermiepoteziale etc. eine Rolle spielen kann nicht gesagt werden, wobei für die Standortwahl dort auch die Möglichkeit der Mineralisierung des CO₂ im Untergrund durch den Partner Carbfix ausschlaggebend ist [34].

Für die Integration in Lüftungsanlagen folgen hieraus auch einige Designprinzipien. Da kalte Luft besser für die Adsorption ist, sollte die DAC immer hinter etwaige Klimaanlage, zumindest deren Kühlung eingebaut werden und vor etwaigen Heizungen, falls Sie im Zuluftstrang platziert wird. Bei feuchtem Klima sollte Sie ebenfalls hinter der Entfeuchtung, in trockenen Gebieten vor der Befeuchtung positioniert werden. Mit diesen Maßnahmen kann die Energie- und Kosteneffizienz maßgeblich gesteigert werden.

5.3.3.3. Dimensionierung des Energiespeichers

In der realen Umsetzung einer gebäudeintegrierten DAC ist die Energieversorgung von zentraler Bedeutung, da ohne diese kein CO₂ gewonnen werden kann. In diesem Abschnitt wird diese daher genauer analysiert. Im konkreten Beispiel für den DAC Demonstrator am IMVT, würde die DAC mit einer Solarthermie-Anlage mit einer Spitzenleistung von 35kWp versorgt

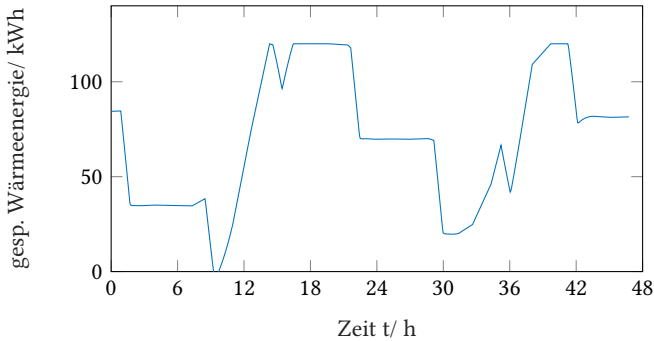


Abbildung 5.32.: Verlauf der gespeicherten Energiemenge im Wärmespeicher für ein Großraumbüro mit $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, Speicherkapazität von 120kWh und 38kWh minimaler Energiemenge für die Desorption.

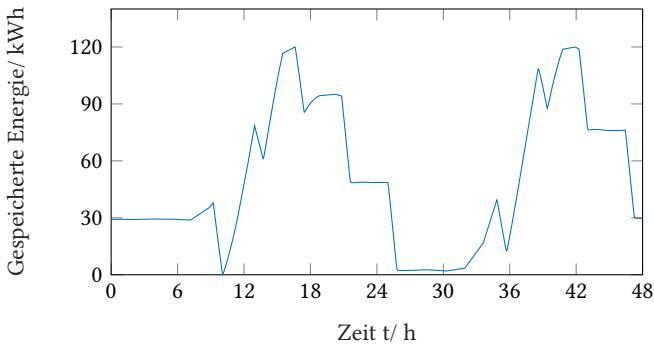


Abbildung 5.33.: Verlauf der gespeicherten Energiemenge im Wärmespeicher für ein Großraumbüro mit $\eta_{Cap,krit} = 35\%$, Speicherkapazität von 120kWh und 38kWh minimaler Energiemenge für die Desorption.

werden. Alternativ wäre hier auch eine PV-Anlage in Kombination mit Tauchsiedern denkbar. Im idealisierten Modell macht dies mathematisch keinen Unterschied, könnte aber je nach Situation die sinnvollere Umsetzung sein. Datengrundlage für das folgende Kapitel ist das Szenario eines Großraumbüros mit $\eta_{Cap,krit}=5$ bzw. 35% , $\varphi=40\%$ und $T=20^{\circ}\text{C}=\text{const.}$ Aus den Daten geht eine maximal benötigte Heizleistung von 60kW pro DAC-Modul hervor. Daher ist offensichtlich, dass ein Energie- bzw. Wärmespeicher zum Einsatz

kommen muss oder alternativ Energie aus dem Netz genutzt werden muss, da die Solarthermieleistung selbst bei Peak-Produktion nicht ausreicht. Die implementierte Logik in diesem Abschnitt ist, dass die Desorption nur gestartet werden kann, wenn genügend Energie im Speicher vorhanden ist, um diesen auch abschließen zu können. Eine teilweise Regeneration ist nicht vorgesehen. Für einen einfachen Zyklus in diesem Szenario werden so im Schnitt 38 kWh thermische Energie benötigt. In der Programmierung ist also ein Mindestfüllgrad von 38 kWh implementiert, ab dem die Regeneration freigegeben wird. Ist weniger Wärme gespeichert, bleibt die DAC im Adsorptionsbetrieb. Als Speicherkapazität wurde zunächst 120 kWh angenommen, was ca. 3 Regenerationen entspricht. In Abbildung 5.32 ist der Verlauf der gespeicherten Wärme für $\eta_{Cap,Krit}=5\%$ dargestellt. Es sind sowohl die kurzen, aber energieintensiven Regenerationen zu erkennen, als auch der grundsätzliche Tagesgang der Solarthermieleistung. Zudem läuft der Wärmespeicher in diesem Szenario nie oder nur sehr kurz leer, wodurch die Regelung nicht eingreifen muss, also keine Kapazitätsverluste durch den Energiespeicher zu verzeichnen sind. In der Realität müssten selbstverständlich Wärmeverluste berücksichtigt werden, allerdings ist hiermit zumindest für den Idealfall der Wärmespeicher mit seiner Energieversorgung ausreichend dimensioniert. Anders sieht dies aus, wenn die kritische Abscheideeffizienz auf 35% hochgesetzt wird. (vergleiche Abbildung 5.33) Durch den gestiegenen thermischen Energiebedarf leert sich der Speicher zu schnell. Es ist eine deutliche „Ruhepause“ in der Nacht zu erkennen, was die produzierte CO₂ Menge für das Großraumbüro um 23% senkt.

Da Wärmespeicher durchaus auch Kostentreiber sind, soll ein System mit kleinerem Speicher unter die Lupe genommen werden. Dazu wird die Kapazität auf den selben Wert wie die minimale gespeicherte Wärmemenge reduziert, nämlich 40 kWh. Dies bedeutet, dass die DAC fast den gesamten Speicher benötigt, um zu regenerieren und dieser erst wieder aufgefüllt werden muss, um den nächsten Zyklus zu starten. In Abbildung 5.34 ist der Verlauf des Wärmespeichers für dieses Szenario abgebildet. Zunächst fällt auf, dass der Tagesgang der Solarthermieleistung im Verlauf der gespeicherten Energie nicht mehr erkennbar ist. Die zugrundeliegende Mechanik ist dennoch zu erkennen, da nur zu den Tagesstunden ein regelmäßiger zyklischer Betrieb stattfindet. Hier kann die verfügbare Energie während der Adsorption aufgefüllt werden. Nachts wird keine Energie eingetragen, wodurch nach einer letzten Regeneration der Speicher auf einem nahezu konstanten Wert verharrt. Kleine

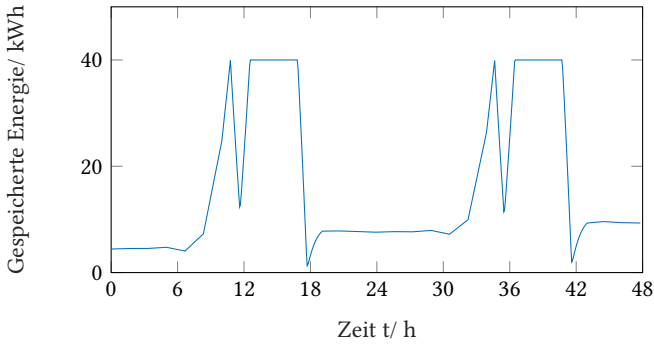


Abbildung 5.34.: Verlauf der gespeicherten Energiemenge im Wärmespeicher für ein Großraumbüro mit $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, Speicherkapazität von 40 kWh und 38 kWh minimaler Energiemenge für die Desorption.

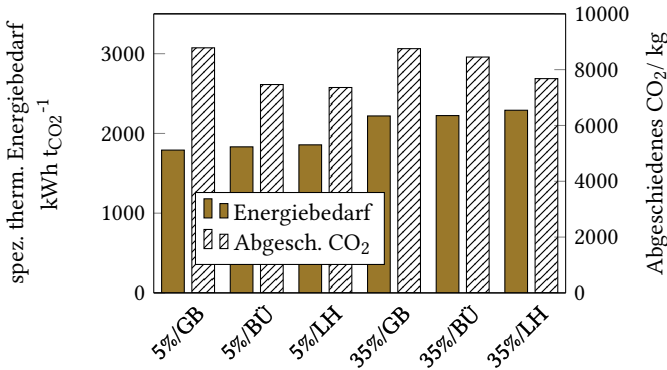


Abbildung 5.35.: Vergleich von Gebäudetypen und variablem $\eta_{Cap,krit}$ und der Einfluss auf Kapazität und thermische Energieeffizienz für einen großen Energiespeicher von 120kWh mit minimalem Speicherstand von 38kWh zur Desorption.

Schwankungen resultieren aus numerischen Fluktuationen des Polynoms für den Tagesgang, gleichen sich aber im Verlauf aus. Demnach ist es mehr oder minder dem Zufall überlassen, wie die Zykluszeiten mit dem Tagesgang interagieren und wann die letzte Desorption des Tages stattfindet. Dieses Timing bestimmt wie viel Energie über Nacht im Speicher verbleibt. In diesem Beispiel kann kaum Wärme vom (verworfenen) Vortag übernommen werden. Zwi-

schen den beiden betrachteten Tagen ist der Speicher allerdings relativ voll und auch zum Ende des betrachteten Zeitraums bleibt Restwärme übrig. Über lange Zeiträume wird sicherlich auch hier eine Periodizität entstehen, wenn nur ausreichend lange simuliert wird. Beide Szenarien, also der große und der kleine Wärmespeicher wurden dann für sämtliche Gebäudetypen und die beiden Abschaltkriterien $\eta_{Cap,krit}=5$ und 35% durchgerechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.35 und 5.36 zu sehen. Wie bereits analysiert, sind für den großen Energiespeicher und $\eta_{Cap,krit} = 5\%$ keine Kapazitätseinbußen zu verzeichnen und auch die Energieeffizienz bleibt identisch zum Szenario ohne Wärmespeicherlimitierung (vgl. Abbildung 5.27). Anders ist dies für den großen Speicher und $\eta_{Cap,krit} = 35\%$. Hier wird im Schnitt 14% weniger CO₂ geerntet. Eine noch geringere Kapazität zeigt das Szenario mit kleinem Wärmespeicher. Hier sind Einbußen zwischen 32 und 43% zu verzeichnen mit den größeren Einbußen für $\eta_{Cap,krit} = 35\%$. Es ist zudem zu erkennen, dass sich die CO₂-Mengen angleichen, da nun vor allem die zugeführte Energie limitiert und nicht die Zyklusdauer. Gleichzeitig werden die Szenarien mit $\eta_{Cap,krit} = 35\%$ energieeffizienter, da die erzwungen langen Zyklen in der Nacht zu einer vollen Beladung mit CO₂ führen. Bei $\eta_{Cap,krit} = 5\%$ ändert der Energiemangel nichts an der thermischen Energieeffizienz.

Ganz allgemein zeigt sich also, dass die Dimension des Energiespeicher große Auswirkung auf die Leistung der DAC-Anlage hat, wenn für die DAC keine Energie aus dem Stromnetz herangezogen werden soll. Zudem sollten bei einer Umsetzung sonnenarme Tage mit geringer Energieerzeugung berücksichtigt werden, welche entweder die CO₂-Mengen senken oder durch Netzenergie ausgeglichen werden könnten. Es kann sich somit lohnen einen großen Energiespeicher zu installieren, um langfristig von höherer Kapazität zu profitieren, sofern der benötigte Platz zur Verfügung steht.

5.3.3.4. Implementierung einer geregelten Lüftung

Die bisherigen Untersuchungen verwendeten eine unregelmäßige Lüftung, welche stets auf Nennleistung betrieben wird. Dadurch wird die DAC mit maximaler Luftmenge versorgt und diese so in den Fokus gestellt. Moderne Lüftungen können allerdings auch mit einer Regelung installiert werden, welche den CO₂-Level konstant hält. In Kapitel 5.2.6 wurden die Randbedingungen erläutert. Grundsätzlich werden hier zwei verschiedene CO₂-Konzentrationen als Setpoint SP der Lüftung betrachtet: 700 und 1000ppm. Der PID-Regler steuert die Lüftungsleistung entsprechend. Während der Desorption wird die Luft

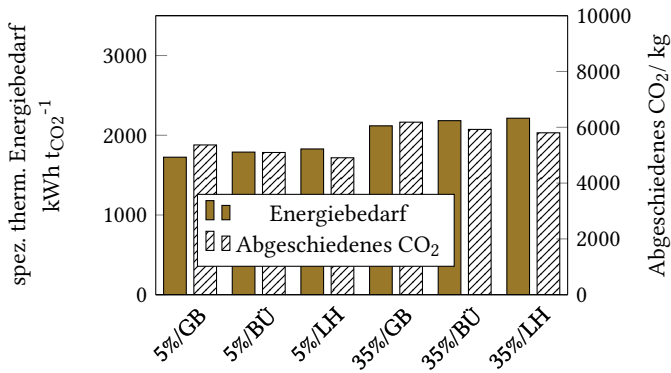


Abbildung 5.36.: Vergleich von Gebäudetypen und variablem $\eta_{Cap,krit}$ und der Einfluss auf Kapazität und thermische Energieeffizienz für einen kleinen Energiespeicher von 40kWh.

an der DAC vorbei direkt in die Umwelt entlassen. Die Ergebnisse für die Gebäude bei $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, $\varphi = 0,4$ und $T = 20\text{C} = \text{const.}$ sind in Abbildung 5.37 dargestellt und zeigen sowohl die vier geregelten Fälle (jeweils SP=700 und 1000ppm in BÜ und GB), als auch den Vergleich zur unregelmäßigen Lüftung. Für das Lagerhallenszenario ergibt eine geregelte Lüftung keinen Sinn, da hier kein CO₂ produziert wird und die Lüftung entsprechend immer ausgeschaltet wäre. Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass weitere Effizienzsteigerungen durch den höheren CO₂-Gehalt erreichbar sind. Da die Beladung im Adsorber ansteigt, kann mehr CO₂ je Regenerationszyklus gewonnen werden. Beim Setpoint von 700ppm wird dabei erwartungsgemäß mehr thermische Energie benötigt als bei 1000ppm, wobei sich die Differenzen im Bereich von rund 8% bewegen. Im Vergleich zur unregelmäßigen Lüftung können zwischen 7 und 18 % thermischer Energie eingespart werden. Zunächst unintuitiv ist, dass das Großraumbüro bei den geregelten Lüftungen mehr Energie verbraucht als das Büro, obwohl hier mehr CO₂ in der Luft vorhanden ist. Die Erklärung dafür kann im Verlauf der Beladung und CO₂-Konzentration im Adsorber erkannt werden, illustriert in den Abbildungen A.16 bis A.23. Es sind die deutlich häufigeren und kürzeren Zyklen des Großraumbüros zu erkennen, was allerdings noch nicht den Grund für die geringere thermische Effizienz liefert. Werden die CO₂-Konzentrationen im Detail verglichen (Abbildung A.17 und A.19) fällt der deutlich gleichmäßigere Verlauf über die Länge des Betts beim Großraumbüro auf. Weil mehr Menschen anwesend sind und CO₂ produzie-

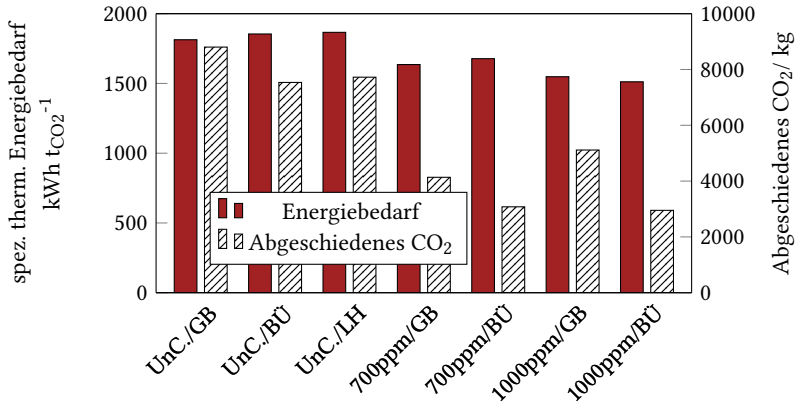


Abbildung 5.37.: Vergleich von thermischer Effizienz und abgeschiedenem CO₂ für $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$ und verschiedene Gebäudetypen für die unregelte Lüftung (UnG), sowie die PID-geregelte Lüftung mit Setpoints 700 und 1000ppm.

ren, muss die Lüftung mehr Luft umwälzen, um den CO₂-Level konstant zu halten. Die dadurch größere axiale Dispersion erklärt den gleichmäßigeren Konzentrationsverlauf. Dieser größere Luftstrom verringert dabei auch die Abscheideeffizienz. Dadurch wird $\eta_{Cap,krit}$ früher erreicht, während die Beladung noch niedriger ist. (vgl. Abbildung A.21 und A.23) Bei den geringeren CO₂-Erzeugungsraten des Bürogebäudes entsteht andererseits eine definierte Beladungs- und Konzentrationsfront. Dadurch ist η_{Cap} relativ hoch und die Regeneration wird erst bei höherer durchschnittlicher Beladung eingeleitet. Soll der Effekt kompensiert werden, müsste die Dimensionierung geändert werden, um die höheren Luftströme zu verarbeiten oder aber eine Online-messung der Beladung entwickelt werden. Dieser Effekt muss berücksichtigt werden, sowohl im Betrieb als auch in der Auslegung der gebäudeintegrierten DAC.

Deutlich stärker als die thermische Effizienz wird allerdings die CO₂ Abscheiderate beeinflusst. Durch den reduzierten Luftstrom, gerade Nachts, sinkt die Menge an gewonnenem CO₂ erheblich. Je nach Konfiguration sind Einbußen von 38 bis 56% zu erwarten im Vergleich zur unregelten Lüftung. Es wird im Endeffekt nur noch das von den Personen produzierte CO₂ abgeschieden. Ob diese Einbußen durch die erhöhte energetische Effizienz wirtschaftlich aufgefangen werden ist fraglich und Gegenstand der TEA.

5.3.3.5. Kreislaufbetrieb der DAC

Untersucht wird hier die Möglichkeit eines Kreislaufbetriebs mit derselben implementierten Lüftungsregelung wie im Kapitel 5.2.9. Im folgenden Ergebnisteil wird nun die Eignung und Performance eines solchen Systems bewertet. Für eine erfolgreiche Implementierung muss die CO_2 -Konzentration in der Innenluft niedrig gehalten werden. Dafür wird die Luft durch die DAC geleitet, wo CO_2 und potentiell auch Wasser adsorbieren und so dem Kreislauf entzogen werden. Während der Desorption wird keine Frischluft zugeführt und die Lüftung ist zu diesem Zeitpunkt ausgeschaltet. Dieser Betrieb wurde für die beiden Gebäude Büro und Großraumbüro, sowie für verschiedene Betriebsparameter der DAC durchgeführt. Alle Szenarien haben folgende gemeinsame Annahmen:

- Die Temperatur im Gebäude ist konstant 20°C
- Die AC-Einheit konditioniert die Luft aus der DAC auf $\varphi=40\%$ und $T=20^\circ\text{C}$, ändert aber nicht den CO_2 -Gehalt
- Während der Desorption ist die Lüftung inaktiv

Variiert wurde $c_{\text{CO}_2,\text{krit}}$, sowie der Setpoint der CO_2 -Konzentration in der Innenluft. Die Wahl der Konzentration als Kriterium statt der Abscheideeffizienz ist damit begründet, dass es für die Begrenzung der CO_2 -Konzentration im Gebäude entscheidend ist, mit welchem Gehalt die Zuluft ins Gebäude strömt. Wird eine Abscheideeffizienz bestimmt, kann sich CO_2 im Kreislauf anreichern.

Zunächst fällt auf, dass das Großraumbüro nicht im Kreislaufbetrieb funktioniert, da der CO_2 -Gehalt der Raumluft während der Desorptionspausen zu stark ansteigt. Für $c_{\text{CO}_2,\text{krit}} = 380\text{ppm}$ und $\text{SP}=700\text{ppm}$ ergeben sich maximal 2719ppm . Bei $c_{\text{CO}_2,\text{krit}} = 260\text{ppm}$ und $\text{SP}=700\text{ppm}$ ergeben sich 6270ppm max. Der letztere Wert ist höher, da die häufigeren und damit insgesamt zeitintensiveren Regenerationsvorgänge den Effekt der geringeren CO_2 Austrittskonzentration überwiegen. Für das Bürogebäude und $c_{\text{CO}_2,\text{krit}} = 380\text{ppm}$ sinkt die maximale CO_2 Konzentration auf 1491ppm . So kann dauerhaft zumindest eine mittlere Luftqualität garantiert werden (vgl. Tabelle 5.1). Eine Erhöhung des Setpoints führt wiederum zu maximalen CO_2 -Konzentrationen von bis zu 1912ppm und ist somit nicht geeignet.

Neben der CO_2 -Konzentration ist auch die relative Feuchte wichtig für die Raumluftqualität. Eine Überprüfung ergab, dass diese während der Regenerationspausen nicht über 50% ansteigt und damit wird dieses Szenario mit dem Bürogebäude, $c_{\text{CO}_2, \text{krit}} = 380 \text{ ppm}$ und $\text{SP} = 700 \text{ ppm}$ als Referenzszenario für diesen Abschnitt gewählt. Sämtliche Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Analyse des Referenzszenarios:

Zur Bewertung der Sinnhaftigkeit des Kreislaufbetriebs muss zunächst der Referenzfall charakterisiert werden. Dazu dient die normale Simulation des Bürogebäudes mit identischen Kennzahlen, allerdings ohne Kreislauffunktion und mit der DAC in der Abluft. Als Umschaltkriterium wird $\eta_{\text{Cap, krit}} = 5\%$ gewählt, da die Austrittskonzentration prinzipiell irrelevant für den Betrieb der Anlage ist. Zusätzlich wird hier eine Wärmerückgewinnung (WRG) betrachtet. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass das Bürogebäude ohne WRG im gewählten Szenario pro Tag $13'417 \text{ kWh}$ thermische Energie zum Heizen benötigt. Mit WRG reduziert sich dieser Wert drastisch auf $2'684 \text{ kWh}$ pro Tag. Bezogen auf das zu heizende Gebäudevolumen von $180'000 \text{ m}^3$ ergibt sich ein jährlicher spezifischer Verbrauch ohne WRG von $27,2 \text{ kWh a}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Pro Kopf und Tag werden so $3,35 \text{ kWh d}^{-1}$ an Heizleistung benötigt. Mit WRG reduzieren sich die Werte zu $5,44 \text{ kWh a}^{-1} \text{ m}^{-3}$ bzw. $0,67 \text{ kWh d}^{-1} \text{ p.P.}$ Damit führt in dieser Betrachtung allein der Einsatz einer WRG zu Energieeinsparungen von 80%.

Analyse der Kreislauf-DAC:

Durch die Implementierung der DAC fällt die Heizleistung des Referenzszenarios weg, da keine Außenluft angesaugt wird und sonstige Wärmeverluste nicht berücksichtigt werden. Dafür zeigen die Ergebnisse, dass die Luft aus der DAC direkt nach der Regeneration zu feucht ist und entfeuchtet werden muss. Diese Entfeuchtung wird nur aktiviert, wenn die Luft aus der DAC auch wirklich zu feucht ist und bleibt ansonsten deaktiviert. Die benötigte Kühlleistung, welche dazu insgesamt pro Tag notwendig ist, beträgt $3'099 \text{ kWh}$. Da das Szenario im Winter stattfindet, wird diese Kühlleistung als frei zur Verfügung stehend angenommen, analog zur von Climeworks untersuchten Kreislauf DAC [93]. Theoretisch könnte diese auch mittels Wärmepumpe ($\text{AZ} = 5$) abgeführt werden, was anstelle von $3'099 \text{ kWh}$ Kühlleistung dann $620 \text{ kWh}_{\text{el}}$ pro Tag bedeuten würde. Die entfeuchtete Luft muss allerdings in jedem Fall wieder aufgewärmt werden. Dazu werden pro Tag trotz WRG innerhalb der Luftkonditionierung $1'404 \text{ kWh}$ an Wärmeenergie benötigt.

Zusätzlich werden 2'330 kWh Wärme für die Regeneration benötigt, um 1,12t CO₂ zu gewinnen. (2075 Wh pro Tonne)

Analyse der Arbeit von Climeworks:

In der Studie von Kim et al. [94] sind nicht alle entscheidenden Werte direkt angegeben und müssen daher aus Angaben erschlossen werden. Dazu zählt der Energiebedarf zum Heizen der Frischluft im Referenzszenario. Kim et al. gehen hierbei von einem System ohne WRG aus, wodurch die Außenluft direkt geheizt wird. Aus den Diagrammen lässt sich eine mittlere Heizleistung von 9,16kW über einen täglichen Zeitraum von 12h ablesen. Dadurch ergibt sich ein Heizbedarf von ca. 110 kWh pro Tag. Im Winterszenario mit DAC wird angegeben, dass tagsüber, während Personen anwesend sind, keine Heizung benötigt wird und nur nachts die DAC mit 2kW über 12h regeneriert wird. Dadurch ergibt sich ein Bedarf von 24kWh täglich für die DAC. Mit der Angabe, dass ein Kilogramm CO₂ 2kWh thermischer Desorptionsenergie benötigt, folgt eine abgeschiedene CO₂ Menge von 12kg. Allerdings betrachtet auch Climeworks eine Entfeuchtung, hier vor der DAC. Luft wird aus dem Gebäude mit 25°C und $8g_{\text{Wasser}} \text{ kg}_{\text{Luft}}^{-1}$ Wasserbeladung gekühlt, anschließend durch die DAC geleitet und mit 15°C und $6g_{\text{Wasser}} \text{ kg}_{\text{Luft}}^{-1}$ wieder ins Gebäude geleitet. Da nicht klar ist, auf welche Temperatur die Luft gekühlt wird und welchen Anteil Kondensation und Adsorption in der DAC an der Entfeuchtung haben, kann kein exakter Kältebedarf ermittelt werden. Allerdings muss die Luft von 15°C wieder auf 25°C erwärmt werden. Mit dem angegebenen Luftstrom von $800\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ergibt sich daraus ein Heizbedarf von 2,7 kW über die 12 Tagesstunden. Insgesamt kann so ein Energiebedarf von 110 kWh für das normale System und 56 kWh für das System mit DAC berechnet werden. Das würde einer Einsparung von 51% entsprechen und entspricht somit der Aussage der Autoren 30-60% an Energie einsparen zu können. Daher werden diese Werte für die weitere Diskussion verwendet.

Diskussion und Vergleich der Szenarien:

Wird zunächst nur das Büroszenario betrachtet, fällt auf, dass bereits eine WRG ohne DAC den Energiebedarf stark senken kann, mit 2'684 kWh statt 13'417 kWh, also eine Ersparnis von ca. 80%. Um diese Werte auch mit Kim et al. [94] vergleichen zu können, die einen deutlich kleineren Raum betrachtet haben, werden alle Werte entweder auf das Raumvolumen oder die Personenanzahl normiert. Mit 800m^3 und 28 Personen ist der Raum bei Kim dichter gepackt als das Büro. Ohne WRG verbraucht das Büro 27,2 kWh pro Jahr und m^3 bzw. 3,35 kWh pro Tag und Person. Die WRG drückt diese Werte auf

5,44kWh pro Jahr und m^3 bzw. 0,67 kWh pro Person und Tag. Zum Vergleich entsteht beim von Climeworks betrachteten Fall ein Heizbedarf von 50,2 kWh pro Jahr und m^3 bzw. 3,93 kWh pro Person und Tag. Der pro Kopf Verbrauch ist damit sehr ähnlich, während der volumetrische Verbrauch bei Kim et al. höher ist [94]. Dennoch sind die Gebäude ähnlich genug um verglichen zu werden. Mit DAC sinkt der Verbrauch bei Kim auf 25,6 kWh p.P. und Jahr [94]. Der Verbrauch teilt sich dabei in etwa paritätisch auf DAC und Heizung auf. Für das Büro ergibt sich für das modellierte System ein Gesamtverbrauch von $8,65 \text{ kWh a}^{-1} \text{ m}^{-3}$, was zwar im Vergleich zu Kim et al. einen um 65% geringeren Wärmebedarf bedeutet als ohne DAC, allerdings immer noch fast doppelt so hoch wie mit WRG. In einem Nebenversuch wurde die Eignung der DAC zur Feuchtere regulierung geprüft, indem die Beheizung mit Inertgas durchgeführt wurde. Allerdings zeigt sich keine signifikante Verringerung des Entfeuchtungsbedarfs. Durch die Wasserproduktion der Personen sättigt sich der Adsorber schnell und Wasser akkumuliert sich im Kreislauf. Auch Kim et al. fanden in einer Folgestudie, dass die DAC durch diesen Umstand nur bedingt als Feuchtigkeitsregulierung eingesetzt werden kann und daher eine separate Entfeuchtung notwendig ist. [95]

Die abgeschiedene CO_2 -Menge pro Person ist im Climeworks-Fall etwas höher mit 0,43 kg pro Person und Tag, während das Büro ca. 0,28 kg liefert. Somit arbeitet die WRG im Vergleich zur DAC zumindest energieneutral in dem Sinne, dass die benötigte Heizenergie identisch ist. Nur die zusätzliche Energie zur Regeneration ist aufzuwenden. Ob der Vergleich zum System ohne WRG fair ist, bleibt fraglich, da diese Bauweise allgemein recht ineffizient ist. Abschließend sei also festzuhalten, dass eine DAC als alternative Lüftungsversion durchaus Potential hat, da das zusätzlich gewonnene CO_2 als Kohlenstoffquelle zur Verfügung steht (DACCU) oder aus dem Kohlenstoffkreislauf entfernt werden kann (DACCS). Dies eröffnet zusätzliche finanzielle Möglichkeiten für die Betreiber in einem zukünftigen Kohlenstoffmarkt. Die exakte Eignung und Dimensionierung muss allerdings im Einzelfall geprüft werden.

5.3.3.6. Vergleich der Performance des Lewatit Adsorbens

Neben dem Adsorbens basierend auf aminfunktionalisierter Nanocellulose wurde auch Lewatit VP OC 1065 implementiert. (vgl. Kapitel 5.2.1.1) Die Ergebnisse für Testszenarien mit $\eta_{\text{Cap,krit}} = 5\%, \varphi = 40\%, T = 20\text{C} = \text{const.}$ im Vergleich zur Nanocellulose sind in Abbildung 5.39 dargestellt. Es ist zu

Tabelle 5.6: Energieverbräuche der Szenarien einer DAC im Kreislaufbetrieb mit Vergleich zum Paper von Kim et al.[94]

Heizleistung tagsüber aus Temperaturdifferenz im Gebäude berechnet

*Zeit und Leistung aus Daten des Papers gemittelt

**Rückgerechnet aus Daten des Papers

***Wenn aktiv

Szenario						
Kennzahl	Kim	Kim DAC	Büro	Büro WRG	Büro DAC	
Volumen in m ³	800	800	180'000	180'000	180'000	
Personen	28	28	4'000	4'000	4'000	
Heizbedarf						
kW _{mittel} ****	9,16*	2,68**	1'529	306	125	
kWh d ⁻¹	109,92	32,16	13'417	2'684	1'404	
kWh m ⁻³ a ⁻¹	50,151	14,67	27,21	5,44	2,85	
kWh d ⁻¹ p.P.	3,93	1,15	3,35	0,67	0,35	
DAC Reg.						
kW _{mittel}	0	2	0	0	1'868	
kWh d ⁻¹	0	24	0	0	2'862	
kWh m ⁻³ a ⁻¹	0	10,95	0	0	5,8	
kWh d ⁻¹ p.P.	0	0,86	0	0	0,72	
Masse CO ₂ in kg d ⁻¹ p.P	0	0,43	0	0	0,28	
Masse CO ₂ in kg d ⁻¹	0	12***	0	0	1'123	
Gesamt						
kWh d ⁻¹	109,92	56,16	13'417	2'684	4'266	
kWh a ⁻¹ m ⁻³	50,15	25,62	27,21	5,44	8,65	

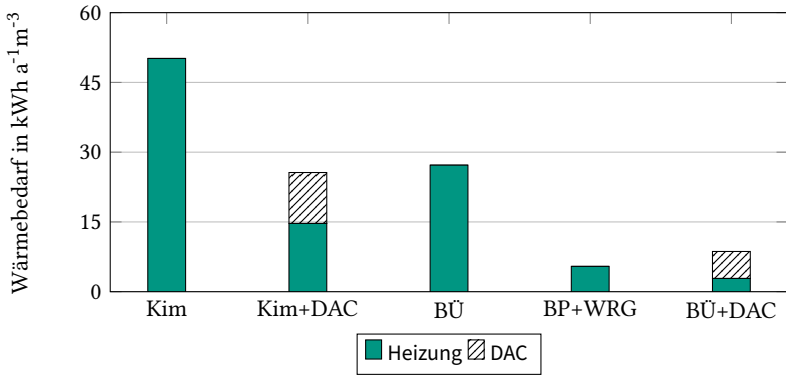


Abbildung 5.38.: Vergleich des Wärmebedarfs der Szenarien mit DAC im Kreislaufbetrieb ohne Frischluftansaugung mit klassischen Gebäudeheizungen mit und ohne WRG. Dabei werden Ergebnisse von Kim et al. [94] mit den durchgeführten Simulationen verglichen.

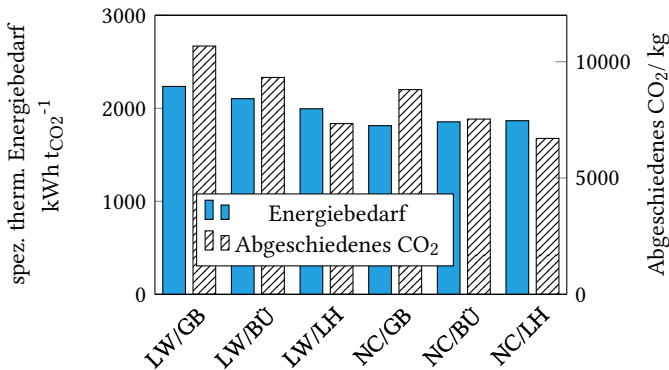


Abbildung 5.39.: Vergleich der beiden Adsorbentien LW und NC für Szenarien mit $\eta_{Cap,krit} = 5\%$, $\varphi = 40\%$, $T = 20\text{C} = \text{const.}$ und die drei Gebäudetypen.

erkennen, dass die Ergebnisse der beiden durchaus unterschiedlichen Materialien vergleichbar sind. Im Aspekt der abgeschiedenen CO₂ Menge zeigt sich, dass LW 9-24% höhere Werte erzielt, während der spezifische thermische Energiebedarf 6-19% höher liegt. Grund hierfür ist sicherlich einerseits die etwas höhere Adsorptionsenthalpie bei LW und andererseits die veränderte Geometrie. Wie aus Abbildung 5.24 hervorgeht, ist die Abschneideeffizienz

von LW zwar im Mittel über den Zyklus vergleichbar, allerdings gerade bei längeren Zyklen lange unter NC. Dadurch kommt CO_2 schneller an den Ausgang und löst die Desorption aus. Dadurch ist die CO_2 -Beladung im Schnitt etwas geringer und die Zyklusführung für LW ist damit zwischen den langen und kurzen Zyklen des NC Sorbens einzuordnen. Die Verläufe der CO_2 -Konzentration und Beladung des Adsorbers sind im Vergleich sehr ähnlich und es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede im Prozess (vgl. Abbildungen 5.25 und A.8 bis A.15). Daher ist die entscheidende Erkenntnis dieses Abschnittes, dass die Ergebnisse und Learnings der bisherigen Studien auch auf Lewatit übertragbar sind, allerdings die Adsorbergeometrie zwingend auf die Eigenschaften des verwendeten Sorbens angepasst werden muss.

5.3.4. Implementierung eines Dampfkreislaufs

Sämtliche bisherigen Untersuchungen wurden für den idealisierten Dampfkreislauf aus Kapitel 5.2.8 durchgeführt, um die inneren Prozesse der Anlage zu verstehen. (vgl. Abbildung 5.14). Nun sollen die beiden realistischeren Dampfkreisläufe mit Wärmepumpe und Brüdenkompression betrachtet werden. Dazu wird das Bürogebäude als Standardszenario genutzt. Zusätzlich wurden allerdings auch die weiteren Gebäudetypen betrachtet, diese sollen hier aber nicht im Fokus stehen. Die Lüftung für dieses Kapitel ist unreguliert und läuft konstant bei Nennleistung, die DAC erhält Luft mit konstant 20°C , $\varphi = 40\%$ aus dem Gebäude und schaltet bei $\eta_{\text{Cap,krit}} = 5\%$ bzw. 35% um. Sämtliche Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

System mit Wärmepumpe:

Als erstes wird die Variante mit Wärmepumpe analysiert. Durch den großen Dampfstrom, welcher im System im Kreis geführt wird, um eine ausreichend schnelle Desorption zu gewährleisten, muss relativ viel Wärme bei der Verdampfung und Kondensation bewegt werden. Wird diese über eine Wärmepumpe im Temperaturniveau angehoben, werden große Mengen elektrischer Energie benötigt. Je nach Szenario fallen so rund $16'000\text{--}24'000\text{ kWh}$ pro Tonne CO_2 an. Das ist eine ganze Größenordnung über den Verbräuchen, welche im idealen Szenario bestimmt wurden und liegt auch deutlich über den Schätzungen der DAC-Firmen. Zur Überhitzung des Dampfes muss dann noch zusätzlich thermische Energie aufgebracht werden. Durch die relativ geringe Austrittstemperatur des Dampfes aus der DAC, kann wenig Wärme für die Überhitzung genutzt werden, wodurch zwischen $1'976$ und $2'467\text{ kWh}$

$t_{\text{CO}_2}^{-1}$ an thermischer Energie auf einem Niveau von mindestens 100°C , mit treibendem Temperaturgradienten eher 105°C , notwendig sind. Offensichtlich ist das Szenario mit Wärmepumpe so nicht wirtschaftlich realisierbar. Einerseits durch den enormen Energiebedarf, andererseits durch die hohen Kosten von Hochtemperaturwärmepumpen. Jedoch können die gewonnenen Zahlenwerte als Basis einer weiteren Betrachtung herangezogen werden. Angenommen am Standort der Anlage ist Abwärme mit 50°C verfügbar, also 5K über der Siedetemperatur von 45°C bei 0,1bar absolut. Diese könnte dann zum Verdampfen des Wassers vor dem Überhitzer genutzt werden. So wäre nur der Wärmebedarf zum Überhitzen selbst notwendig. Diese Variante könnte durch das sehr geringe Temperaturniveau eine Vielzahl von Quellen nutzbar machen. Da andere Anwendungen oft höhere Temperaturen benötigen, um beispielsweise Wasser bei Normaldruck zu verdampfen, wäre diese Abwärmenutzung weitgehend konkurrenzlos, gerade im dezentralen Szenario. Es könnten nahezu alle industriellen Abwärmeströme genutzt werden [132] und auch Quellen wie Niedertemperatur-Geothermie wären durchaus plausibel [15]. Der Wärmebedarf zum Überhitzen könnte dann aus regenerativem Strom gedeckt werden. Die Zahlen sind dabei nahe an aktuellen Schätzungen zum DAC-Wärmebedarf und entsprechend konkurrenzfähig.

System mit Brüdenkompression:

Die Version mit Brüdenkompression liefert deutlich andere Zahlen. Der zusätzliche Strombedarf, um den Brüdenkompressor zu versorgen, beläuft sich, ohne einen Wirkungsgrad zu berücksichtigen, auf $1'562$ bis $2'153 \text{ kWh } t_{\text{CO}_2}^{-1}$. Mit einem Wirkungsgrad von $\eta_{\text{Komp}} = 0.8$ lägen die Werte zwischen $1'950$ - $2'690 \text{ kWh } t_{\text{CO}_2}^{-1}$. Zum Überhitzen wäre dann noch ein thermischer Aufwand von nur 800 - $1'200 \text{ kWh } t_{\text{CO}_2}^{-1} \text{ kWh pro Tonne CO}_2$ nötig. Die Kühlung wird ohne Kälteaggregat gegen die Umgebung bewerkstelligt. Damit sinkt sogar der Bedarf an Wärme im Vergleich zu den ideal berechneten Fällen. Grund dafür ist die Energie, welche während der Kompression als Wärme eingetragen wird, wodurch sich die DAC-Austrittstemperatur anhebt. Durch diese Temperaturerhöhung, auf 84 - 138°C für das Büro mit $\eta_{\text{Cap,Krit}} = 5\%$, kann diese Wärme zum Überhitzen genutzt werden und so der zusätzliche Energiebedarf an dieser Stelle gesenkt werden. Durch die Wärmeintegration ist weder Kondensationswärme abzuführen, noch Verdampfungswärme bereitzustellen. Diese Vorteile erfordern allerdings den bereits erwähnten signifikant größeren elektrischen Energiebedarf. Dennoch sind die Gesamtenergieverbräuche akzeptabel und liegen mit Werten zwischen $2'150$ und $3'110 \text{ kWh } t_{\text{CO}_2}^{-1}$ auch im erwartbaren Rahmen für den Energieverbrauch einer DAC-Anlage. Ein Nachteil der Variante ist, dass vor allem elektrische Energie eingesetzt werden

Tabelle 5.7.: Energieverbräuche der verschiedenen Varianten der Systemsimulation mit realistischen Dampfbereitstellungsprozessen.

Geb.	$\eta_{Cap,Krit}$	Brüdenverd.		Wärmepumpe		Ideal	
		Therm.	Elek.	Therm.	Elek.	Therm.	Elek.
-	%	$kWh_{CO_2}^{-1}$					
LH	5	836,2	1'561,6	1'976,1	16'340,2	1'866,2	245,7
BÜ	5	1'002,6	1'827,9	2'367,5	19'528,4	1'854,4	251,8
GB	5	864,4	1'571,1	2'035,6	16'782,7	1'813,1	216,9
LH	35	1'182,5	2'153,4	2'928,1	24'372,4	2'536,3	165,1
BÜ	35	1'175,3	2'093,8	2'889,8	23'866,1	2'519,5	156,4
GB	35	1'000,0	1'803,9	2'466,5	22'314,1	2'461,7	145,6

muss. Nur für die Überhitzung, also ca. ein Drittel des Energiebedarfs, kann in diesem Fall Abwärme genutzt werden. Diese muss dann aber auf einem Temperaturniveau über 105°C liegen. Das System eignet sich also vor allem dann, wenn wenig, relativ heiße Abwärme zur Verfügung steht. Bei großen Mengen an Niedertemperaturabwärme würde sich das System mit separater Verdampfung und Überhitzung aus dem Teil oben besser eignen.

5.3.4.1. Vergleich prototypischer Gebäude

In diesem Kapitel werden die CO₂-Potentiale verschiedener Gebäude unter die Lupe genommen. Dabei sollen die bereits etablierten Typen, Lagerhalle, Bürogebäude und Großraumbüro durch einen vierten Typ, die Betriebshalle (), ergänzt werden. Die Idee hinter diesem Typ ist es, die Lüftung des Gebäudes binär zu nutzen. Die Betriebshalle benötigt dabei nur tagsüber die Lüftung, Nachts steht sie. Tagsüber muss das CO₂ der Mitarbeitenden, Abgase, Schmutz und andere Aerosole aus dem Gebäude entfernt werden. Nachts steht die Lüftungsanlage still. Ein Ansatz ist, nachts mit der bestehenden Lüftung die DAC zu betreiben. Dadurch könnte die vorhandene Kapazität für eine Druckerhöhung für die DAC genutzt werden, während die Anlage tagsüber keine Reserve hat. Durch diesen Umstand, könnte ein Umbau der Anlage eingespart werden und die Investmentkosten für Lüfter und Verrohrung an der DAC würden entfallen. Durch den schichtweisen Betrieb würde natürlich die Kapazität sinken, was hier analysiert werden soll. Die Gebäude erhalten folgende Betriebsmuster:

LH: Durchgehender Betrieb an 7 Tagen pro Woche

BÜ: Betrieb mit Personen werktags an 5 Tagen pro Woche; optionaler Betrieb am Wochenende ohne Personen

GB: Betrieb mit Personen werktags an 5 Tagen pro Woche; optionaler Betrieb am Wochenende ohne Personen

BH: Durchgehender Betrieb an 7 Tagen pro Woche

Die Lagerhalle hat stets denselben Lüftungsbedarf, da immer die entsprechenden Produkte eingelagert sind, die diesen vorgeben. Daher wird hier von Dauerbetrieb 7 Tage die Woche ausgegangen. Ähnlich verhält sich dies für die Betriebshalle, mit dem Unterschied, dass hier die DAC nur Nachts betrieben wird. Für die beiden Bürogebäude wird angenommen, dass nur unter der Woche Personen anwesend sind und Lüftungsbedarf besteht. Für die Szenarien mit unregelmäßiger Lüftung, also Fokus auf maximalem Luftstrom durch die DAC, wird angenommen, dass die Lüftung auch am Wochenende betrieben wird, allerdings ohne erhöhten CO₂ Gehalt. Für die Szenarien mit geregelter Lüftung, also Fokus auf Erhaltung der Luftqualität, wird angenommen, dass die Lüftung am Wochenende steht bzw. durch das Ausbleiben der CO₂-Erzeugung von alleine abschaltet. Zudem wird für alle Fälle eine Totzeit zur Wartung eingeplant. Angenommen werden 8'000 Betriebsstunden im Jahr. Interessant sind dabei die CO₂-Entnahmepotentiale, welche in Tabelle 5.8 aufgelistet sind. Es ist direkt zu erkennen, dass Szenarien mit unregelmäßiger Lüftung deutlich mehr CO₂ abscheiden können als solche mit geregelter Lüftung. Das Büroszenario mit geregelter Lüftung erntet zwar mehr CO₂ als durch die Personen entsteht (Differenz von LH zu BÜ), kommt aber dennoch auf nur knapp über ein Drittel im Vergleich zur Lagerhalle. Durch die vielen anwesenden Personen im Großraumbüro können 4,2t CO₂ zusätzlich gewonnen werden. Dies ist zwar nur eine Steigerung um 14%, kann in einem kostengetriebenen Technologiefeld aber einen entscheidenden Unterschied machen. Der reine Nachtbetrieb der DAC halbiert die Abscheideleistung ungefähr, was auch zu erwarten war. Für das Szenario BÜ mit unregelmäßiger Lüftung, das auch in der ursprünglichen Veröffentlichung (Dittmeyer et al. [46]) diskutiert wurde, fällt auf, dass die Werte deutlich geringer ausfallen. In dieser Arbeit sind mittlere Abscheideeffizienzen um 20-25% zu verzeichnen. Hauptgrund dafür sind die Pausen für die Desorption. Zwar wurde bereits festgestellt, dass der Schritt der Beheizung etwa doppelt so schnell ist, wie die Adsorption, allerdings zeigt sich in den Daten für das Büro bei $\eta_{Cap,Krit} = 35\%$, dass nur 44% der Zeit bei der Adsorption genutzt wird, während 24% zum Beheizen und 31% zum Kühlen verbraucht wird. Für

Tabelle 5.8.: CO₂-Entnahmepotentiale unterschiedlicher Gebäude und Szenarien. Alle Zahlen für $T = 20^\circ\text{C} = \text{const.}$, $\varphi = 40\%$ und $\eta_{\text{Cap,krit}} = 5\%$.

Szenario	CO ₂ -Potential in t _{CO₂} a ⁻¹			
	$\eta_{\text{Cap,Krit}} = 5\%$		$\eta_{\text{Cap,Krit}} = 35\%$	
	Modul	Geb.	Modul	Geb.
LH mit unG. Lüftung	26,4	1'200	33,8	1'536
BÜ mit unG. Lüftung	27,3	1'241	35,9	1'632
GB mit unG. Lüftung	30,6	1'391	37,8	1'718
BH mit unG. Lüftung	13,2	600	19,5	886
BÜ mit ge. Lüftung (700ppm)	8,1	368,2	-	-

$\eta_{\text{Cap,Krit}} = 5\%$ ändern sich die Verhältnisse zu 66% Adsorption, 14% Heizen und 19% Kühlen. Allerdings ist hier die mittlere Abscheideeffizienz während der Adsorption geringer, was wiederum das Gesamtergebnis drückt. Es muss somit eine Balance getroffen werden, je nach Ziel welches mit der DAC verfolgt wird. Zudem lohnt es sich in Zukunft effizientere Kühlmechanismen zu entwickeln, sofern dadurch die Kosten nicht unverhältnismäßig steigen. Alternativ wären oxidationsresistentere Materialien von Interesse, um Zykluszeit einzusparen. Ein offensichtlicher Workaround wäre es, mehrere DAC-Module parallel zu installieren, sofern der Platz und das nötige Kapital zur Verfügung stehen. Damit könnten die jeweiligen Module alternierend regeneriert werden, während die anderen adsorbieren. Damit könnte auch die Auslastung der Regenerationsperipherie erhöht werden, wodurch Kosten gespart werden könnten. Ob dies im Einzelfall möglich ist, muss betrachtet werden. Eine einfache Schätzung des Sparpotentials ist in Kapitel 5.3.4.2 in der TEA beschrieben.

5.3.4.2. Techno-ökonomische Analyse

Die ultimativ entscheidende Frage, ob sich eine Technologie durchsetzt, ist eng mit der Wirtschaftlichkeit verknüpft. Zur Ermittlung der Kosten für die DAC im Kontext von Gebäude-Lüftungsanlagen wird hier nun eine TEA durchgeführt. Dabei wird in dieser Arbeit ausschließlich der DAC-Teil ohne die bestehende HVAC-Anlage betrachtet. Es wird angenommen, dass diese ohnehin vorhanden bzw. installiert werden muss und somit keine zusätzlichen Kosten dafür entstehen. Kosten für den Umbau gelten mit den Lang-Faktoren als betrachtet. Basis sind Daten zu Abscheidemenge und Energieverbrauch

(thermisch und elektrisch) der Simulationen. Für die Abschätzung der Investmentkosten wurden Angebote für die Einzelkomponenten eingeholt, welche in Tabelle 5.9 mit dem entsprechenden Lang-Faktor aufgeführt sind. Das Adsorbermaterial hat dabei einen Lang-Faktor von 1, da hier keine Zusatzkosten bei der Installation entstehen; die Kosten wurden für Lewatit von Sigma Aldrich angenommen, da die Kosten für das experimentelle Material von Climeworks nicht veröffentlicht sind. Boiler und Vakuumpumpe wurden in Kapitel 5.3.1 ausgelegt. Es wurde ein Angebot eines Boilers mit 66kW und eine entsprechend große Vakuumpumpe angefragt. Beide erhielten einen Lang-Faktor von 3,9, genau wie der zylindrische Vakuumbehälter mit einem Innendurchmesser von 3000mm und einer Länge von 700mm. Er wurde nach Merkblatt AD200 mit Klöpperböden ausgelegt und die benötigte Stahlmenge mit einem Stahlpreis von 600€ pro Tonne multipliziert [113]. Stoffwerte wurden für Stahlguss angenommen und ein Innendruck von 0,1bar mit 1bar Außendruck für die Berechnung. Kosten für die Fertigung, Klappen, etc. wurden mit dem hohen Lang-Faktor als abgegolten angenommen. Der Energiepreis wurde mit 5ct pro kWh angenommen, sowohl für Wärme als auch Strom, da die lüftungsintegrierten Anlagen hauptsächlich elektrisch betrieben werden. Die TEA hier bezieht sich auf ein Einzelmodul.

Für die projizierten Kosten in der Zukunft wurden ferner noch einige Annahmen getroffen. Zunächst wird die zukünftige Produktionsrate auf 30'000 Module geschätzt. Bei 30t_{CO2} pro Modul entspräche dies knapp 1Mt Abscheideleistung, eine typische full-scale Annahme der Forschung und von einschlägigen Firmen [60, 91, 150]. Ferner wurden Weiterentwicklungen beim Adsorbermaterial angenommen. Es ist anzunehmen, dass die Materialien immer leistungsfähiger werden, durch größere interne Oberflächen oder dichter gepackte Aminogruppen. Ein 30-prozentiger Anstieg der spezifischen Beladung wurde in dieser Arbeit angenommen, was entsprechend die Anlagenkapazität um 30% anhebt, während der Energieverbrauch konstant bleibt. Somit sinkt der spezifische Energieverbrauch. Basierend auf diesen Annahmen wurden elf Szenarien definiert, wobei für alle konstante Luftbedingungen von T=20°C und $\varphi = 40\%$ gelten:

- S1: LH mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ und UnG. Lüftung
- S2: BÜ mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ und UnG. Lüftung
- S3: GB mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ und UnG. Lüftung
- S4: LH mit $\eta_{Cap,Krit} = 35\%$ und UnG. Lüftung
- S5: BÜ mit $\eta_{Cap,Krit} = 35\%$ und UnG. Lüftung
- S6: GB mit $\eta_{Cap,Krit} = 35\%$ und UnG. Lüftung
- S7: BH mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ und UnG. Lüftung
- S8: BÜ mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$, UnG. Lüftung und kostenloser Abwärme über 100°C
- S9: BÜ mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ und Ge. Lüftung bei SP=700ppm
- S10: BÜ mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ und UnG. Lüftung und realem Dampfkreis mit Brüdenkompression
- S11: BÜ mit $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ und UnG. Lüftung und realem Dampfkreis und kostenfreier Wärme bei über 50°C

S1 bis S7 bedienen sich der Annahmen aus der direkten Berechnung des Adsorbers mit den Kapazitätsannahmen aus Kapitel 5.3.4.1. Für S7, also die Betriebshalle wurden einige Sonderannahmen getroffen: Da hier die DAC nicht eingebunden, sondern parallel zur Lüftung betrieben wird, wurden die Kosten für den Ventilator gestrichen, da dieser bereits vorhanden ist. Zusätzlich wurde der Lang-Faktor für den Druckbehälter halbiert, da durch die fehlende Verrohrung weniger Installationskosten entstehen und Komplexität eingespart wird. S8 entspricht S2, allerdings werden keine Kosten für die Wärme berechnet. S9 wiederum basiert auf den direkten Simulationsergebnissen für das entsprechende Szenario mit einem günstigeren Axiallüfter, da die geringeren Volumenströme auch einen niedrigeren Druckverlust verursachen. S10 beinhaltet die erhöhten Energieverbräuche des realen Dampfkreislaufs mit Brüdenverdichtung. Dazu wurden zusätzlich die Kosten für die Vakuumpumpe verdoppelt, um den zusätzlichen Kompressor zu berücksichtigen. S11 entspricht dem Szenario mit Dampfkreis und Wärmepumpe, allerdings wurde statt der Wärmepumpe ein kostenfreier Wärmestrom bei 50°C angenommen, wodurch die Verdampfung ohne teuren Energieaufwand erfolgen kann. Nur die Energie zum Überhitzen muss bezahlt werden. Die Ergebnisse für die projizierten Kosten sind in Abbildung 5.40 dargestellt und eine genaue Auflistung ist in Tabelle A.5 und A.6 gegeben.

Es fällt direkt auf, dass der Capex den größte Anteil an den Kosten verursacht. Da dieser in der hier genutzten Berechnungsmethodik auch die Höhe des Opex diktiert, ist der Einfluss umso größer. Die Energiekosten spielen zwar auch eine entscheidende Rolle, allerdings selbst bei den Szenarien mit

Dampfkreislauf keine allzu große. Der geringste LCOD kann bei ähnlichen Investmentkosten der Szenarien dann aber doch erzielt werden, wenn kostenfreie Abwärme zur Verfügung steht. Rund 280€ je Tonne sind als untere Grenze in Szenario S8 möglich. Die Dominanz des Capex bedeutet zudem, dass die Abscheidekapazität entscheidend ist, da sich bei hoher Ausbeute die Kosten auf größere CO₂-Mengen verteilen. Dies ist im Vergleich der Gebäudetypen zu erkennen (S1 vs. S3 und S4 vs. S6). Je mehr CO₂ aus der Luft abgeschieden werden kann, desto geringer ist der LCOD. Das Großraumbüro hat somit 5-10% geringere Kosten als die äquivalente Lagerhalle. Interessant ist dabei, dass eine hohe kritische Abscheideeffizienz den Preis weiter drückt, obwohl diese Variante eine deutlich schlechtere Energieeffizienz hat. In diesen Fällen steigt der Anteil der Energiekosten, während die anderen beiden Positionen schrumpfen. Die Betriebshalle in S7 hat zwar geringere Investitionskosten, die geringen Betriebsstunden lassen die Kosten allerdings steigen, aus den genannten Gründen. Ähnlich sieht es für die geregelte Lüftung aus. Die Nachtruhe der Lüftung und die damit einhergehenden Kapazitätseinbußen können durch die verbesserte Energieeffizienz nicht aufgewogen werden. Die Kosten dieses Szenarios liegen trotz günstigerem Lüfter deutlich über den anderen Werten. Überraschend zeigt sich, dass die beiden realen Dampfkreisläufe, trotz deutlich schlechterer Energieeffizienz immer noch unter 500€ pro Tonne erzielen können. Auch hier lohnen sich geringe Investmentkosten, was das Szenario mit freier Niedertemperaturwärme bevorzugt, welches 363€ je Tonne erreicht. Die Brüdenverdichtung kommt auf die erwähnten 453€, da hier die Investmentkosten wegen der Vakuumpumpe sehr hoch sind. Dennoch liegen sämtliche Werte in einer Größenordnung, welche auch in der Literatur genannt wird. Eine Analyse der veröffentlichten Kosten ist in Kapitel 2.3 zu lesen. Zusammengefasst bewegen sich die hier errechneten Kosten oberhalb optimistischer Schätzungen der DAC-Firmen und innerhalb und unterhalb der meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Da die hier generierten Kosten auf detaillierten Simulationen beruhen, geben sie einen guten Überblick über die zu erwartenden LCODs. Zudem wird deutlich, dass die Implementierung von DAC in Lüftungssysteme durch den zusätzlichen Gewinn an CO₂ die Kosten senken und somit zur Wirtschaftlichkeit beigetragen kann. Dabei ist es entscheidend, die Investmentkosten deutlich zu reduzieren. In Abbildung 5.41 ist die Kostenstruktur der Capex zu sehen. Den größten Teil mit ca. 32% nimmt dabei der Vakuumbehälter ein, gefolgt von der Vakuumpumpe mit 30%. An dritter Stelle steht der Adsorbens selbst mit 26%. Der Boiler nimmt ca. 10% der Kosten in Anspruch während der Ventilator mit gerade einmal 2% eher zu vernachlässigen ist, bezogen auf die

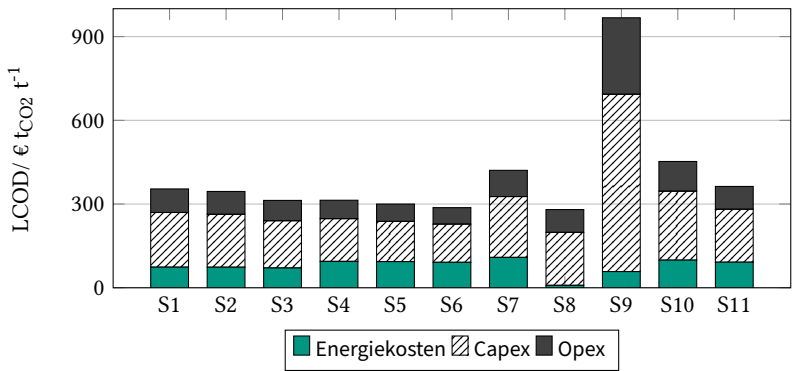


Abbildung 5.40.: Vergleich der LCOD der unterschiedlichen Szenarien.

Tabelle 5.9.: Auflistung der eingeholten Kosten für die verschiedenen Komponenten der DAC.

Komponente	Preis in €	Lang-Fkt.	Quelle/ Angebot
Vakuumbehälter	126'238	3,9	AD2000
Adsorbens	97'087	1	Kosten für Lewatit
Lüfter Radial (500Pa)	4'850	3,9	Angebot
Lüfter Axial (200Pa)	2'380	3,9	Angebot
Boiler	24'000	3,9	Angebot
Vakuumpumpe	75'000	3,9	Angebot

Investmentkosten. Es ist klar zu erkennen, dass vor allem die Vakuumbereitstellung einen großen Anteil an den Kosten trägt. Weitere Forschung zur Desorption bei höheren Drücken könnte hier eine Verbesserung verschaffen. Die restlichen Komponenten könnten vor allem durch Massenfertigung und Skaleneffekte weiter im Preis sinken. Die hier vollzogene recht optimistische Kostenschätzung zeigt allerdings bereits, auf welches Niveau man sich in Zukunft einstellen muss. Sollte der CO₂-Preis wie bereits heute in Kalifornien oder perspektivisch in Europa über den DAC-Kosten liegen, könnten endlich direkte Buisness-Cases geschaffen werden, um DAC flächendeckend einzusetzen.

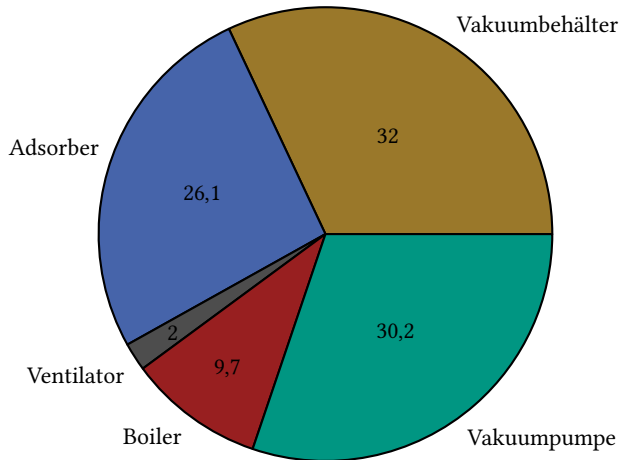


Abbildung 5.41.: Prozentuale Aufteilung des Capex der verschiedenen Szenarien außer S9 und S10.

5.3.4.3. Gestaffelte Betriebsweise

In den bisherigen Betrachtungen wurde die Gesamtkapazität der DAC-Anlage durch Parallelisieren gesteigert, ohne die Einheitsmodule separat zu regeln und beispielsweise gestaffelt zu betreiben. Auf den ersten Blick könnten so Kapazitätsgewinne erzielt werden, wenn der Luftstrom durch eine zweite Anlage geleitet wird, während die erste regeneriert. Im Szenario S5 des Büros mit $\eta_{Cap,Krit} = 35\%$ aus Kapitel 5.3.4.2, hat sich gezeigt, dass die Hälfte der Gesamtzeit zum Regenerieren benötigt wird. Somit könnten hier Synergien genutzt werden, indem Hardware, welche nur für einen der beiden Prozesse notwendig ist, geteilt wird. Durch die zeitlich paritätische Aufteilung könnten so Ventilator, Vakuumpumpe und Boiler parallel genutzt werden, wodurch rechnerisch deren Kosten halbiert werden. Wie in Kapitel 5.3.4.2 gezeigt, stellen diese Komponenten einen großen Teil der Capex dar. Mit den so halbierten Kosten, würde sich der projizierte LCOD auf 250€ statt 300€ pro Tonne CO_2 reduzieren, was langsam in die Nähe der optimistischen Schätzungen kommt. Mit der 70:30 Aufteilung der Zeiten bei $\eta_{Cap,Krit} = 5\%$ könnten sogar drei Anlagen mit einer Dampferzeugereinheit ausgestattet werden. Während immer zwei adsorbieren, desorbiert die Dritte. Der Ventilator würde entsprechend nur um ein Drittel günstiger, während die Regenerationskomponenten Boiler

und Vakuumpumpe um $\frac{2}{3}$ billiger würden. Mit diesem Ansatz wären rechnerisch sogar 271€ statt 345€ je Tonne CO_2 möglich. Eine weitere Senkung von $\eta_{\text{Cap,Krit}}$ ist nicht sinnvoll, da irgendwann die Kapazität so klein wird, dass andere Kosten überhand nehmen. Diese Betrachtung zeigt, dass Module für große Luftmengen zusammengeschaltet werden sollten. Die Komponenten müssten dann allerdings auch für höhere Volllaststunden ausgelegt werden müssen, was den Preisvorteil teilweise kompensieren könnte. Die gesamte Luft durch weniger Einheiten zu schicken, während diese in Regeneration sind ist im Lüftungskontext durch den hohen Druckverlust, welcher dann entstünde, nicht möglich, könnte allerdings für Standalone Anlagen eine Betrachtung wert sein.

5.3.4.4. Kurzzusammenfassung und Bewertung

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt wie eine lüftungsintegrierte DAC ausgelegt werden könnte und unter welchen Randbedingungen ein Betrieb möglich ist. Dabei wurde gezeigt, dass eine sinnvolle Dimensionierung unter Erreichen einer mittleren Abscheiderate von 50% und Limitierung des Druckverlusts unter 150Pa möglich ist. Eine komplette Abscheidung des CO_2 ist dabei nicht zu erwarten. Die Wahl des Umschaltzeitpunkts zur Desorption ist entscheidend für die mittlere Abscheideeffizienz. Erst bei einer Reduzierung des Nennluftstroms auf 40% kann eine vollständige Abscheidung erreicht werden. Bei der Desorption mit Dampf zeigt sich, dass die Kondensation des Dampfes eine entscheidende Rolle für das Erhitzen des Moduls hat. Entsprechend steigt der thermische Energiebedarf stark, wenn die Luft sehr feucht ist. Gleichzeitig zeigen die Daten, dass viel Zeit im Zyklus für das Kühlen verwendet werden muss, um Oxidation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Hier steckt ein substantielles Optimierungspotential. Auch die Temperatur der Luft hat Einfluss auf die Performance, aber nur auf die CO_2 -Abscheiderate. Diese steigt mit sinkender Temperatur, da das Gleichgewicht zu höheren Beladungen verschoben wird. Sowohl thermischer Energieverbrauch, als auch Abscheiderate können durch die Zykluslänge der Adsorption beeinflusst werden. Je kürzer die Zyklen, desto geringer die Energieeffizienz und umso höher die abgeschiedene CO_2 -Menge. Die Anreicherung der Luft mit CO_2 im Gebäude hat signifikanten Einfluss auf die abgeschiedene Menge an CO_2 , allerdings nur begrenzten auf den thermischen Energiebedarf, auch da der Hauptteil der Wärme in die Erhitzung des inerten Trägermaterials geht. Eine weitere Erhöhung der CO_2 -Konzentration durch Implementierung einer CO_2 -geregelter Lüftung zeigt

dann aber einen deutlichen Effekt auf den Energiebedarf. Allerdings ist der Rückgang der Abscheiderate stärker ausgeprägt. Die Kapazität des Wärmespeichers kann ebenfalls großen Einfluss auf die Performance nehmen. Wird dieser zu klein dimensioniert, arbeitet die DAC energielimitiert und kann ihre normalen Zykluszeiten nicht einhalten. Dadurch sinkt die CO_2 -Menge drastisch. Im Kreislaufbetrieb kann eine DAC-Anlage zur Luftqualitätserhaltung mit einem Gebäude mit Wärmerückgewinnung konkurrieren mit dem zusätzlichen Vorteil, dass auch CO_2 gewonnen wird. Im Vergleich zum Gebäude ohne WRG ist ein deutlicher Rückgang des Heizbedarfs zu erwarten. Zur Feuchteregulierung eignet sich DAC allerdings nur sehr bedingt. Die Modellierung eines Dampfkreislaufes zeigt, dass die idealen Werte nicht erreicht werden können und Verluste in Kauf genommen werden müssen. Es haben sich zwei realisierbare Optionen gezeigt: Eine Brüdenkompression kann durch Erhöhung der Siedetemperatur des austretenden Dampfes die Wärmeintegration der latenten Wärme ermöglichen. Eine zweite Option mit Trennung von Verdampfung und Überhitzung mit verfügbarer Abwärme auf Siedetemperatur (45°C) kann ebenso wirtschaftlich betrieben werden. Die TEA zeigt, dass diese realistischen Varianten CO_2 -Kosten unter 400€ je Tonne erreichen können. Die ideal berechneten Fälle zeigen weiter, dass Kosten unter 250€ in der Theorie möglich sind. Alle Fälle sind dabei Capex-getrieben, weswegen vor allem die Abscheiderate entscheidend ist. Eine aktive Regelung der Lüftung ist daher im Hinblick auf den CO_2 -Preis nicht sinnvoll.

6. Das L-Arginin-DAC-System

Teile der Abbildungen, Methoden und Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits in Heß et al. [73] veröffentlicht.

Wie bereits in Kapitel 2 genauer erläutert, gibt es eine gewisse Vielfalt, wenn es um DAC Technologien geht. Jede hat dabei Stärken und Schwächen und kann entsprechend in spezifischen Situationen eingesetzt werden. LT-DAC wurde als kommerziell ausgereifteste Option in der Simulation in Kapitel 5 detailliert untersucht. In diesem Kapitel soll entsprechend eine neuartige bis dato nicht untersuchte Option erforscht werden, welche als neuer Ansatz einen Platz unter den DAC Technologien finden kann. Aus Kapitel 2 geht hervor, dass DAC-Technologien grob in vier Untergruppen zusammengefasst werden können: Systeme mit flüssigem oder festem Sorbens und jeweils thermischer oder elektrischer Regeneration. Flüssige Adsorbentien haben den Vorteil, dass sie relativ einfach zu handhaben sind, vor allem durch ihre Pumpbarkeit. Dies eröffnet die Möglichkeit Sorbens in Tanks zwischenzulagern, Absorption und Desorption räumlich und bei Bedarf auch zeitlich zu trennen, sowie auf etablierte Industriekomponenten wie Gaswäscher oder Gas-Flüssig-Reaktoren zurückzugreifen. Allerdings ist der Hauptvertreter flüssigkeitsbasierter DAC-Systeme, HT-DAC, mit seinen extremen Regenerationsbedingungen bedingt geeignet regenerative Energiequellen zu nutzen. Dies ist einfacher, wenn direkt Strom, beispielsweise aus PV oder Windkraft, genutzt werden kann und zusätzlich ein transienter Betrieb, der den natürlichen Fluktuationen der erneuerbaren Energiegewinnung folgt, realisiert werden kann. Rein elektrische Systeme sind allerdings wenig verbreitet und stecken zumeist noch in den Kinderschuhen. Eine detaillierte Beschreibung elektrischer flüssigkeitsbasierter DAC-Technologien, welche bereits in der Literatur zu finden sind, wurde in Kapitel 2.2.2 gegeben.

Um die Vorteile flüssigkeitsbasierter und elektrischer Systeme zu kombinieren, soll in diesem Abschnitt eine neuartige DAC-Technologie basierend auf einer wässrigen Lösung von L-Arginin vorgestellt und ein Proof-of-Concept erarbeitet werden. Im Absorber sollen dabei innovative, additiv gefertigte Strukturen eingesetzt werden, um die Effizienz zu steigern. Grundlage dieses

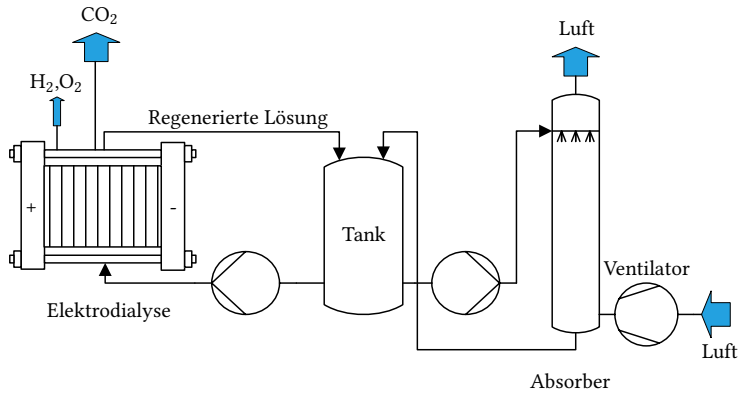


Abbildung 6.1.: Verfahrensfließbild mit den verschalteten Komponenten des L-Arginin-DAC-Systems.

Vorhabens ist die bereits erfolgreiche Implementierung eines ähnlichen Systems für die CO_2 -Abscheidung von Punktquellen im Projekt RoKka. Dabei wurde CO_2 aus den Faulgasen einer Kläranlage mittels eines Gaswäschers und entsprechend wässriger L-Argininlösung abgetrennt [183]. Die Desorption mittels Elektrodialyse, gefertigt von der Firma Deukum GmbH, ist dabei von Ulrich Dietz als Erfinder patentiert [45, 141].

6.1. Aufbau des Systems

Grundsätzlich besteht das System aus einem Absorber auf der einen Seite und der Elektrodialyse (ED) auf der anderen, illustriert in Abbildung 6.1. L-Argininlösung wird in einem gemeinsamen Puffertank vorgelegt. Von dort fördert eine Pumpe die Lösung zum Absorber. In diesem sorgt eine Vollkegeldüse für eine feine Zerstäubung. Die Tropfen treffen auf die jeweilige Packung und rieseln an dieser nach unten. Zeitgleich sorgt ein Ventilator für einen stetigen Luftstrom durch den Absorber. Dieser kann in dieser Arbeit sowohl als Gleich-, als auch in Gegenstromkonfiguration gestaltet werden. Im unteren Teil des Absorbers wird die Flüssigkeit vom Gasstrom getrennt.

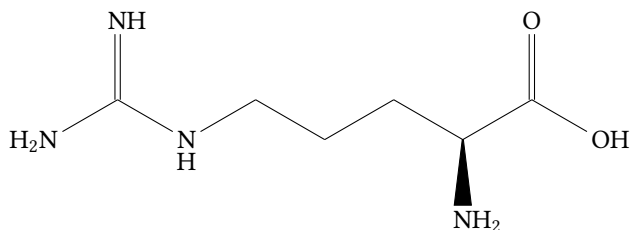


Abbildung 6.2.: Strukturformel von L-Arginin. [181]

Die Luft, welche im Absorber CO_2 verloren und in den meisten Fällen Wasser aufgenommen hat, verlässt den Absorber über einen Abgasstrang. Die mit CO_2 angereicherte Flüssigkeit wird gesammelt und zurück in den Puffertank geleitet, womit der Absorptionskreislauf geschlossen ist. Zeitgleich entnimmt eine separate Pumpe L-Argininlösung und schickt sie durch die Elektrodialyse. In dieser wird CO_2 vom L-Arginin getrennt und gasförmig in Reinform gewonnen. Die genaue Funktionsweise ist in Kapitel 6.3.3 erläutert. In der Laboranlage wird das CO_2 dann wieder in die Luft entlassen. In technischen Anwendungen würde hier die Konditionierung und Lagerung des CO_2 folgen. Die abgereicherte L-Argininlösung wird analog zur Absorption zurück in den Puffertank geführt und somit der Regenerationskreislauf geschlossen. Die Nebenprodukte Wasserstoff und Sauerstoff, welche im Betrieb der ED entstehen, werden abgesaugt und ebenfalls im Abzug entsorgt. Eine stoffliche Nutzung ist aus sicherheitstechnischen Gründen aktuell nicht möglich, allerdings durchaus interessant für zukünftige Arbeiten. Wenn Elektrodialyse und Absorber aufeinander abgestimmt sind, wäre ein Betrieb ohne Puffertank möglich. Da allerdings erst in dieser Arbeit entscheidende Randbedingungen erforscht werden sollen, ist dies aktuell nicht möglich. Zudem ermöglicht ein Tank den separaten und sukzessiven Betrieb von Absorption und Regeneration, was gerade im Forschungsbetrieb Vorteile bringt.

6.2. L-Arginin als Absorbens

Bisherige DAC Systeme mit flüssigem Absorbens setzten üblicherweise auf alkalische anorganische und wässrige Lösungen, wie KOH oder NaOH-Lösungen. Bei der Abtrennung von CO_2 aus konzentrierten (Ab-) Gasströmen

werden zudem Amine wie MEA oder TEA eingesetzt. Diese sind allerdings nicht geeignet für die geringen CO₂ Konzentrationen. Die große Flüchtigkeit würde hier zudem für große Verluste sorgen. Alle bisher genannten Chemikalien haben einige entscheidende Nachteile. Zum einen sind diese durchaus gesundheits- und umweltgefährdend und sollten nur von geschultem Personal gehandhabt werden. KOH bzw. NaOH-Lösungen sind stark alkalisch und entsprechend ätzend, flüssige Amine darüber hinaus gesundheitsschädlich. Daher soll in dieser Arbeit L-Arginin auf seine Eignung zur Anwendung in einer DAC Applikation untersucht werden, auch im Hinblick auf eine mögliche Installation in die Lüftung. Die bedingt essentielle und basisch reagierende Aminosäure L-Arginin ist dabei proteinogen, also Grundbaustein vieler Proteine und kommt insbesondere im Muskelgewebe, aber auch teilweise im Gehirn und Blut von Lebewesen vor. [106, 117] Sie wird aktuell insbesondere in der Tiermast eingesetzt, um das Muskelwachstum zu stimulieren. Ein breites Spektrum an Nutztieren kann dabei vom Einsatz profitieren, weswegen die Synthese und Verfügbarkeit weltweit stark verbreitet sind. [192]. L-Arginin wird zudem in der Lebensmittelindustrie als Geschmacksstoff aber auch in der Pharmaindustrie eingesetzt. [199] Als Nahrungsergänzungsmittel gibt es Hinweise darauf, dass L-Arginin das Muskelwachstum auch beim Menschen stimulieren kann. [161] Es gibt durchaus auch medizinische Anwendungszwecke der Aminosäure, welche allerdings noch nicht abschließend erforscht sind. [143] Somit kann L-Arginin ohne signifikantes Risiko von Umwelt- oder Gesundheitsschäden eingesetzt werden, was gerade im Gebäudekontext Komplexität der Sicherheitseinrichtungen und damit Kosten einspart. Hergestellt wird L-Arginin in aller Regel durch Fermentation und man kann somit auf eine Vielzahl biologischer Energiequellen zurückgreifen, welche aber meist verschiedene Zuckerarten sind. [199]

Unter den vielen verfügbaren Aminosäuren zeichnet sich L-Arginin aus, da es einerseits einen deutlich milderen Geruch hat, was ebenfalls im Gebäudekontext wichtig ist, und zudem als freie Base in großen Mengen und zu geringen Preisen zu erhalten ist. Viele Aminosäuren werden als Chlorsalz verkauft, da sich dadurch die Löslichkeit steigern lässt. Allerdings wären dann Chloridionen in der Elektrodialyse anwesend, welche durch ihre korrosiven Eigenschaften entweder direkt Schaden anrichten oder deutlich teurere, korrosionsbeständige Materialien nötig werden lassen. Zudem ist L-Arginin bereits im Kontext von Faulgasen getestet worden und hat sich hier bewährt. [183] Aus diesen Gründen fiel die Wahl in dieser Studie auf L-Arginin.

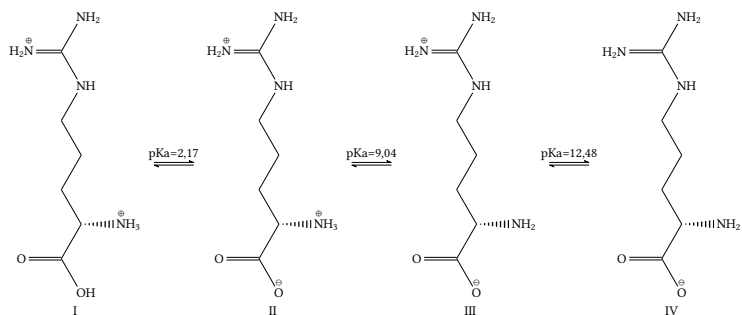


Abbildung 6.3.: Ionische Struktur von L-Arginin bei verschiedenen pH-Werten. [181]

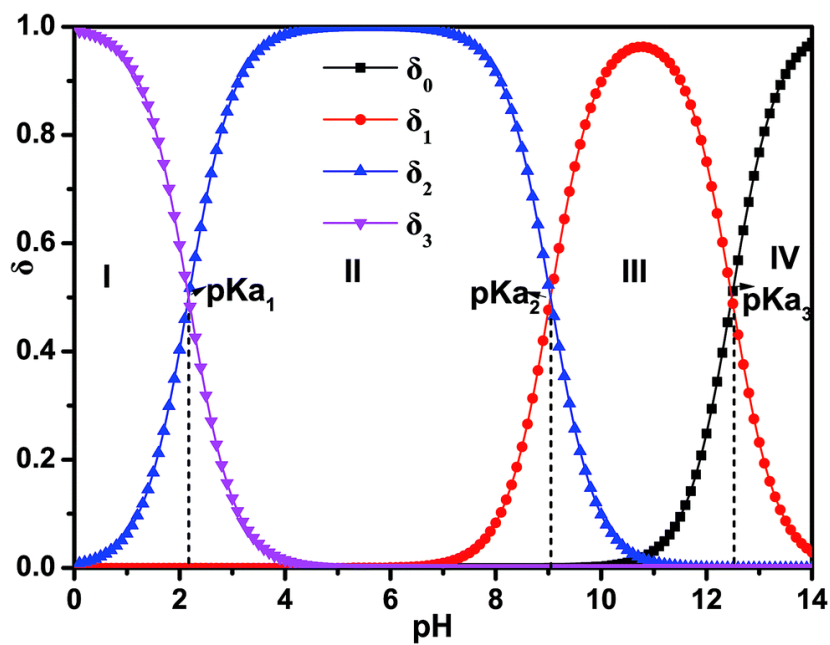


Abbildung 6.4.: Verteilung der Zustände bei Variation des pH-Werts. Übernommen aus [181] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

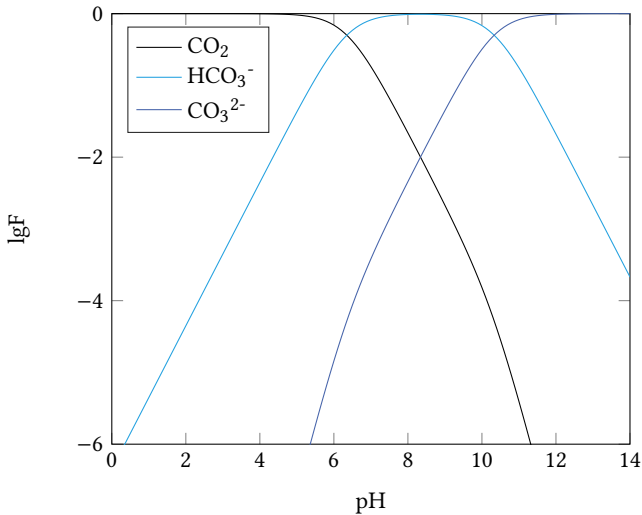


Abbildung 6.5.: Hägg-Diagramm für Kohlensäure. [116]

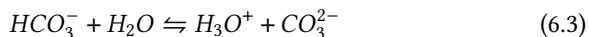
6.3. Das L-Arginin-CO₂-System

CO₂ und L-Arginin in wässriger Lösung:

L-Arginin in wässriger Lösung reagiert basisch, hat also einen pH-Wert unter 7 und einen Überschuss an OH⁻-Ionen. Generell sind flüssige Absorptionsmittel für CO₂ oft alkalisch, da hier das gelöste CO₂ stabilisiert wird. Löst sich CO₂ in Wasser, reagiert es, je nach vorliegenden Bedingungen weiter zur Kohlensäure:



Diese Kohlensäure kann dann bis zu zwei mal dissoziieren und jeweils ein Proton freigeben:



Welche Form des Carbonations vorherrscht, ist stark vom pH-Wert abhängig. Im sauren Milieu ist vor allem gelöstes CO₂ (bzw. H₂CO₃) vorhanden. Mit steigendem pH-Wert dissoziiert die Kohlensäure erst zum Hydrogencarbonat und schließlich zum Carbonat. Die jeweiligen Anteile können im Hägg-Diagramm

für Kohlensäure in Abbildung 6.5 abgelesen werden. Im alkalischen Milieu wird also die Deprotonierung vorangetrieben und das Gleichgewicht hin zu den Ionen getrieben.

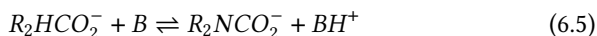
Gleichzeitig existieren auch vier verschiedene Ionenformen des L-Arginins, ebenfalls abhängig vom pH-Wert. Die Strukturformeln sind in Abbildung 6.2 zu sehen, die Verteilung ebenfalls in einem Hägg-Diagramm in Abbildung 6.5. L-Arginin bildet bei moderaten pH-Werten Zwitterionen aus, wobei die Säuregruppe deprotoniert und das Proton entweder an die Amin- oder die Guanidiniumgruppe angelagert wird. Letztere behält weiter in den alkalischen Bereich hinein ihren protonierten Status.

Reaktion von CO₂ und L-Arginin:

Wird nun CO₂ in eine wässrige L-Argininlösung geführt, kommt es zur Reaktion der beiden Komponenten miteinander und es entsteht zunächst ein positiv geladenes Carbamat-Ion, sowie ein Hydrogencarbonation 6.4. Während in der Literatur relative Einigkeit über die Produkte herrscht, ist der Reaktionsmechanismus bisher nicht endgültig geklärt. [112] Auf der einen Seite kann angenommen werden, dass die Reaktion einem ähnlichen Weg folgt wie die CO₂-Reaktion mit primären Aminen. Dies ist der Zwitterion-Mechanismus. Der von Caplow et al. vorgeschlagene Pfad über das namensgebende Zwitterion startet mit der Reaktion von CO₂ und Aminosäure: [27]



Anschließend erfolgt eine schnelle Deprotonierung hin zum Produkt [112]:



Ein zweiter möglicher Reaktionsweg ist der termolekulare Mechanismus. Dabei reagieren alle drei beteiligten Spezies (CO₂, Wasser und L-Arginin) in einem einzelnen und damit auch geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (vgl. Abbildung 6.6) [112]. Dieser Mechanismus wurde von Crooks und Donnellan [38] eingeführt, die in ihrer Übersichtsarbeit die Reaktion von CO₂ mit wässrigen Aminlösungen untersucht haben. Die Autoren fanden, dass der Zwitterionmechanismus für die untersuchten Amine nicht anwendbar ist, der termolekulare Ansatz dagegen gute Übereinstimmung liefert.

In der Literatur finden sich diverse Arbeiten, die sich der Frage widmen, welcher Mechanismus bei Aminosäuren vorherrscht. Kumar et al. [103] untersuchten die Kinetik von Aminosäuresalzen und Alkanolaminen in Rührreaktoren und fanden, dass sich beide Mechanismen eignen, um die Kinetik

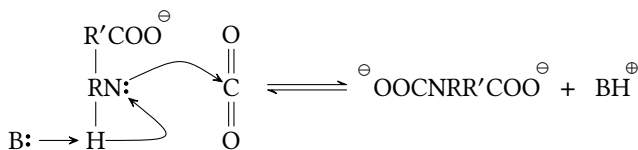


Abbildung 6.6.: Termolekularer Reaktionsweg der Aminosäure- CO_2 -Reaktion

zu beschreiben. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, dass Geschwindigkeitskonstanten für die Aminosäuren im Zwitterionansatz deutlich höher sind als durch den Brønsted Plot für Alkaloamine zu erwarten wäre. Dies deutet darauf hin, dass der Brønsted-Plot für Alkanolamine von dem der Aminosäuren abweicht, da der Einfluss von Wasser in der Deprotonierung des Zwitterions im Fall der Aminosäuren größer ist.

Numerische Studien durch da Silva und Svendsen zeigten ebenfalls keinen eindeutigen Mechanismus [39]. Sie zeigten, dass, falls ein Zwitterion als Zwischenprodukt existiert, dieses sehr kurzlebig ist und so die Kinetik wenig beeinflusst, womit beide Ansätze ähnliche Ergebnisse produzieren. Die Autoren weisen gesondert darauf hin, dass die Reaktivität stark durch das spezifische Lösungsmittel beeinflusst wird (sterische Hinderung, Basenstärke etc.), wodurch die Unterschiede der Mechanismen in den Daten untergehen könnten.

Mahmud et al., welche Kinetiken für verschiedene Aminosäuren aufnahmen, konnten die Daten für Glycin und Sarkosin am besten mit dem Zwitterionmechanismus erklären, während L-Arginin mit beiden Mechanismen erklärt werden kann. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass andere Effekte einen größeren Einfluss auf die gemessenen Kinetiken ausüben, als der genaue Reaktionsweg. Da auch hier keine Präferenz zu einem Mechanismus vorliegt, wird in dieser Arbeit die Kinetik des termolekularen Mechanismus verwendet, da die geringere Zahl an Zwischenschritten die Mathematik vereinfacht.

Mit der Annahme einer konstanten Wasserkonzentration kann die allgemeine Geschwindigkeitskonstante K_{ov} aus den beiden Konstanten für Wasser k_W und L-Arginin k_A zusammengesetzt werden:

$$\frac{k_{ov}}{[AA]} = k_A[AA] + k_W[H_2O] \quad (6.6)$$

Tabelle 6.1.: Werte für Parameter des Arrhenius-Ansatzes zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach Mahmud et al. [112]

Parameter	k_0 (m ⁶ kmol ⁻² s ⁻¹)	E_a (1/K)/R	E_a (kJ/mol)
k_A	$5,72 \cdot 10^{10}$	4769	39,65
k_W	$9,41 \cdot 10^7$	4365	36,29

Dabei können k_A und k_W je mittels eines Arrhenius-Ansatzes bestimmt werden:

$$k = k_{j,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,0}}{RT}\right) \quad j = A, W \quad (6.7)$$

Die übrigen Konstanten sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

6.3.1. Modellierung der Absorberkolonne

Nachdem die chemische Reaktion und deren Kinetik beschrieben wurde, soll nun auf die technische Umsetzung eines Absorbers für die Kontaktierung von CO₂ mit der L-Argininlösung erläutert werden. Die Absorberkolonne ist als Festbett konstruiert. Dieses wird entweder als Zufallsschüttung von Pall-Ringen oder als feste Gyroidstruktur, mehr hierzu später, aufgebaut.

6.3.2. Absorbereinbauten

Entscheidend für die Performance des Absorbers ist die Geometrie der Einbauten bzw. der Packung. Wie aus den Gleichungen des Stofftransports (vgl. Kapitel 6.3.2.4) hervorgeht, ist unter anderem die spezifische Oberfläche von großer Bedeutung. Je höher diese ist, desto mehr Stofftransport ist möglich. Jedoch ist hier nicht die gesamte Oberfläche entscheidend, sondern die benetzte, also jene, die auch wirklich einen Flüssigkeitsfilm trägt. Die relevanten Eigenschaften hierzu werden in Kapitel 6.3.2.2 diskutiert.

In dieser Arbeit wird als Referenz eine industrielle Standardpackung verwendet. Dazu werden Kunststoff Pall-Ringe mit einer Nenngroße von 15mm eingesetzt, da diese die kleinsten verfügbaren sind und den Auslegungsregeln für Kolonnen am besten entsprechen. Mit einem Innendurchmesser des Teststands von 10 cm ergibt sich ein Durchmesser Verhältnis von 1:6,67 und ist damit ausreichend nahe an der Auslegungsempfehlung von 1:10. [125]

6.3.2.1. Triply Periodic Minimal Surface-Structures

Als neuartige und vielversprechende Alternative zu etablierten Absorbereinbauten werden in dieser Arbeit so genannte Triply Periodic Minimal Surface (TPMS) Strukturen verwendet. Erstmals wurde dieses Konzept von Schwarz erwähnt [152]. Es handelt sich dabei um Oberflächen, welche zwischen fixierten Kanten im dreidimensionalen Raum aufgespannt werden und die minimal mögliche Oberfläche bilden. Je nach Definition der Kanten entsteht so eine dreidimensionale Oberfläche, ähnlich einer Seifenblase, welche sich zwischen einer Drahtstruktur aufspannt. [152] Erst deutlich später wurden zahlreiche weitere TPMS-Strukturen durch Alan Schoen veröffentlicht, welche er für die NASA entwickelte, unter anderem den hier verwendeten Gyroid. [151] Praktische Nutzen waren zu diesem Zeitpunkt weniger im Fokus, da die komplexe Geometrie mit den damaligen Fertigungsmöglichkeiten nur schwer zu realisieren waren. Mit Aufkommen der additiven Fertigung konnten die Strukturen allerdings einfach und schnell produziert und auf ihre jeweiligen Einsatzmöglichkeiten hin untersucht werden. In dieser Arbeit wird die eben erwähnte TPMS-Struktur namens Gyroid untersucht. Dabei handelt es sich um eine Geometrie mit kubischem Gitteraufbau. Er besitzt keine geraden Linien oder ebene Krümmungslinien und damit keine Spiegelsymmetrie. Der Gyroid ist im Gegensatz zu zahlreichen anderen TPMS mathematisch gelöst, wobei die exakte mathematisch-analytische Funktionsvorschrift der Oberfläche sehr komplex ist. [148, 189] Eine sinnvolle Approximation kann durch einige Vereinfachungen durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: [151]

$$\sin(x)\cos(y) + \sin(y)\cos(z) + \sin(z)\cos(x) = 0 \quad (6.8)$$

Diese Gleichung im kartesischen Koordinatensystem erlaubt die relativ schnelle Erstellung der gewünschten Strukturen. Gyroide wurden in dieser Arbeit deshalb ausgewählt, weil Sie bereits auf ihre generelle Eignung in Gas-Flüssig-Kontaktoren untersucht worden waren. Eine Studie von Ellebracht [52] fand heraus, dass ein Gyroideinbau im Kontext der CO₂-Abtrennung aus Abgasen bis zu 61% höhere Stofftransportraten ermöglicht als kommerzielle Einbauten. Die Untersuchungen stützen sich dabei auf CFD-Simulationen und Experimente und zeigten vor allem im Hinblick auf Rinnsalbildung Vorteile auf. [52] In Abbildung 6.7 ist der prinzipielle Grundaufbau einer Gyroidstruktur zu sehen.

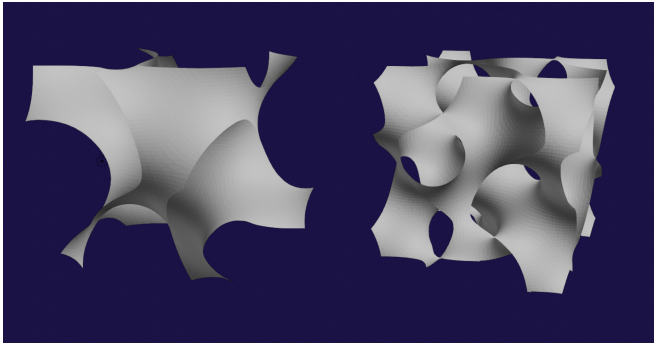


Abbildung 6.7.: Mesh-Abbildungen eines generischen Gyroids. Links: Einzelne Wiederholungseinheit der trigonometrischen Oberflächenfunktion; Rechts: Vier Wiederholungseinheiten. Erstellt in Mathmod

6.3.2.2. Materialauswahl

Wie aus Gleichung 6.27 später im Kapitel hervorgeht, spielt die Oberflächenenergie des eingesetzten Materials eine wichtige Rolle, da sie die Anhaftung des Wassers stark beeinflusst. Weitere entscheidende Kriterien sind die Material- und Fertigungskosten. Wie oben bereits erwähnt, sind TPMS-Strukturen nur additiv zu fertigen, weswegen hier auch nur auf solche Materialien eingegangen wird. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten 3D-Drucker ist Kapitel 6.4.3.3 zu entnehmen, während hier nur auf die jeweiligen Materialien eingegangen wird. Für den Stereolithographie (SLA)-Drucker, einen Formlabs Form 3L, wurden jeweils Materialien des Herstellers verwendet:

- Clear Resin
- High Temp Resin
- ESD Resin

Clear Resin wurde gewählt, da es durch seine transparenten Eigenschaften möglich ist, die Strömung der Flüssigkeit im Innern der Packung zu beobachten. High Temp ist weniger transparent, aber immer noch ausreichend durchsichtig. Neben der Hochtemperaturstabilität besitzt es zudem erfahrungsgemäß bessere mechanische Eigenschaften und wurde daher in den Produktmix aufgenommen. Das ESD-Resin ist eine leitfähige Version, welche

ausgewählt wurde, da auch CVD- bzw. PVD-Verfahren zur Oberflächenmodifikation eingesetzt werden sollten und die Leitfähigkeit hier helfen könnte. Die tendenziell besten Benetzungseigenschaften besitzen Metalle. Daher werden Strukturen aus Edelstahl mit dem Selective Laser Melting (SLM) Verfahren gedruckt. Diese sind nicht durchsichtig und deutlich teurer, können aber eine gute Referenz für niedrige Kontaktwinkel bieten.

Die genutzten Pall-Ringe bestehen aus Polypropylen, um Sie vergleichbar zu den Kunststoffdrucken zu halten. Die genauen Eigenschaften der kommerziellen Formlabs Harze sind nicht veröffentlicht und mussten daher vermessen werden. Mehr dazu in Kapitel 6.4.4.

6.3.2.3. Benetzung

Eine entscheidende Eigenschaft für Gas-Flüssig-Kontakt ist die Benetzung der Oberfläche, um die Grenzfläche zu vergrößern. In die Stofftransportgleichungen (Kapitel 6.3.2.4) fließen die Oberflächenspannungen sowohl des Festkörpers als auch der Flüssigkeit ein. Genauer wird die kritische Oberflächenspannung σ_c des Feststoffs benötigt. Diese kann entweder aus der Literatur oder experimentell bestimmt werden. Dazu muss zunächst das Konzept des Kontaktwinkels erläutert werden. Wird eine feste Oberfläche mit einer Flüssigkeit befeuchtet, entstehen in der Regel Tropfen auf der Oberfläche. An dem Punkt, an dem sich alle drei Phasen treffen, entsteht so ein Winkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit, genauer zwischen der Tangente am Tropfen im Kontaktpunkt. In diesem Punkt wirken drei Grenzflächenspannungen: σ_{SL} zwischen Flüssigkeit und Feststoff, σ_{LV} zwischen Flüssigkeit und Gas, sowie σ_{SV} zwischen Feststoff und Gas. Der Kontaktwinkel θ ergibt sich als Zusammenspiel der drei Größen, die über das Gesetz von Young verknüpft sind [107, 202]:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{LV} \cdot \cos(\theta) + \sigma_{SL} \quad (6.9)$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, dass, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Gas und Flüssigkeit, generell auch als Oberflächenspannung bezeichnet, zunimmt, auch der Kontaktwinkel steigt und die Benetzung schlechter wird. Für wässrige Medien können drei Fälle unterschieden werden [107], welche zudem in Abbildung 6.9 illustriert sind:

- $>90^\circ$: Hydrophobe Oberfläche
- $<90^\circ$: Hydrophile Oberfläche
- 0° : Vollständige Benetzung

Im ersten Fall entstehen Tropfen mit geringer Kontaktfläche zur Oberfläche. Im Extremfall bei sehr großen Kontaktwinkeln, entstehen Tropfen ohne Anhaftung an die Oberfläche, welche dann relativ einfach abrollen können und so kaum Benetzung stattfindet. Dieses Lotus-Effekt genannte Phänomen existiert auf den Blättern der namensgebenden Pflanze, welche durch Oberflächenstrukturen einen Kontaktwinkel von $\theta = 162^\circ$ erreichen [107]. Im Kontext wässriger Fluide werden solche Oberflächen auch als Hydrophob bezeichnet [78]. Bei Kontaktwinkeln unter 90° entstehen flache Tropfen mit guter Anhaftung. Solche Oberflächen werden als hydrophil bezeichnet. Im Extremfall, wenn $\theta \approx 0^\circ$, entstehen keine Tropfen und stattdessen bildet sich ein kontinuierlicher Film. Dies ist der Fall, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_L die kritische Oberflächenspannung der Oberfläche σ_c unterschreitet. Dies ist ideal im Kontext von Gas-Flüssig-Kontaktoren da hier vollständige Benetzung auftritt [205]. Werte für σ_c können entweder aus der Literatur entnommen oder experimentell bestimmt werden. Für Letzteres wird ein so genanntes Zismandiagramm benötigt (vgl. Abbildung 6.8). Dieses trägt den Kontaktwinkel verschiedener Fluide mit der Oberfläche über der jeweiligen Oberflächenspannung auf. Dabei entsteht eine Gerade, welche bis $\cos(\theta) = 0$ extrapoliert werden kann. Der Ordinatenwert an diesem Punkt entspricht der kritischen Oberflächenspannung. Fluide mit geringeren Werten werden zerlaufen und keine Tropfen bilden. Da für 3D gedruckte Materialien keine Daten zur Verfügung stehen, wurden diese experimentell bestimmt. Neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials selbst, spielt auch die Rauheit eine Rolle bei der Benetzung. Im Extremfall, wie dem oben beschriebenen Lotus-Effekt, kann so eine in dieser Arbeit unerwünschte Hydrophobizität erzeugt werden. Durch den schichtweisen Aufbau additiv gefertigter Bauteile ist eine gewisse Rauheit inhärent und bedarf weiterer Beachtung. Bei der Benetzung rauer Oberflächen gibt es zwei grundlegende Regime: Wenzel und Cassie-Baxter. Beim Wenzelstatus wird die gesamte Oberfläche inklusive Rauheiten benetzt. So werden hydrophile Oberflächen noch deutlich hydrophiler, während moderat hydrophile und hydrophobe Materialien durch die Unebenheiten superhydrophob werden können. Beim Cassie-Baxter Modell entstehen kleine Lufteinschlüsse in den Poren des Materials, wodurch superhydrophobe Eigenschaften wie beim Lotus entstehen können. Dieses Verhalten ist also eher bei Materialien mit Einkerbungen statt Erhebungen zu finden. [107] Die genaue Vorhersage ist komplex und erfordert exakte Daten zu den Eigenschaften der verwendeten Materialien. Diese sind nicht öffentlich zugänglich, weswegen in dieser Arbeit auf die experimentelle Bestimmung der Kontaktwinkel zurückgegriffen wird. Zudem

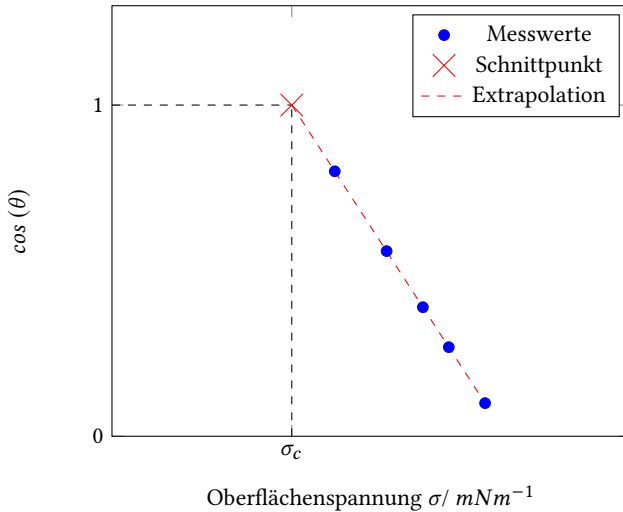


Abbildung 6.8.: Generischer Zisman-Plot mit Messwerten und Extrapolation. Am Schnittpunkt mit dem Ordinatenwert 1 kann die kritische Oberflächenspannung σ_c abgelesen werden.

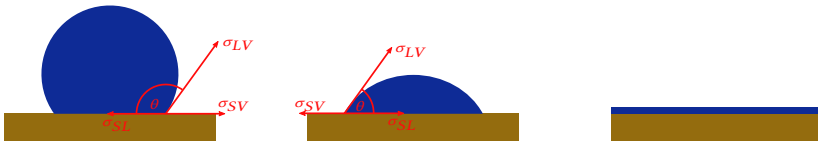


Abbildung 6.9.: Charakterisierung der Oberfläche anhand des Kontaktwinkels θ . Von Links: Hydrophobe Oberfläche, Hydrophile Oberfläche, komplette Benetzung.

sind die Strukturen mit $100 \mu\text{m}$ Schichtdicke recht grob, weswegen hier im Prinzip kein Lotuseffekt zu erwarten ist [122].

6.3.2.4. Das Filmmodell

Die Filmtheorie, bzw. Zweifilmtheorie hat sich in der Verfahrenstechnik als hilfreiche Methode etabliert, um besagte Absorberkolonnen zu modellieren. Allgemein entsteht in den Kolonnen ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche der Einbauten. Dabei wird davon ausgegangen, dass an der

Grenzfläche ein nicht beweglicher Film existiert, in dessen Innern keine Konvektion stattfindet. Das Bulkvolumen dahinter ist in beiden Phasen ideal durchmischt. Auch wenn in der Realität keine starren Filmschichten entstehen, kann auf diese Weise dennoch in guter Näherung der Stofftransport über die Phasengrenze berechnet werden. [100] Durch die Annahme ergibt sich ein konstantes Konzentrationsprofil in den jeweiligen Bulkphasen und ein linear abnehmendes im Film. Dies gilt aber nur ohne chemische Reaktion, da hier durch chemische Verstärkung (mehr dazu später) ein gekrümmtes Profil entsteht. Das Prinzip ist in Abbildung 6.10 skizziert. Allgemein kann der Stoffstrom auch als flächenspezifische Flussdichte J ausgedrückt werden. Wird dieser mit der benetzten Oberfläche A_{be} der Kolonne verrechnet, kann der von der Gasphase in die Flüssigphase übergehende Stoffstrom $\dot{n}_{CO_2}$ folgendermaßen ausgedrückt werden [13, 14, 100, 186]:

$$\dot{n}_{CO_2} = J_{CO_2} \cdot A_{be} \quad (6.10)$$

Bei idealer Benetzung, d.h. die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche ist mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen, kann die benetzte Fläche über die Geometrie der Packung bestimmt werden:

$$A_{be} = a_{Geo} \cdot V_{Bett} \quad (6.11)$$

Dabei ist a_{Geo} das Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis, bzw. die spezifische Oberfläche und V_{Bett} das Gesamtvolumen der Packung. Die Flussdichte J kann über die Konzentrationsdifferenz und einen Stoffübergangskoeffizienten bestimmt werden und zwar jeweils für die Gasphase und die Flüssigphase [14]:

$$J_{CO_2,G} = \beta_G \cdot (c_{CO_2,G} - c_{CO_2,G}^*) \quad (6.12)$$

$$J_{CO_2,L} = \beta_L \cdot (c_{CO_2,L}^* - c_{CO_2,L}) \quad (6.13)$$

Dabei sind c_i^* jeweils die Konzentrationen an der Phasengrenzfläche und c_i die Konzentrationen im Volumen. Die Grenzflächenkonzentrationen der jeweiligen Phasen sind über das Henry-Gesetz verbunden [100]:

$$p_G^* = H_{CO_2} \cdot c_L^* \quad (6.14)$$

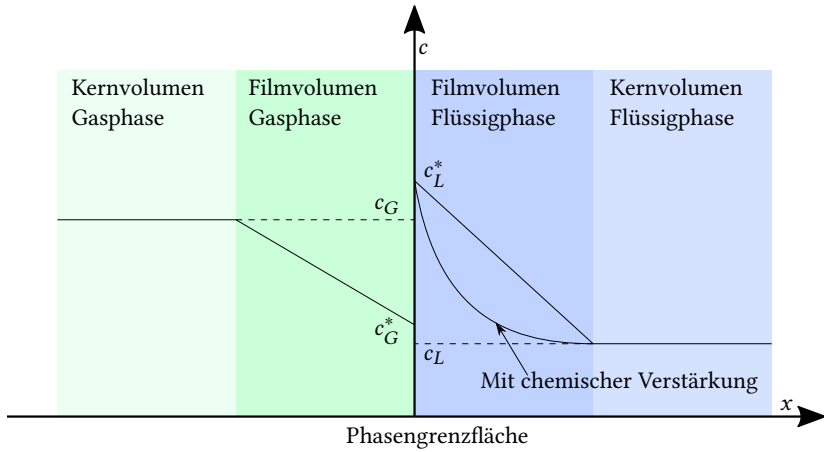


Abbildung 6.10.: Illustration des Filmmodells mit Kernvolumen und Filmvolumen der jeweiligen Phasen und linearisierten Konzentrationsprofilen. [14]

Hierbei ist p_G der Partialdruck der Komponente in der Gasphase. Setzt man nun Gleichung 6.14 und das ideale Gasgesetz in Gleichung 6.12 ein, erhält man folgende Beziehung für J_G :

$$J_{CO_2,G} = \frac{\beta_G}{RT} \left(p_{CO_2,G} - H_{CO_2} c_{CO_2,L}^* \right) \quad (6.15)$$

Im stationären Zustand sind die beiden Flussdichten per Definition gleich. Aus der Bedingung:

$$J_{CO_2,G} = J_{CO_2,L} \quad (6.16)$$

kann mit Gleichung 6.12 und 6.15 folgende Beziehung für die Flussdichte aufgestellt werden [153]:

$$J_{CO_2} = \frac{1}{\frac{RT}{H_{CO_2}\beta_G} + \frac{1}{\beta_L}} \cdot \left(\frac{p_{CO_2,G}}{H_{CO_2}} - c_{CO_2,L} \right) \quad (6.17)$$

Dabei ist $R_L = \beta_L^{-1}$ der flüssigkeitsseitige Transportwiderstand, während $R_G = RT \cdot (H_{CO_2}\beta_G)^{-1}$ der gasseitige Widerstand ist. Werden die jeweiligen Transportwiderstände berechnet, wird deutlich, dass der gasseitige Widerstand sehr viel geringer ist als der flüssigkeitsseitige. Da nun das Kriterium $\frac{1}{\beta_L} \gg \frac{RT}{H_{CO_2}\beta_G}$ für den betrachteten Fall gültig ist, kann der gasseitige Trans-

portwiderstand vernachlässigt werden, eine gängige Annahme in technischen Absorbern.[14] Dies bedeutet, dass der Stofftransport in der Gasphase so schnell ist, dass kein nennenswerter Konzentrationsunterschied im Film entsteht. Dadurch gilt:

$$c_G = c_G^* \quad (6.18)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung 6.17 zu:

$$J_{CO_2} = \beta_L \cdot \left(\frac{p_{CO_2,G}}{H_{CO_2}} - c_{CO_2,L} \right) \quad (6.19)$$

Chemische Verstärkung:

Bei Systemen mit chemischer Reaktion, also Chemisorption, wie in diesem Fall, kann der Stofftransport durch die Reaktion beschleunigt werden. Durch die Abreaktion der absorbierten Spezies steigert sich der Konzentrationsgradient und der Stoffstrom steigt in Folge. Im Allgemeinen kann diese Verstärkung mit dem Verstärkungsfaktor E charakterisiert werden, welcher definiert ist als Verhältnis der Flussdichte mit und ohne chemische Reaktion:

$$E = \frac{J_{CO_2, \text{mit Reaktion}}}{J_{CO_2, \text{ohne Reaktion}}} \quad (6.20)$$

Zur Feststellung, ob und inwieweit die chemische Reaktion oder der Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend sind, wurde die Hatta-Zahl definiert, welche die beiden Größen ins Verhältnis setzt:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_{ov} \cdot D_{CO_2,L}}}{\beta_L} \quad (6.21)$$

Dabei ist k_{ov} die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 6.6 und $D_{CO_2,L}$ der Diffusionskoeffizient in der Flüssigkeit, genauer im Filmvolumen. Für den Wert der Hatta-Zahl werden meist drei Bereiche unterschieden [14]:

- $Ha < 0,3$: Langsame Reaktion; der Stofftransport wird quasi nicht verstärkt und $E \approx 1$.
- $0,1 < Ha < 3$: Reaktion mittlerer Geschwindigkeit, der Stofftransport wird beschleunigt und $E > 1$.

- $Ha > 3$: Schnelle Reaktion; das gesamte CO_2 reagiert komplett im Filmvolumen ab, wodurch die Konzentration im Kernvolumen der Flüssigkeit 0 wird: $c_{CO_2,L} = 0$. Der Verstärkungsfaktor entspricht in diesem Fall der Hatta Zahl: $E = Ha$.

Im CO_2 -L-Arginin System gilt stets $Ha > 3$ (siehe Kapitel 6.3.2.5). Durch die oben beschriebenen Annahmen kann so eine allgemeine Gleichung für die Flussdichte J_{CO_2} mit chemischer Verstärkung aufgestellt werden [14]:

$$J_{CO_2} = \sqrt{k_{ov} D_{CO_2,L}} \cdot c_L^* = \sqrt{k_{ov} D_{CO_2,L}} \cdot \frac{p_{CO_2,G}}{H_{CO_2}} \quad (6.22)$$

6.3.2.5. Bestimmung der Transportkoeffizienten

Die in Kapitel 6.3.2.4 beschriebenen Transportkoeffizienten β_G und β_L sind stoff- und anlagenspezifische Größen, welche die Kinetik des Stoffübergangs beschreiben. Es gibt zahlreiche Ansätze diese zu bestimmen. In dieser Arbeit werden Korrelationen von Onda verwendet, welcher teil-empirische Gleichungen für Füllkörperkolonnen entwickelt hat. Diese wurden verifiziert durch experimentelle Daten zur Absorption von CO_2 in Wasser und organischen Lösungsmitteln und sind damit sehr ähnlich zur Aufgabenstellung in dieser Arbeit. Zunächst soll der gasseitige Stoffübergang berechnet werden. Die allgemeine Gleichung dazu lautet:[129, 130]

$$\beta_G = 0,0338 \cdot \frac{D_{CO_2,G}}{a_{geo} \cdot d_P} \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot G}{a_{geo} \cdot \eta_G} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\rho_G \cdot D_{CO_2,G}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.23)$$

Dabei ist d_P die nominelle Größe der Packung. Da diese Größe bei den später eingeführten Gyroidstrukturen nicht trivial zu bestimmen ist, wird hier der hydraulische Durchmesser als Verhältnis von freiem Volumen zu verfügbarer Oberfläche angenommen [70, 100]:

$$d_P = d_H = \frac{\epsilon_{Bett}}{a_{geo}} \quad (6.24)$$

G ist die Gasbelastung, $D_{CO_2,G}$ der Diffusionskoeffizient in der Gasphase für CO_2 und η_G bzw. ρ_G Viskosität und Dichte des Gases. a_{geo} die spezifische

Oberfläche der Packung. Analog wird folgende Beziehung genutzt, um den flüssigkeitsseitigen Transportkoeffizienten β_L zu berechnen:

$$\beta_L = 0,0051 (a_{geo} \cdot d_p)^{0,4} \cdot \left(\frac{\eta_L \cdot g}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\dot{q}_L \cdot \rho_L}{a_w \cdot \eta_L} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_{CO_2,L}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (6.25)$$

$\dot{q}_L$ ist die Flüssigkeitsbelastung der Kolonne und kann über die Querschnittsfläche des Absorbers A_{Bett} , sowie den Volumenstrom an Feedlösung $\dot{V}_L$ bestimmt werden:

$$\dot{q}_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{Bett}} \quad (6.26)$$

Gleichung 6.23 und 6.25 beinhalten jeweils die spezifische Oberfläche a_{geo} der Kolonne, welche hier gleich der Grenzfläche gesetzt wird. Allerdings ist die Oberfläche in der Realität nie komplett benetzt, da gerade Wasser zur Rinnsalbildung neigt und überhängende Teile der Struktur schwer zu benetzen sind. Dadurch ist die am Stofftransport beteiligte spezifische Grenzfläche a_w geringer. Um diesen Effekt zu quantifizieren, führt Onda et al. einen Benetzungsfaktor b ein, welcher den benetzten Anteil der Gesamtfläche angibt. Die Berechnungsvorschrift dazu lautet [130]:

$$\frac{a_w}{a_{geo}} = b = 1 - \exp \left\{ -1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0,75} \left(\frac{\rho_L \dot{q}_L}{a_{geo} \eta_L} \right)^{0,1} \left(\frac{\dot{q}_L^2 a_{geo}}{g} \right)^{-0,05} \left(\frac{\rho_L \dot{q}_L^2}{\sigma_L a_{geo}} \right)^{0,2} \right\} \quad (6.27)$$

Dabei ist a_w die spezifische benetzte Oberfläche, während a_{geo} die geometrische ist. σ_L ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, während σ_c die materialspezifische kritische Oberflächenspannung ist. Deren Bestimmung ist in Kapitel 6.3.2.3 erläutert.

Mit diesen Korrelationen können die Transportwiderstände bestimmt werden. Hier vorweggenommen zeigte sich, dass einerseits der gaseitige Stofftransportwiderstand zu vernachlässigen ist und andererseits, dass die Hattazahl Ha stets größer als drei ist. Die genauen Zahlenwerte sind in Tabelle B.1 aufgeführt. Damit sind die Vereinfachungen für Gleichung 6.22 gültig.

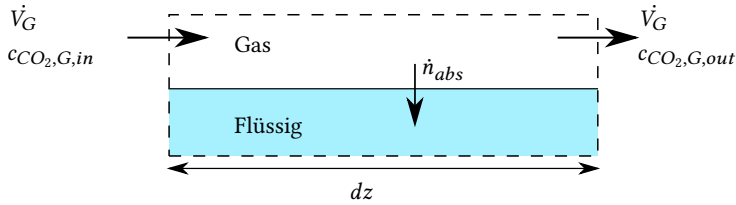


Abbildung 6.11.: Volumenelement des Absorbers mit Flüssig- und Gasphase mit allen relevanten Stoffströmen.

6.3.2.6. Bilanzierung der Absorberkolonne

Um die jeweiligen Fluid- und Gaskonzentrationen entlang des Absorbers voraussagen zu können, muss eine Stoffmengenbilanz aufgestellt und gelöst werden. Hierzu betrachten wir zunächst ein infinitesimales Volumenelement und stellen die Stoffmengenbilanz für CO_2 auf [76] (vgl. auch Abbildung 6.11):

$$0 = \dot{V}_G (c_{\text{CO}_2, \text{G}, \text{in}} - c_{\text{CO}_2, \text{G}, \text{aus}}) - \dot{n}_{\text{abs}} \quad (6.28)$$

Dabei ist $\dot{n}_{\text{abs}}$ die Stoffmenge an CO_2 , welche aus der Gasphase in die Flüssigkeit übergeht. Durch Einsetzen des Henry-Gesetzes 6.14 und der Flussdichte 6.22 erhält man die Differenzialgleichung für den Partialdruck des CO_2 entlang der Absorberkolonne:

$$0 = \dot{V}_G \frac{dp_{\text{CO}_2}}{RT} - \sqrt{k_{ov} \cdot D_{\text{CO}_2, \text{L}}} \frac{p_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}} \cdot a \cdot A \cdot dz \quad (6.29)$$

Durch Umstellen und Integrieren, kann die Funktion für den Partialdruck aufgestellt werden.

$$\frac{\dot{V}_G}{RT} \int_{p_{\text{CO}_2, \text{in}}}^{p_{\text{CO}_2, \text{z}}} \frac{dp_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\sqrt{k_{ov} \cdot D_{\text{CO}_2, \text{L}}}}{H_{\text{CO}_2}} \cdot a_w \cdot A_{\text{Bett}} \cdot \int_0^z dz \quad (6.30)$$

$$p_{\text{CO}_2}(z) = p_{\text{CO}_2, \text{In}} \cdot \exp \left(\frac{RT \sqrt{k_{ov} D_{\text{CO}_2, \text{L}} a_w A_{\text{Bett}}}}{H_{\text{CO}_2} \cdot \dot{V}_G} z \right) \quad (6.31)$$

Damit kann dann die Konzentration an CO_2 entlang der Länge des Absorbers und damit auch die Abscheideraten und damit der Massentransport vorherge-

sagt werden. Der Zusammenhang aus Abscheideeffizienz η_{Cap} , Abscheiderate r_C und Partialdruck kann durch folgende Beziehungen ausgedrückt werden:

$$\eta_{Cap} = 1 - \frac{p_{CO_2}(z)^{z=L}}{p_{CO_2,In}} \quad (6.32)$$

$$r_C = \dot{V}_G \cdot \frac{p_{CO_2,In}}{RT} \eta_{Cap} \quad (6.33)$$

6.3.2.7. Vorhersage des Druckverlusts

Gerade bei DAC-Anwendungen ist der Druckverlust mit dem daraus resultierenden Energiebedarf für die Gebläse von entscheidender Bedeutung. Im Idealfall hat eine Absorberkolonne einen geringen Druckverlust bei gleichzeitig hohem Stoffübergang. Um den Druckverlust in Zufallsschüttungen zu bestimmen, bietet sich die Korrelation von Billet und Schultes an, welche für Schüttungen im Gegenstrombetrieb aufgestellt wurden [16, 100, 119, 125]. Die Gleichung für den trockenen Druckverlust lautet dabei wie folgt. Am quadratischen Einfluss der Gasgeschwindigkeit zeigt sich, dass von erzwungener Turbulenz im Bett ausgegangen wird:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L} \right)_{trocken} = \psi_G \cdot \frac{a_{Geo}}{\epsilon^3} \frac{F^2}{2} \frac{1}{K} \quad (6.34)$$

Dabei ist a_{Geo} die spezifische Oberfläche, F der F-Faktor, ϵ die Porosität, ψ_G ein Druckverlustbeiwert und K ein Faktor zum Wandeffekt, welcher mittels des Kolonnendurchmessers D_K und dem theoretischen mittleren Partikeldurchmesser d_p bestimmt werden kann:

$$\frac{1}{K} = 1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{1 - \epsilon} \frac{d_p}{D_K} \quad (6.35)$$

mit

$$d_p = 6 \frac{1 - \epsilon}{a_{Geo}} \quad (6.36)$$

Der F-Faktor ist dabei ein Maß zur Gasbelastung und wird wie folgt bestimmt:

$$F = u_G \sqrt{\rho_G} \quad (6.37)$$

u_G ist die Gasgeschwindigkeit und ρ_G die Gasdichte. Ebenfalls mit der Gasgeschwindigkeit bzw. der Reynoldszahl ändert sich der Druckverlustbeiwert und kann über die folgende Beziehung bestimmt werden:

$$\psi_G = C_P \cdot \left(\frac{64}{Re_G} + \frac{1,8}{Re_G^{0,08}} \right) \quad (6.38)$$

die Reynoldszahl kann in diesem Fall über folgende modifizierte Beziehung bestimmt werden:

$$Re_G = \frac{u_G d_p}{(1 - \epsilon) \nu_G} \cdot K \quad (6.39)$$

Dabei ist ν_G die kinematische Viskosität des Gases. Die charakteristische Zahl der jeweiligen Packung C_P muss empirisch bestimmt werden. Für die Pall-Ringschüttung wird $C_P = 0,763$ angenommen (aus Kolonnen-Fibel für Pall-Ringe mit 50mm Durchmesser). [125].

Für die berieselte Kolonne muss Gleichung 6.34 modifiziert werden [125]:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L} \right)_{nass} = \psi_L^2 \cdot \frac{a_{Geo}}{(\epsilon - h_L)^3} \frac{F^2}{2} \frac{1}{K} \quad (6.40)$$

Dabei ist h_L der Flüssigkeitsholdup in der Kolonne:

$$h_L = \left(\frac{12 \eta_L u_L a_{Geo}^2}{g \rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.41)$$

ρ_L ist dabei die Flüssigkeitsdichte und u_L die Flüssigkeitsbelastung. Aus der flüssigkeitsseitigen Reynoldszahl Re_L mit

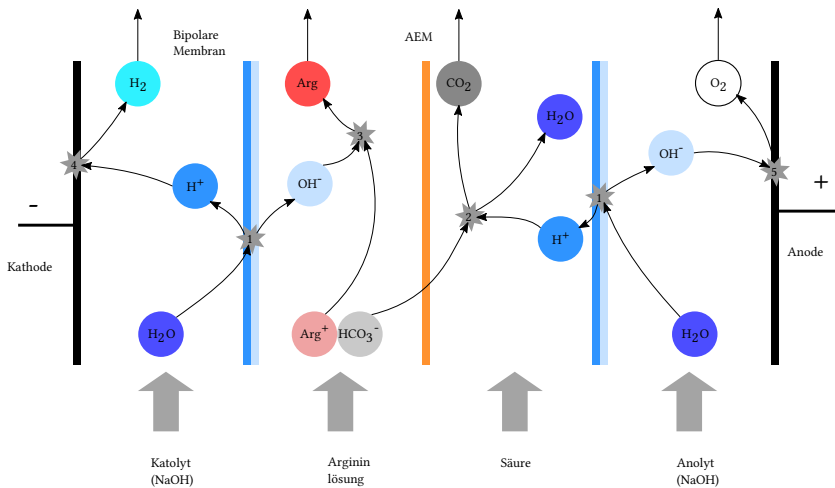
$$Re_L = \frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} \quad (6.42)$$

und einem Zwischenfaktor f

$$f = \exp \left(\frac{Re_L}{200} \right) \quad (6.43)$$

kann der Widerstandbeiwert ψ_L bestimmt werden:

$$\psi_L = \psi_G \cdot f \cdot \left(\frac{\epsilon - h_L}{\epsilon} \right)^{1,5} \quad (6.44)$$



- 1: Wasserspaltung in der bipolaren Membran
- 2: Das Hydrogencarbonat wandert durch die AEM in die Säurekammer und reagiert mit H^+ zu CO_2 und Wasser
- 3: Das L-Argininanion und ein OH^- -Ion rekombinieren zur freien Base von L-Arginin
- 4: H^+ -Ionen rekombinieren mit Elektronen aus der Kathode zu Wasserstoff
- 5: OH^- -Ionen geben Elektronen an die Anode und es entsteht Sauerstoff.

Abbildung 6.12.: Prinzipskizze der Elektrodialyse mit entsprechenden Reaktionen.

Für Gyroid-Packungen wurden bis dato noch keinen empirischen Ergebnisse veröffentlicht. In dieser Arbeit soll daher eine Konstante C_P gefunden werden, mit der der Druckverlust bestimmt werden kann und zudem die Eignung der Druckverlustberechnung für solche Strukturen geprüft werden.

6.3.3. Regeneration mittels Elektrodialyse

Die prinzipielle Aufgabe einer Elektrodialyse wurde bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Allerdings wurde hier nicht im Detail auf die chemische Funktionsweise und Adaption auf L-Arginin eingegangen. Eine Illustration der

ablaufenden Prozesse im Inneren ist in Abbildung 6.12 zu sehen. Ganz allgemein kommt mit CO_2 beladene L-Argininlösung aus dem Absorber und wird der Elektrodialyse übergeben. Dies bedeutet, dass in der Lösung negativ geladene Carbonationen und positiv geladene L-Argininionen vorhanden sind. Spätere Versuche in dieser Arbeit zeigen, dass genauer Hydrogencarbonationen HCO_3^- vorherrschen, weswegen diese hier angenommen werden. Am Grundprinzip ändert dies allerdings nichts. Apparativ besteht der kleinstmögliche Stack aus vier Kammern. Am Rand ist zunächst die Kathode, an welcher ein negatives elektrisches Potential, also ein Elektronenüberschuss, angelegt wird. Die entsprechende Kammer wird durch den Katholyten, hier eine Natriumhydroxidlösung, durchflossen. Eine Bipolarmembran trennt die Katholytkammer von der L-Argininkammer, welche wiederum durch eine Anionentauschermembran (AEM) von der Säuretasche getrennt wird. Als letzte Membran ist eine weitere Bipolarmembran installiert, welche Säure und Anolyt trennt, letzteres ist ebenfalls eine NaOH-Lösung. Den Abschluss bildet die Anode, welche ein Elektronendefizit bzw. positive Ladung aufweist. Im Betrieb sorgt die angelegte Spannung bzw. das damit entstehende elektrische Feld dafür, dass Wasser in den Bipolarmembranen in Hydroxidionen und Protonen gespalten wird. [150] Strenggenommen werden Oxoniumionen gebildet, welche allerdings für das Verständnis nicht weiter relevant sind. Die Hydrogencarbonationen werden durch das elektrische Feld durch die AEM gezogen, wo sie auf Protonen der Säure und einen entsprechend niedrigeren pH-Wert treffen. Sie reagieren dann zu CO_2 und Wasser ab. Das CO_2 verlässt die Kammer als Gas zusammen mit der Säure und kann nachfolgend abgetrennt und gewonnen werden, während die Säure zurück zum Stack gepumpt wird. Protonen aus der benachbarten Bipolarmembran dienen als Nachschub, um die Säure zu regenerieren. In dieser Arbeit wird Zitronensäure eingesetzt, da Sie günstig und in großen Mengen verfügbar ist. Zudem ist sie gesundheitlich und umwelttechnisch ähnlich unbedenklich wie L-Arginin. Ein Hydroxidion aus der Bipolarmembran ersetzt das Carbonat am L-Argininion und regeneriert es zurück zur freien Base, welche erneut Richtung Absorber gepumpt werden kann. Am Rand der Elektrodialyse rekombinieren die hier entstehenden Protonen an der Kathode mit Elektronen, um elementaren Wasserstoff zu bilden. An der Anode gegenüber entsteht Sauerstoff und Wasser, wenn Hydroxidionen Elektronen an die Anode abgeben. Die äußeren Kammern bilden somit eine Art alkalische Elektrolyse. Der entstehende Wasser- und Sauerstoff könnte zusätzlich zum CO_2 genutzt werden. Die Menge an Wasserstoff bzw. Sauerstoff, die im Betrieb entsteht, ist dabei stöchiometrisch an die Erzeugung von Hydroxidionen

gekoppelt. Für alle zwei Hydroxidionen muss auch ein H_2 -Molekül entstehen. Allerdings trifft nicht jedes Hydroxidion auf ein L-Arginincarbonat. Gerade bei geringen Beladungszuständen, also kleinen (L-Arginin-) Carbonatkonzentrationen, wandern viele Hydroxidionen direkt durch die AEM in die Säure und rekombinieren zu Wasser. Dadurch wird kein CO_2 frei und die Energie zum Spalten des Wassers verschwendet. Dies drückt zum einen die Energieeffizienz und zum anderen das Verhältnis an produziertem CO_2 zu Wasserstoff. Die Wasserstoffproduktion ist also stöchiometrisch mit dem elektrischen Strom und damit der Hydroxid bzw. Oxoniumionenerzeugung, aber nicht mit der CO_2 -Erzeugung gekoppelt. Letztere ist zusätzlich abhängig vom Beladungszustand der Lösung und der Anzahl an Wiederholungseinheiten im Stack. Technisch umgesetzte Stacks besitzen nämlich nicht nur eine L-Arginin und Säure-Kammer, sondern mehrere, welche in Reihe geschaltet zwischen den Elektrodenkammern sitzen. Dadurch kann deutlich mehr CO_2 pro elektrischem Strom produziert werden und weniger Energie geht durch die Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion verloren. Entscheidend ist hier die Spannung, welche mit jeder weiteren Kammer steigen muss, da jede Zelle den ohm'schen Widerstand erhöht und somit auch die nötige Leistung. Auch hier ist also ein Optimum zu erwarten.

6.4. Experimentelle Methoden

6.4.1. Bestimmung der Absorptionsrate

Sämtliche gefertigte Absorberpackungen werden in einem eigens hierfür gebauten Teststand charakterisiert. Im Kern besteht dieser aus einem transparenten PVC-Rohr mit Innendurchmesser 10cm (vergleiche Abbildung 6.13). Die Packung wird durch ein grobes Drahtgeflecht, welches in der Dichtung des unteren Flansches angebracht ist, gehalten. Ein Radiallüfter vom Typ Wallair K100GT fördert Luft aus der Umgebung, hier aus dem Technikum, in einen Flexschlauch. Dieser kann an jede Seite des zentralen Absorberrohrs angeschlossen werden, um sowohl Gleich- als auch Gegenstrombetrieb zu ermöglichen. Unterhalb der Packung ist ein U-Stück, ebenfalls mit Innendurchmesser 10cm, angebracht, welches zur Gas-Flüssig Trennung dient. Die Luft verlässt das U-Rohr durch einen Tropfenabscheider in die finale Messstrecke. Die Tropfenfalle ist dabei ein Filterschwamm mit Feinheit PPI10 (Poren pro Zoll) aus dem Aquariumsbedarf. In der anschließenden Messstrecke wird

zunächst der CO_2 Gehalt mittels eines Sensors (Smartgas BasicEvo) gemessen. Ein zweiter Sensor befindet sich vor dem Ventilator. Die Luftgeschwindigkeit wird mit einem Flügelradmesser (Goyerres GR-6000GH) bestimmt. Die gesamte Luft wird dabei über eine Verjüngung durch den Sensor geleitet und mittels des Kontinuitätsgesetzes die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit bestimmt. Die L-Argininlösung wird aus einem Lagertank mit einer Kreislagepumpe vom Typ Grundfos CRN 2-90-A-P-G-BUBE in die Anlage gefördert. Über ein Rotameter (GF Typ123) wird der Volumenstrom gemessen und über den Frequenzumrichter der Pumpe eingestellt. Ein Drucksensor von ifm vom Typ PT5404 ermittelt dabei den Vordruck der Düse. Diese ist von Lechler Typ (422.724.5E.CE.00.0). Die Vollkegeldüse mit 60° Kegelwinkel ist so oberhalb der 40cm langen Packung positioniert, dass der Kegel genau an der Oberkante einen Durchmesser von 10cm hat und damit die Querschnittsfläche gleichmäßig besprüht. Vor der Düse werden auch Temperatur und Leitfähigkeit der L-Argininlösung bestimmt, und zwar mit einem kapazitiven Sensor der Firma Mettler-Toledo vom Typ easySense Conductivity 77. Nach der Trennung im U-Rohr fließt die Lösung in einen Siphon, der Gasaustritt durch den Lösungsstrang unterbindet und einen konstanten Flüssigkeitspegel für die zweite Leitfähigkeitsmessung bereitstellt. Nach dem Siphon ist eine Entlüftung installiert, um Pulsationen im Siphon zu vermeiden. Im Anschluss wird die Lösung wieder in den Tank geleitet.

Die Performance der Einbauten wird dabei mit Hilfe der Absorptionsrate r_C bewertet. Diese kann über eine Gasbilanz oder Flüssigkeitsbilanz bestimmt werden. Diese ist dabei recht trivial:

$$r_C = \dot{V}_{Luft} \cdot (c_{\text{CO}_2, \text{Ein}} - c_{\text{CO}_2, \text{Aus}}) \quad (6.45)$$

mit dem Luftvolumenstrom $\dot{V}_{Luft}$:

$$\dot{V}_{Luft} = A_{Bett} \cdot u_{Luft} \quad (6.46)$$

mit der Querschnittsfläche der Packung A_{Bett} und der Luftgeschwindigkeit u_{Luft} . Die eingesetzten nichtdispersiven Infrarot (NDIR)-Sensoren zur CO_2 Konzentrationsbestimmung haben dabei mit $\pm 25 \text{ ppm}$ einen relativ großen Fehler. Daher wird in Kapitel 6.4.2 bzw. 6.5.2 eine Messmethode entwickelt, um die Beladung der L-Argininlösung $q_{\text{CO}_2}^L$ online via Leitfähigkeit zu bestimmen.

Über diese kann die Absorptionsrate deutlich robuster bestimmt werden und zwar über folgende Flüssigkeitsbilanz:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{Abs}} = V_{\text{Arg}} \cdot \frac{dq_{\text{CO}_2}^L}{dt} \quad (6.47)$$

mit dem Gesamtvolumen der vorgelegten L-Argininlösung V_{Arg} . Detaillierte Informationen zu allen Sensoren finden sich in Tabelle B.3.

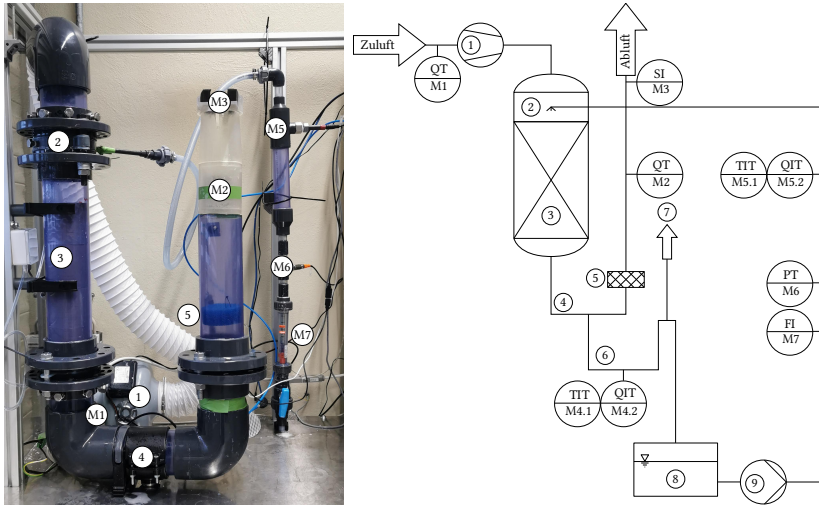
Während des Betriebs der Rieselkolonne wird je nach Dampfdruck der Lösung und relativer Luftfeuchte Wasser an die Luft abgegeben. Da sämtliche Messmethoden auf einer konstanten L-Argininkonzentration beruhen und zudem die Löslichkeitsgrenzen beachtet werden müssen, muss dieser Wasserverlust stets ausgeglichen werden. Zu diesem Zweck wird der Füllstand im Lagertank regelmäßig nach jedem Versuch, spätestens alle 30 min überprüft und VE-Wasser nachgefüllt. Zudem werden alle Versuche in einem engen Beladungsintervall durchgeführt, wodurch auch die Lösung regelmäßig erneuert wird und akkumulative Fehler minimiert werden. Die genauen Betriebsbedienungen basieren auf den durchgeführten Grundlagenversuchen und werden in Kapitel 6.5.2 erläutert.

6.4.2. Grundlagenversuche im Labor

Neben den direkten Messungen an den Absorberpackungen wird zusätzlich das System CO_2 -L-Arginin untersucht. Zu diesem Zweck werden Grundlagenversuche im Labor durchgeführt.

6.4.2.1. Präparation der Lösung

Für sämtliche Experimente in diesem Kapitel wird wässrige L-Argininlösung benötigt. Das L-Arginin als freie Base wird dabei von Firma CJ Bio bezogen. Die Produktreihe BestAmino ist dabei als Supplement für Futtermittel gedacht und wird durch Fermentation aus Rohrzucker oder ähnlichen Kohlenhydratquellen gewonnen. [17] Um die Lösungen anzusetzen wird die entsprechende Menge an L-Arginin vorgelegt. Mit $174,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ muss für eine einmolare Lösung auch 174,2g L-Argininpulver vorgelegt werden. Im Anschluss wird VE-Wasser hinzugefügt, wobei darauf zu achten ist, weniger Wasser als das Zielvolumen zu dosieren. Das Gemisch wird solange gerührt



Komponenten:

- 1: Zuluftventilator
- 2: Versprühdüse
- 3: Absorberpackung
- 4: Gas/-Flüssigtrennung
- 5: Tropfenabscheider
- 6: Siphon
- 7: Entlüftung
- 8: Tank Argininlösung
- 9: Pumpe

Messstellen:

- M1&M2: CO₂-Konzentration Luft
M3: Flügelradsensor (Luftgeschwindigkeit)
M4&M5: Leitfähigkeit/ Temperatur L-Argininlösung
M6: Druck L-Argininlösung
M7: Rotameter L-Argininlösung

Abbildung 6.13.: Abbildung des Teststands zur Vermessung der Einbauten; links: Bild der Anlage; Rechts: Fließschema (R&I) des Teststands

und erhitzt, bis das gesamte Pulver komplett gelöst ist. Die Zieltemperatur beträgt dabei maximal 30°C. Dies ist notwendig, da die Standardlösung in dieser Arbeit $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ist, die maximale Löslichkeit von L-Arginin in Wasser bei Raumtemperatur (20°C) allerdings bei nur $148.7 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ liegt. Die erwärmte Lösung wird im letzten Schritt auf das final benötigte Volumen verdünnt, um die Konzentration exakt einzustellen. Bevor sie wieder auf Raumtemperatur auskühlt, wird sie mit CO₂ aus der Luft oder der Gasversorgung etwas beladen,

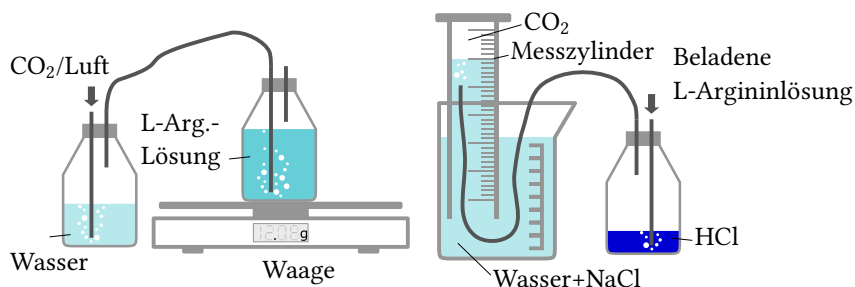


Abbildung 6.14.: Aufbau der Beladungsversuche. Links: Beladung mit Luft oder CO₂; Rechts: Ausgasung beladener L-Argininlösung.

da dies die Löslichkeit erhöht und die Lösung stabilisiert, indem Teile des L-Arginins zum Carbonat reagieren und die entstehenden Ionen eine gute Löslichkeit besitzen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass eine Leitfähigkeit von $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ ausreicht, um die Lösung bei Raumtemperatur zu stabilisieren. (Der genaue Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Beladung wird im Ergebnisteil erläutert) $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ als Referenzkonzentration wurde ausgewählt, da sich in später beschriebenen Versuchen gezeigt hat, dass hier die Ausnutzung des L-Arginins am größten ist (vgl. Kapitel 6.5.1). Zudem zeigte sich, dass bei höheren L-Argininkonzentrationen auch bei CO₂-Beladungen, welche so im Betrieb der regelmäßig BPMED vorkommen, festes L-Arginin ausfällt, wenn die Lösung zu stark abkühlt. Da dies die empfindlichen Membranen beschädigen kann, wurde eine einmolarige Lösung gewählt.

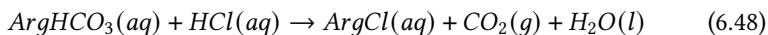
6.4.2.2. Gravimetrische Bestimmung der maximalen Beladung

Zuerst wird die maximale Beladung q^{max} der L-Argininlösung bestimmt, was in dieser Arbeit gravimetrisch durchgeführt wird. Der Aufbau ist Abbildung 6.14 links zu entnehmen. Es wird ein Liter zu beladende Lösung in einer Schraubflasche vorgelegt und auf eine Waage (Kern EMB-2000-2) gestellt. Der Deckel enthält dabei eine gasdichte Rohrdurchführung. Das Ende des Rohres ist am unteren Ende der Flasche komplett untergetaucht in der Vorlagelösung. Eine zweite gleich konstruierte Flasche, allerdings mit VE-Wasser befüllt, dient als Sättiger. An den Enden der Leitungen sind jeweils Perlatoren angebracht, welche für feine Gasblasen und eine entsprechend gute Absorption sorgen. Zum Start des Versuches wird die initiale Masse der L-Argininflasche

notiert und mit der Gasdosierung gestartet. Nun wird entweder Luft aus der Umgebung durch eine Pumpe (Sera air 110 plus) angesaugt oder reines CO₂ aus einer Gasflasche in den Sättiger geleitet. Das mit Wasser gesättigte Gas wird im Anschluss in die L-Argininlösung geleitet. Die Befeuchtung wird durchgeführt, um kein Wasser aus der Lösung auszutragen und so die Ergebnisse zu verfälschen. Sobald die Masse konstant bleibt, wird der Endwert notiert. Bei Absorption von reinem CO₂ erwärmt sich die Lösung, was wiederum die Löslichkeit beeinflusst. Aus diesem Grund wird hier Zeit einge-räumt, damit sich die Flüssigkeit abkühlen kann und im Anschluss erneut CO₂ eingeleitet, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Der Aufbau ist so gestaltet, dass sich kein Druck in den Flaschen aufbauen kann und alle Versuche bei Umgebungsdruck stattfinden.

6.4.2.3. Bestimmung der Beladung durch Ausgasen

Um die Ergebnisse aus den Beladungsversuchen in Kapitel 6.4.2.2 zu verifizieren wurde ein zweiter Versuchsaufbau entwickelt (vergleiche Abbildung 6.14 rechts). Dabei wird zunächst eine gesättigte Kochsalzlösung hergestellt und in ein großes Becherglas sowie einen Messzylinder gefüllt. Letzterer wird so in das Becherglas umgestülpt, dass er vollkommen mit Salzlösung gefüllt ist und mit Öffnung nach unten im Bad steht. Ein Schlauch, welcher im unteren Ende des Zylinders steckt, verbindet diesen zu einer weiteren Sättigerflasche, welche wie in Kapitel 6.4.2.2 beschrieben, aufgebaut ist. In dieser ist allerdings 1-molare Salzsäure vorgelegt. Nun wird ein bekanntes Volumen beladener Argininlösung in die Salzsäure dosiert. Durch die starke Senkung des pH-Werts entweicht CO₂ aus der Lösung und verdrängt vorhandenes Gas aus der Flasche in den Messzylinder. Das Volumen des entstandenen CO₂ kann dann an der Skala abgelesen werden. Dazu wird der Zylinder zunächst so positioniert, dass die Wasserlinien im Innern und Äußeren des Zylinders übereinstimmen, um Druckschwankungen durch hydrostatische Effekte zu eliminieren. Das Salz im Wasser vermindert die Löslichkeit von CO₂ im Wasser und damit den Fehler der Messung. [109, 159]. Für die Bestimmung der CO₂-Menge wird zudem die in der Salzsäure gelöste Menge als Korrektur bestimmt [191]. Zugrunde liegt zudem die Annahme, dass alle Carbonationen abreagieren, gemäß folgender Reaktionsgleichung:



6.4.2.4. Kalibrierkurven zur Beladungsbestimmung

Während des Betriebs der Absorberkolonne soll die aktuelle Beladung der L-Argininlösung online gemessen werden, um ein genaues Verständnis der Performance zu erhalten. Als Maß wird dabei die elektrische Leitfähigkeit γ herangezogen. Diese steigt mit zunehmender Beladung. Grund hierfür ist die Zunahme an frei beweglichen Ionen in der Lösung. Die Leitfähigkeit ist dabei mit den induktiven Sensoren sehr genau messbar (siehe Kapitel 6.4.1), wodurch eine robuste Messmethode erreicht werden kann. In diesem Kapitel wird das Vorgehen erläutert, um eine Kalibrierkurve für den exakten Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Beladung zu erhalten.

Zunächst wird die L-Argininlösung präpariert und mit reinem CO₂ im Aufbau in Abbildung 6.14 bis zum Gleichgewicht beladen. Durch die gravimetrische Analyse bzw. die Ausgasungsversuche ist dann die Konzentration an gelöstem CO₂ bzw. Carbonationen bekannt. Nun wird eine Verdünnungsreihe durchgeführt: Mittels einer Eppendorfpipette wird unbeladene Lösung volumetrisch mit voll beladener Lösung in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt, typischerweise in 10%-Intervallen von 0 bis 100%. In den präparierten Proben kann nun die Beladung q_{Probe} berechnet werden, angenommen, dass die verhältnismäßig geringe Menge CO₂ keine Volumenzunahme bewirkt:

$$q_{Probe} = q_{max} \cdot \frac{V_0}{V_{max}} \quad (6.49)$$

Dabei ist q_{max} die Beladung der mit CO₂ gesättigten Lösung und V_0 bzw. V_{max} die jeweiligen Volumina der "leeren", das heißt frisch angesetzten und der voll beladenen Lösung. Im Anschluss wird die Leitfähigkeit mit einem Messgerät der Firma Thermo Scientific vom Typ EUTECH-COND 6+ und der pH-Wert mit einem Messgerät von Mettler Toledo (FiveEasy F20-Basic) gemessen. Die aufgenommene Kurve wird über einen Polynomfit mathematisch ausgedrückt. Mit dieser Methode kann dann online zu jedem Zeitpunkt die Konzentration an gelöstem CO₂ bestimmt werden. Anzumerken ist hier noch, dass die Methode nur für eine konstante L-Argininkonzentration gilt. Umso wichtiger ist es daher, den Wasserverlust während der Versuche auszugleichen.

6.4.3. Additive Fertigung, Materialcharakterisierung- und Modifikation

6.4.3.1. Nomenklatur

Bevor die Fertigung der jeweiligen Einbauten erklärt wird, soll zunächst eine eindeutige Bezeichnung für die Packungen eingeführt werden, um im Folgenden einfach und schnell einzelne Varianten zu referenzieren. Jede individuelle Struktur bekommt einen Code, welcher aus den folgenden Zeilen zusammen gesetzt ist:

1. Typ der Struktur: Gyroid (GY) oder Pall-Ringe (PR)
2. Material: Metall (M) oder Polymer (P)
3. A/V- Verhältnis in m^2 pro m^3
4. R: Manche Gyroide erhalten einen einhüllenden Zylinder

Die Funktion des einhüllenden Zylinders ist die Druckbarkeit und den Stofftransport zu verbessern. Mehr dazu in Kapitel 6.5.4. Ein Gyroid aus Metall mit einem A/V-Verhältnis von $242 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ und einem Außenring wird somit als GYM242R während die Schüttung aus Pall-Ringen mit PRP350 bezeichnet wird.

6.4.3.2. Erstellung der druckbaren 3D Modelle

Bevor die Gyroidstrukturen gedruckt werden können, müssen entsprechende 3D-Modelle erstellt werden:

Schritt 1: Erstellung einer STL in Mathmod

Als erster Schritt wird mittels der Freeware Mathmod (Version 11.1) eine Wavefront (.obj) Datei erstellt. Es werden drei verschiedenen feine Versionen erstellt, um entsprechend drei unterschiedlich grobe Strukturen zu erzeugen. Dafür werden die Einstellungen in der Software so geändert, dass Strukturen mit 10×10 , 20×20 und 30×30 Wiederholungseinheiten in der Grundfläche erstellt werden. Die Länge wird auf 100 Einheiten eingestellt. Die Dateien werden exportiert und gespeichert.

Schritt 2: Solidify in Blender

Die Dateien aus Schritt 1 sind dreidimensionale Netze ohne Dicke oder Volumen und haben dimensionslose Abmessungen. Daher wird nach Öffnen der Wavefront-Datei in Blender der Befehl „skalieren“ genutzt, um alle quaderförmigen Strukturen auf eine Grundfläche von $100 \times 100 \text{ mm}$ zu normieren. Um

ihnen eine bestimmte Wandstärke zuzuteilen, werden die Dateien mittels des Befehls „solidify“ mit einer Wandstärke von 2 mm beaufschlagt. Die Dateien werden als .stl exportiert und gespeichert.

Schritt 3: Zuschneiden in Netfabb

Als dritter Schritt wird die .stl Datei in der Software Netfabb bearbeitet. Durch die komplexe Struktur haben die Dateien eine große Anzahl an Flächen und Kanten, wodurch die Bearbeitung aufwändig und zeitintensiv ist. Netfabb ist optimiert für solche Dateien und wird daher anstatt etablierter CAD-Programme verwendet. Die .stl Datei wird mit einem Zylinder mit Durchmesser 100 mm und 400 mm Länge überlappt und im Anschluss die Differenz erzeugt, wodurch eine runde Struktur aus dem Gyroidquader geschnitten wird. Als letzter Schritt wird das Modell in 2 bzw. 4 Teile zerlegt, um sie auf den jeweiligen Maschinen drucken zu können, ohne den Bauraum zu überschreiten. Eine Illustration der verschiedenen Schritte ist in Abbildung B.6 zu sehen.

6.4.3.3. Fertigung der Strukturen

Aus den stl-Dateien können nun die Strukturen gefertigt werden. Es werden dafür zwei Drucker verwendet: Formlabs Form 3L für Polymere und ein DMG Mori ReaLizer SLM 125 LB-PBF für Edelstahl.

Formlabs 3L:

Beim Formlabs 3L handelt es sich um einen Stereolithographie (SLA) Drucker. Die Dateien werden im firmeneigenen Programm Preform eingelesen und mit Stützstrukturen versehen, um die Überhänge im Gyroid abzustützen. Es wird eine Schichtdicke (Slice Thickness) von 100 μm festgelegt. Die Software teilt dann das 3D-Modell in entsprechende Scheiben, um diese nach und nach aufbauend zu drucken. Während des Druckvorhanges wird ein lichtempfindliches Harz in einem Tank vorgelegt und eine Basisplatte in diesen abgelassen. Dann wird, Schicht für Schicht, mittels einer UV-Lasers (403nm) das Harz an den gewollten Stellen aufgehärtet. Im Anschluss wird die Platte angehoben und die nächste Schicht aufgedruckt. Die Struktur wächst somit kopfüber. Sobald der Druckvorgang abgeschlossen ist, erfolgt die Nachbehandlung. Dazu wird das Gyroid von der Druckplatte gelöst und von den Stützstrukturen befreit. Mit Isopropanol werden anhaftende Reste des Harzes entfernt. Im Anschluss werden die Teile mittels einer externen UV-Lampe beleuchtet, um die Oberfläche und eventuell unvollständig belichtete Regionen endgültig auszuhärten (cure). Nach dieser Nachbehandlung ist das Teil fertig für den

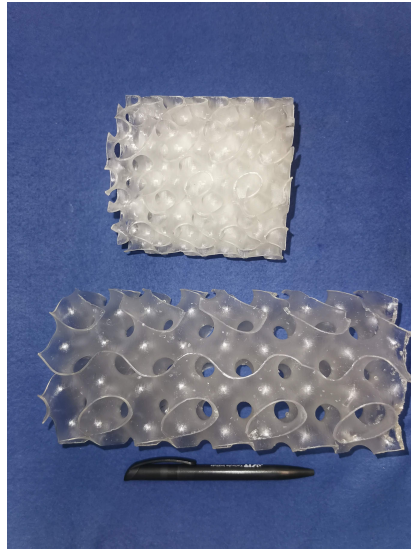


Abbildung 6.15.: Ausgedruckte Gyroidstrukturen. Unten: GYP143, Oben: GYP242

Einsatz.

Zunächst wurde Clear Resin eingesetzt, um eine transparente Struktur zu erzeugen. Wiederholte Druckfehler am Rand der Gyroide, insbesondere an überhängenden Teilen, ließen sämtliche Versuche scheitern. Daher wurde auf High Temp Resin gewechselt. Aus Erfahrungen am Institut ist bekannt, dass dieses bessere mechanische Eigenschaften beim Druck komplexer Strukturen gezeigt hat und dennoch annähernd transparent ist. Mit diesem Harz konnten die Gyroide erfolgreich gedruckt werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Die restlichen Bilder inklusive eines gescheiterten Drucks befinden sich im Anhang. Ebenso im Anhang in Tabelle B.6 sind die Druckeinstellungen aufgelistet.

DMG Mori Realizer SLM 125 LB-PBF:

Der zweite Drucker nutzt das Verfahren des Selective Laser Melting (SLM) bzw. Laser Beam Powder Bed Fusion (LB-PBF). Basis bildet dabei ebenfalls eine Grundplatte auf die eine dünne Schicht Metallpulver, in dieser Arbeit Edelstahl, aufgetragen wird. Anschließend wird mit einem Laser ein Slice des 3D-Modells in das Pulver eingeschmolzen, welches zunächst an der Grund-



Abbildung 6.16.: Gyroidstruktur aus Metall GYM242R mit Stützring.

platte anhaftet. Im Anschluss wird die Platte um die definierte Schichtdicke (hier $100\mu\text{m}$) nach unten gefahren und erneut Pulver aufgetragen. Dann wird die nächste Schicht aufgeschmolzen usw. bis die Struktur fertig ist. Im Anschluss wird das Pulver durch Schütteln und Ausblasen entfernt und die Struktur zusätzlich mit Isopropanol gereinigt. Die genauen Einstellungen sind in Tabellen B.4 und B.5 aufgeführt. Durch die Beschaffenheit des Pulvers war es hier nicht möglich die Gyroide freistehend zu drucken. Stattdessen musste ein einhüllender Zylinder um die Struktur gegeben werden, welcher die Ränder abstützen kann und so Überhänge stabilisiert. Dies ist auch in Abbildung 6.16 zu erkennen. Da durch diesen Ring in späteren Versuchen sichtlich Bypassströmungen an der Wand des Absorbers verhindert werden konnten, wurden auch Polymergyroide mit dieser einhüllenden Wand gedruckt.

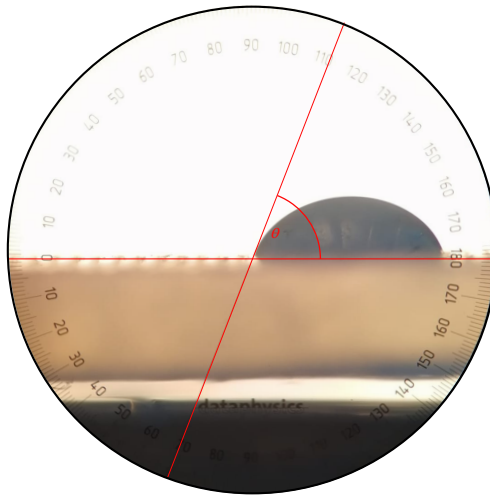


Abbildung 6.17.: Sicht durch die Optik der Kontaktwinkelmessung mit rot hervorgehobenen Hilfslinien und beispielhaftem Kontaktwinkel

6.4.4. Kontaktwinkelmessung

Um die Benetzung der einzelnen Materialien zu charakterisieren, wird der Kontaktwinkel gemessen. Dies geschieht mittels eines Messaufbaus der Firma Dataphysics vom Typ Contact Angle System OCA. Die Messungen werden auf Testplatten mit Dimensionen 5x5cm durchgeführt. Diese werden zunächst senkrecht 3D-gedruckt und wie die Gyroide nachbehandelt (siehe Kapitel 6.4.3.3). In der Testapparatur wird mittels einer Spritze ein Tropfen VE-Wasser oder einmolare L-Argininlösung abgesetzt. Nachdem sich dieser gesetzt hat, kann der Kontaktwinkel zwischen Oberfläche und Tropfen bestimmt werden. Die Sicht durch die Optik ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Jede Messung wird drei Mal durchgeführt, wobei jeweils der Kontaktwinkel auf jeder Seite des Tropfens bestimmt wird.

Zur Charakterisierung des Einflusses verschiedener Druckparameter auf die Benetzung werden Testplatten hergestellt, welche in verschiedenen Winkeln und Schichtdicken gefertigt werden. Es werden dabei Winkel von 0° bis 90° in 15° Inkrementen untersucht, sowie 50 μm und 100 μm Schichtdicke. Um die kritische Oberflächenspannung des für die Gyroide verwendeten High Temp Resins zu bestimmen, wurden Kontaktwinkel mit Medien unterschiedlicher

Tabelle 6.2.: Oberflächenspannung verwendeter Reagenzien zur Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung 3D-gedruckter Materialien.

Stoff	Oberflächenspannung σ / mN m ⁻¹
Ethanol	22
Toluol	28
Ethylenglykol	48
Formamid	57
VE-Wasser	72

Oberflächenspannung gemessen. Die Flüssigkeiten mit den entsprechenden Oberflächenspannungen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

6.4.5. Oberflächenmodifikation

Um die Benetzungseigenschaften zu verbessern und niedrigere Kontaktwinkel zu erzeugen, werden verschiedene Modifikationen der Oberfläche vorgenommen.

6.4.5.1. Lackieren

Eine einfache und günstige Möglichkeit der Modifikation stellt das Lackieren dar. In vielen weißen Standardlacken sind Metalloxide als Pigmente enthalten, welche in der Regel hydrophil sind [107]. In dieser Arbeit wird ein Weißlack auf Acrylbasis der Firma Swingcolor verwendet. Der seidenmatte Lack enthält Titandioxid und Silikate, welche hydrophile Eigenschaften versprechen. Der Lack wird mittels Pinsel in zwei Schichten auf den Probenplättchen aufgebracht, wobei die vom Hersteller angegebenen Trockenzeiten beachtet werden.

6.4.5.2. Modifiziertes Harz

Eine weiterer Ansatz ist es, analog zum Lackieren, hydrophile Partikel an die Oberfläche zu binden. Dazu wird Harz aus dem SLA Drucker (vgl. Kapitel 6.4.3.3) entnommen und mit Siliziumdioxid (SiO₂)- bzw. Magnesiumoxidpulver (MgO) vermengt. Anschließend wird die Mischung mit einem Pinsel auf die Oberfläche aufgetragen und mittels UV-Licht ausgehärtet. Als letzten

Schritt wird die Oberfläche mit Schleifpapier geglättet und so die hydrophilen Partikeln exponiert.

6.4.5.3. SiO₂-Beschichtung

Eine weitere Möglichkeit hydrophile Schichten auf der Oberfläche zu erzeugen, ist die plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung. Beim CVD wird eine reaktive Gasphase erzeugt, in der ein Precursor für die chemische Reaktion vorgelegt wird. Dieser zersetzt sich durch das Plasma in der Gasphase und das gewünschte Reaktionsprodukt scheidet sich an der Oberfläche des Materials ab. Vorteile hierbei sind die ungerichtete Abscheidung, welche gerade bei den komplexen dreidimensionalen Strukturen wie Gyroiden wichtig ist, damit auch tief in den Kanälen Schichten aufgebaut werden können. [77] Die Plasmaverstärkung des CVD-Verfahrens hat den Zweck, die Elektronentemperatur weit über die absolute Temperatur anzuheben. Dadurch werden Reaktionen ermöglicht, welche bei den herrschenden Bedingungen so nicht stattfinden würden. Das schon das Substrat und es können auch Polymere beschichtet werden. [147, 198] In dieser Arbeit soll eine hydrophile SiO₂-Schicht erzeugt werden. Dazu wird ein Silanbasierter Precursor in der Vakuumkammer verdampft und anschließend im Plasma zur Reaktion gebracht. Die verwendete Anlage stammt von der Firma PT&B. Genutzt wurde das vom Hersteller vorgegebene Standardrezept für SiO₂ Schichten mit einer Beschichtungsdauer von 90min. Durch die Unebenheiten der additiv gefertigten Proben, konnte keine Schichtdickenmessung durchgeführt werden. Es wurden Testplatten aus High Temp Resin, sowie aus ESD Resin verwendet, um zu überprüfen, ob die bessere elektrische Leitfähigkeit eine größere Anhaftung an die Oberfläche gewährleisten kann.

6.4.6. Netzmittel

Neben der Oberfläche, kann auch die L-Argininlösung selbst modifiziert werden, um die Benetzung zu verbessern. Dies kann durch Senken der Oberflächenspannung erreicht werden. Zu diesem Zweck gibt es verschiedene Netzmittel auf dem Markt. In dieser Arbeit wurden folgende Produkte auf die Eignung im DAC System hin untersucht:

- BYK 3420

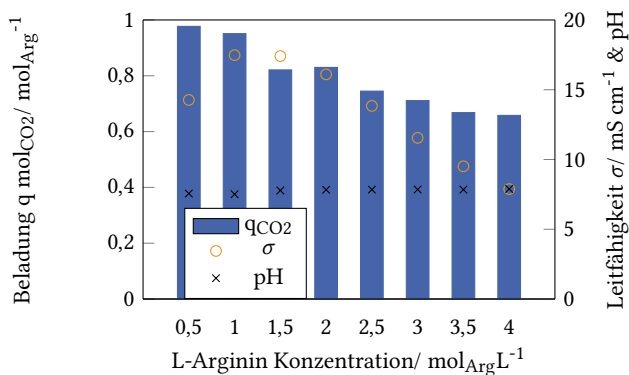


Abbildung 6.18.: Maximale CO₂ Beladung und korrespondierende Leitfähigkeit bzw. pH-Wert bei Begasung mit reinem CO₂ und unterschiedlichen L-Argininkonzentration in wässriger Lösung.

- BYK 3450
- BYK 348
- BYK 3480
- BYK 349
- BYK DYN WET 800
- Ilford ILFotol

Entscheidende Kriterien in der Bewertung sind dabei die Neigung zum Schäumen, was Probleme beim Betrieb der Sprühkolonne hervorrufen kann, sowie die quantitative Senkung des Kontaktwinkels. Ferner muss geklärt werden, ob Netzmittel Schaden an der Elektrodialyse beim Regenerieren anrichten könnten.

6.5. Ergebnisse

6.5.1. Maximale Beladung der L-Argininlösung

Vor Betrieb der Absorberkolonne muss zunächst das Zusammenspiel von CO₂ und L-Arginin charakterisiert werden. Dazu wird als erstes die maximale Beladung von wässriger L-Argininlösung bestimmt. Es werden Lösungen mit 0,5 bis 4 mol_{Arg} L⁻¹ Konzentration in 0,5 mol_{Arg} L⁻¹ Inkrementen angesetzt

und solange mit reinem CO_2 beladen, bis keine gravimetrische Änderung mehr festzustellen ist. Zusätzlich werden in jeder Probe elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Es zeigt sich, dass die maximale relative Beladung q^{max} mit der L-Argininkonzentration abnimmt. Mit $0,98 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$ maximaler Beladung bei $0,5 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$ fällt die Beladung B ab auf $0,66 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$ bei $4 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$. Die absolute Konzentration des gelösten CO_2 steigt gleichzeitig von $0,49$ auf $2,63 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ L}^{-1}$, da die L-Argininkonzentration schneller steigt als die relative Beladung sinkt. Qualitativ ist zudem eine Zunahme der Viskosität mit steigender L-Argininkonzentration beobachtbar. Die Leitfähigkeit durchläuft ein Maximum bei $1 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$ mit $17,48 \text{ mS cm}^{-1}$. Hier sind zwei gegenläufige Effekte verantwortlich. Zum einen steigt die Anzahl der freien Ladungsträger mit der CO_2 -Zugabe, da sich Carbonationen in der Lösung formieren. Andererseits sorgt die hohe L-Argininkonzentration durch Hinderung der einzelnen Ionen gegenseitig für eine geminderte Ionenmobilität dafür, sodass die Leitfähigkeit wieder sinkt [84]. Der pH-Wert ist in allen Proben fast konstant im neutralen bis sehr leicht sauren Milieu mit ca. 7,5 über alle Proben. Die Vermutung liegt nahe, dass die Reaktion zum Erliegen kommt, sobald ein neutraler pH-Wert erreicht wird. Nach der Bestimmung von q^{max} mit reinem CO_2 wird die maximal erreichbare Beladung auch mit Luft bestimmt. Dabei zeigte sich eine maximale Leitfähigkeit von $4,5 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $0,5 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$ und von $5,8 \text{ mS cm}^{-1}$ für $1 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$. Durch die lange Versuchsdauer verdunstet trotz Befeuchtung so viel Wasser, dass die gravimetrische Bestimmung der Beladung hier nicht möglich ist. Die relativ geringe Änderung durch das CO_2 ist hier durch den Wasserverlust überlagert, auch wenn anteilig weniger als 5% des Wassers verdunsten. Vor der Leitfähigkeitsmessung wurde das Wasservolumen zwar wieder aufgefüllt, jedoch reichen die Abweichungen von wenigen Millilitern hier, um die gravimetrische Messung zu sabotieren. Über die Leitfähigkeit kann aber die Beladung bestimmt werden, die entsprechende Messmethode wird in Kapitel 6.5.2 entwickelt und entsprechend der Wert für Luft bestimmt.

An dieser Stelle muss noch kurz auf die Löslichkeit von L-Arginin eingegangen werden. Wie bereits in Kapitel 6.4.2.1 erwähnt, liegt die Löslichkeit von L-Arginin in Wasser bei 20°C knapp unter $1 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$. Im Betrieb der Elektrodialyse muss zwingend verhindert werden, dass L-Argininkristalle ausfallen. Diese könnten die empfindlichen Membranen beschädigen und so den Stack zerstören. Um zu überprüfen, ob hier Gefahr von Auskristallisation besteht, wurden Lösungen mit $0,5$, 1 und $1,5 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$ vorbereitet und mit Luft begast, bis das Gleichgewicht erreicht wurde. Nach einiger Ruhezeit zeigte sich, dass

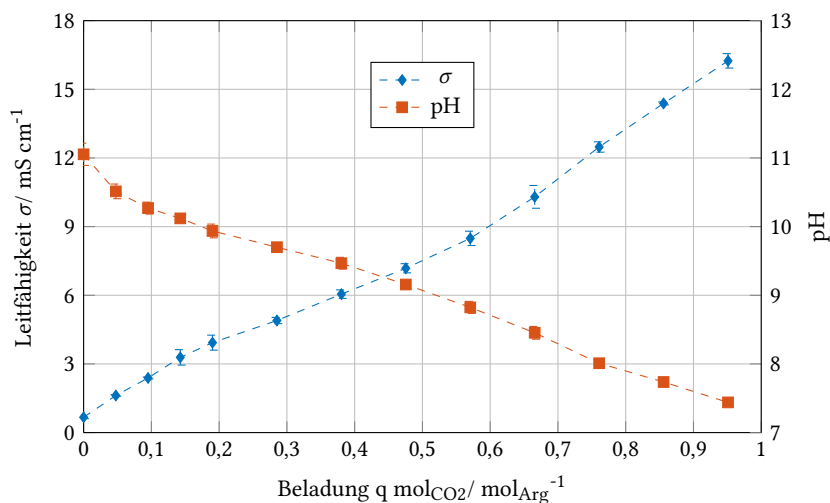


Abbildung 6.19.: Kalibrierkurve für die Korrelation der Leitfähigkeit und des pH-Werts mit der Beladung bei 20°C.

in der Lösung mit $1,5 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$ Kristalle ausfielen, die sich an der Wand des Behälters absetzten. Bei den anderen Lösungen zeigte sich dies nicht. Entsprechend fiel die Wahl für die Versuche im Absorberteststand auf eine L-Argininkonzentration von $1 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$, da sich hier keine Kristalle bilden und die relative Beladung mit CO_2 maximal ist. Zudem ist die Viskosität hier noch nahe an der von Wasser, was Pumpverluste vermeidet.

6.5.2. Kalibrierkurve für die Leitfähigkeitskorrelation

In diesem Kapitel soll eine einfache und schnelle Messmethode für die Beladung entwickelt werden, welche online im Teststand eingesetzt werden kann. Dazu werden Verdünnungsreihen angesetzt, welche Fixpunkte für eine Kalibrierkurve liefern. Das Vorgehen ist in Kapitel 6.4.2.4 beschrieben. Zunächst sollte erwähnt werden, dass sich bei Messung der Leitfähigkeit ein Zeitstandseffekt zeigte: In den ersten Stunden nach Präparation sank die Leitfähigkeit im geschlossenen Behälter leicht bis sich ein Plateau einstellte. Aus diesem Grund wurden alle Proben für die Kalibrierkurve 48h ruhen gelassen

Tabelle 6.3.: Parameter des Polynomfits für die Kalibrierkurve der Beladungsmessung.

Parameter	Wert	Einheit
a_q	0,99184	$\text{mol}_{\text{CO}_2} \text{mol}_{\text{Arg}}^{-1}$
b_q	0,7721	mS cm^{-1}
c_q	-9,7343	$\text{mS mol}_{\text{CO}_2} \text{cm}^{-1} \text{mol}_{\text{Arg}}^{-1}$

bevor die finale Messung getätigt wurde. Zudem wurde darauf geachtet, dass die Temperatur bei ca. 20°C konstant blieb. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Die Proben wurden in 10 Vol-% Inkrementen hergestellt. Die Umrechnung in die Beladung q erfolgt dann nach Gleichung 6.49 mit einer Maximalbeladung von $0,95 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{mol}_{\text{Arg}}^{-1}$. Da die Anlage vor allem im unteren Beladungsbereich operieren wird, wenn sie mit Luft betrieben wird, wurde in diesem Bereich die Auflösung verdoppelt. Sämtliche Punkte wurden drei Mal aufgenommen und die Standardabweichung bestimmt. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit von ca. $0,7 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $q=0$ auf $16,2 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $q=0,95 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{mol}_{\text{Arg}}^{-1}$ steigt. Die leichten Unterschiede hier zur Bestimmung der maximalen Beladung sind durch den erwähnten Zeitstandseffekt zu erklären. Der Verlauf der Kurve folgt einem leichten S, ähnlich einem Puffersystem, denn L-Arginin deprotoniert mehrfach. Der pH-Wert besitzt einen ähnlichen, wenn auch gespiegelten Verlauf. Reine L-Argininlösung liegt hier bei einem pH-Wert von ca. 12 und fällt auf beinahe neutrale 7,4. Um diese Kurve auch zu interpolieren, wird ein Polynomfit vorgenommen. Da im Betrieb der Versuchsanlage ohnehin nur der untere Teil der Kurve interessant ist, wird der Fit aus Genauigkeitsgründen für die Datenpunkte bis $4,5 \text{ mS cm}^{-1}$ realisiert. Ein Polynom zweiten Grades liefert eine Bestimmtheit von $R^2=0,9969$. Durch Umstellen nach q kann eine Korrelation erhalten werden:

$$q(\sigma) = a_q - \sqrt{a_q^2 - \frac{b_q - \sigma}{c_q}} \quad (6.50)$$

Die Parameter sind in Tabelle 6.3 gelistet. Die Kalibrierkurve und die genutzten Datenpunkte sind in Abbildung 6.20 gezeigt. Damit kann nach Messung der Leitfähigkeit direkt auf die Beladung der Lösung geschlossen werden und eine Onlinemessung ist möglich. Es ergibt sich eine mit Luft maximal erreichbare Beladung von $0,35 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{mol}_{\text{Arg}}^{-1}$ für eine einmolarige Argininlösung. Dies ist damit zwar nur ein Drittel der maximalen Beladung mit reinem CO_2 , allerdings ist der Zusammenhang zwischen der Beladung und der

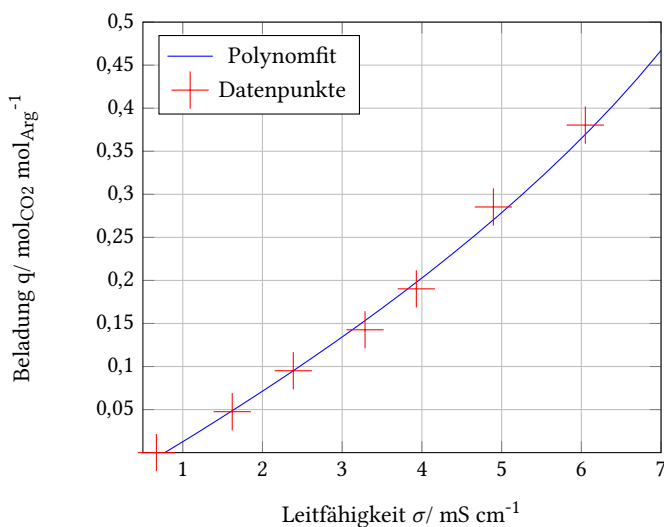


Abbildung 6.20.: Polynomfit im unteren Bereich der Beladung zur online-Berechnung der Beladung aus der Leitfähigkeit.

CO₂-Gaskonzentration nicht linear (wie beispielsweise im Henry-Gesetz) und CO₂ akkumuliert gut in der Lösung. Entsprechend ist an dieser Stelle noch einmal nachgewiesen, dass Chemisorption stattfindet und keine rein physikalische Absorption. Es ist an dieser Stelle noch anzumerken, dass auch der pH-Wert prinzipiell geeignet wäre, um die Beladung zu bestimmen. Analog zur Leitfähigkeit existiert hier ein eindeutiger Zusammenhang. Allerdings ist die Leitfähigkeit ein entscheidender Parameter im Betrieb der Elektrodialyse, da sie einen direkten Einfluss auf elektrische Verluste und die Leistungsfähigkeit hat. Entsprechend wurde in dieser Arbeit die Leitfähigkeit und nicht der pH-Wert genutzt.

Temperaturkorrektur der Leitfähigkeit:

Zuletzt muss noch der Temperatureinfluss auf die Leitfähigkeit beachtet werden. Mit steigender Temperatur steigt auch die elektrische Leitfähigkeit, da die Ionenmobilität zunimmt. Um dies zu quantifizieren, wurden einzelne Proben mit bekannter Beladung, analog zur Verdünnungsreihe oben, im Kühlschrank auf 10°C gekühlt. Anschließend wurde die Probe abgeschlossen und langsam

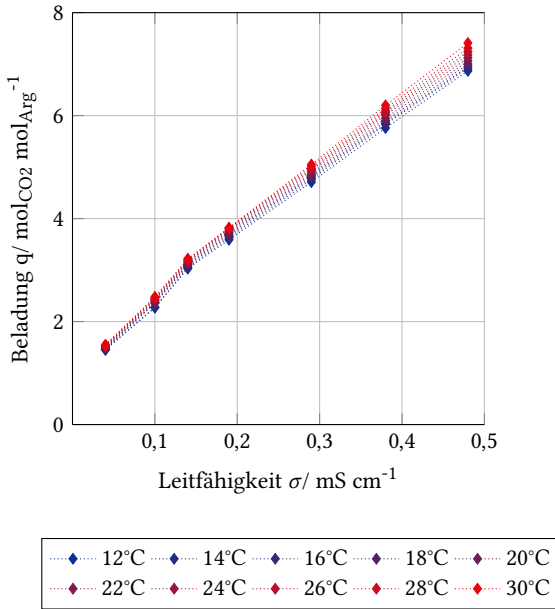


Abbildung 6.21.: Datenpunkte für die Temperaturkorrektur der Leitfähigkeit.

unter Rühren erhitzt, bis sie 30°C erreicht. Alle 2K Erwärmung wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Damit konnten die Ausgleichskurven in Abbildung 6.21 gebildet werden. Diese zeigen, wie die Leitfähigkeit in den jeweiligen Beladungszuständen steigt. Der Effekt ist bei höheren Beladungen stärker ausgeprägt, da hier mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen, welche durch die verminderte Mobilität beeinflusst werden. Der Zusammenhang innerhalb eines Datensatzes bei konstanter Beladung ist linear mit verschiedenen Steigungen und Ordinatenabschnitten. Aus diesem Umstand konnte folgende Ausgleichsfunktion definiert werden:

$$\sigma(T) = \sigma_{\text{Messwert}} + (T_{\text{Kal}} - T_{\text{Messwert}}) \cdot K_{T,i} \quad (6.51)$$

Der Satz an Proportionalitätsfaktoren $K_{T,i}$ ist in Tabelle 6.4 gelistet. Der Algorithmus zur Beladungsbestimmung besteht also aus den folgenden Schritten:

- 1: Leitfähigkeits- und Temperaturmessung

Tabelle 6.4.: Proportionalitätsfaktoren für die Temperaturkorrektur in Gleichung 6.51

Beladung q		Wert $K_{T,i}$
mol_{CO_2}	$\text{mol}_{\text{Arg}}^{-1}$	$\text{mS cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	0,04	0,0058
	0,10	0,0113
	0,14	0,0125
	0,19	0,0133
	0,29	0,0182
	0,38	0,0235
	0,48	0,0291

2. Berechnung der Beladung mit Gleichung 6.50
3. Wahl des $K_{T,i}$ mit der geringsten Differenz zur Referenzbeladung
4. Berechnung der korrigierten Leitfähigkeit mit Gleichung 6.51
5. Berechnung des finalen Werts für q nach Gleichung 6.50

Somit wurde eine Messmethode entwickelt, mit der die Beladung online bestimmt werden kann. Um nun die Performance der einzelnen Packungsdesigns bewerten zu können, muss ein standardisierter Versuchsablauf entwickelt werden.

Gleichgewichtslimitierung des Stofftransports:

In den vorangegangenen Kapiteln wurde eine Methodik erarbeitet, die es erlaubt, den Beladungszustand der L-Argininlösung anhand der Leitfähigkeit zu ermitteln. Schlussendlich soll in dieser Arbeit allerdings die Kinetik des Stofftransports bestimmt werden, um verschiedene Packungsarten zu vergleichen, denn die Kinetik entscheidet am Ende über die Dimensionen und Effizienz des Absorbers. Über die zeitliche Änderungsrate der Beladung B kann die Kinetik, im Endeffekt der Stoffstrom an CO_2 von der Luft in die Flüssigkeit, bestimmt werden. Diese Änderungsrate ist dabei einerseits von Stofftransporteffekten, wie dem Übergangswiderstand zwischen den Phasen, als auch vom Gleichgewichtszustand. Je näher die Lösung sich am Gleichgewicht befindet, desto geringer wird der Stofftransport. Um den reinen Einfluss der Geometrie auf den Stofftransport zu isolieren, muss der Effekt der Gleichgewichtshemmung berücksichtigt und kompensiert werden.

Zunächst wird der absolute Wert für die Leitfähigkeit und damit die Beladung begrenzt, um den Einfluss des Gleichgewichts gering zu halten. Wenn die Lösung eine Leitfähigkeit von $3,5 \text{ mS cm}^{-1}$ überschreitet, wird eine frische

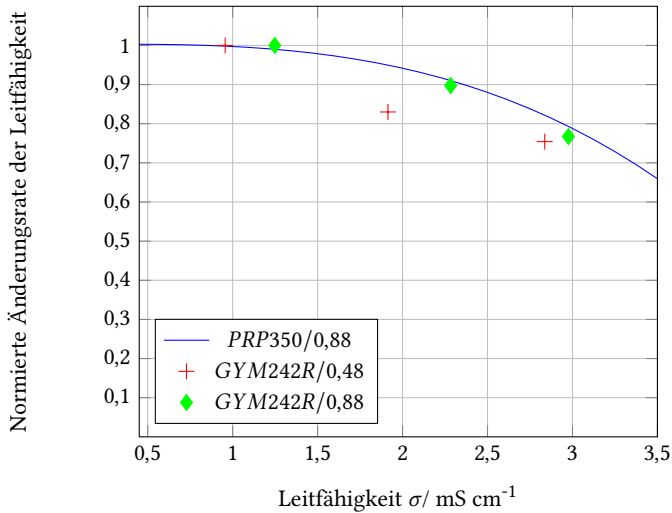


Abbildung 6.22.: Normierte Änderungsrate der Leitfähigkeit bezogen auf den jeweiligen Referenzwert (Startwert für PRP350; Versuch mit frischer Lösung für die anderen beiden Packungen (ersten beiden Punkte im Diagramm)), als Maß für die Abnahme des CO_2 -Stofftransports durch steigende Beladung. Alle Versuche mit einer Berieselungsdichte von $25,5 \text{ m}_{\text{Arg}}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Lösung angesetzt. Dies ist ein Erfahrungswert aus den Experimenten, der eine gute Balance zwischen Praktikabilität und der Größe des Einflusses bildet. Dennoch wird es zum Abnehmen des Stofftransportes mit fortschreitender Versuchslänge kommen. Um dies zu quantifizieren, wurde ein erster Langzeitversuch mit PRP350 im Betriebspunkt $25,5 \text{ m}_{\text{Arg}}^{-3} \text{ h}^{-1} / 0,88 \sqrt{Pa}$ unternommen. Der Versuch wurde so lange durchgeführt, bis eine Leitfähigkeit von $3,5 \text{ mS cm}^{-1}$ erreicht wurde. Mittels eines Differenzenquotienten wurde die Änderung der Leitfähigkeit für jeden Zeitpunkt berechnet. Diese zeitliche Änderung wurde anschließend auf die initiale Änderungsrate bei $t=0$ mit frischer L-Argininlösung normiert und geglättet. Damit kann gezeigt werden, wie stark der Stofftransport von CO_2 in die L-Argininlösung mit steigender Beladung dieser Lösung sinkt. Die Kurve ist in Abbildung 6.22 zu sehen. Es zeigt sich, dass der Stofftransport bereits im untersuchten Intervall um fast 40% sinkt. Um diesen Verlauf allgemeingültig zu verifizieren, wurden zusätzlich 6 Versuche in zwei Betriebspunkten ($25,5 \text{ m}_{\text{Arg}}^{-3} \text{ h}^{-1} / 0,48 \sqrt{Pa}$ und $25,5 \text{ m}_{\text{Arg}}^{-3} \text{ h}^{-1} / 0,88 \sqrt{Pa}$) gefahren und ebenfalls im Diagramm notiert. Diese

Tabelle 6.5.: Parameter für den Polynomfit für die Abnahme des Stofftransports.

Parameter	Wert	Einheit
A_1	-7,81546	mS cm^{-1-3}
A_2	-2,25736	mS cm^{-1-3}
A_3	5,96024e-3	mS cm^{-1-2}
A_4	1,0141	mS cm^{-1-1}

wurden mit MG242R durchgeführt. Damit wird sichergestellt, dass der Effekt nicht vom Einbau selbst stammt, da hier sowohl ein anderes Material, als auch ein anderer Packungstyp eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 6.22 eingetragen und zeigen, dass die einzelnen Punkte gut auf den Verlauf des Langzeitversuchs passen. Die drei Punkte mit niedrigem F-Faktor besitzen eine gewisse Abweichung. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Versuche mit kleinerem Luftstrom generell etwas instabiler sind, da das System zu Schwankungen neigt und der Luftstrom schwer konstant zu halten ist. Alles in allem ist also gezeigt, dass der Stofftransport signifikant abnimmt, wenn die Beladung steigt. Um den Vergleich also fair zu halten und es unpraktikabel ist für jeden Versuch eine frische Lösung anzusetzen, wird dieser Effekt kompensiert. Dazu wird der Verlauf der Abnahme aus Abbildung 6.22 mit einem Polynomfit dritten Grades beschrieben. Die Parameter sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Das reziproke Ergebnis des Polynoms wird dann mit dem Ergebnis der Absorptionsrate multipliziert, um den Zustand der Lösung zu berücksichtigen.

6.5.3. Druckverlust der Packungen

Der trockene Druckverlust wurde über einen Bereich der Gasbelastung (F-Faktor) von 0,55 bis 2,18 $\text{Pa}^{-0,5}$ gemessen und zudem wurden Messungen für verschiedene Berieselungsdichten durchgeführt. Zunächst sollen die trockenen Druckverluste verglichen werden, welche in Abbildung 6.23 dargestellt sind. Es ist zunächst festzustellen, dass alle Strukturen einen mit dem F-Faktor steigenden Druckverlust generieren. Interessant dabei ist, dass für die gedruckten Strukturen ein gekrümmter Verlauf des Druckverlustes als Funktion der Gasbelastung beobachtet wird. PRP350 als Zufallsschüttung hingegen zeigt einen linearen Verlauf im untersuchten Intervall. Dies ist

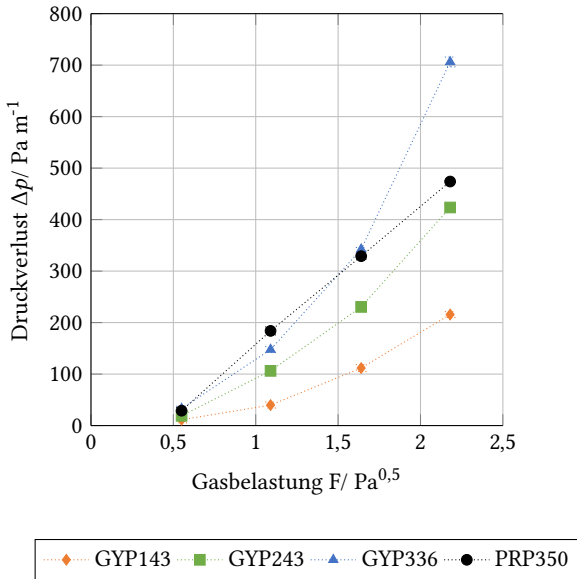


Abbildung 6.23.: Trockener Druckverlust der verschiedenen Packungen bei variabler Gasbelastung.

überraschend, da die erzwungenen Turbulenzen einen quadratischen Verlauf erzeugen sollten. GYP143 und GYP242 sind im gesamten Bereich stets unterhalb von PRP350, zeigen also einen geringen Druckverlust. GYP336 mit vergleichbaren O/V-Verhältnis zeigt auch einen ähnlichen trockenen Druckverlust bei geringen F-Faktoren. Allerdings zeigt sich ein sehr großer Anstieg hin zum obersten Datenpunkt. Hier steigt der Druckverlust auf einen recht extremen Wert von gut 700 Pa m^{-1} . Durch den gekrümmten Verlauf ist zu vermuten, dass auch die restlichen Gyroide die Pall-Ring-Schüttung bei weiter steigenden Gasgeschwindigkeiten überholen werden, es sei denn die Kurve für die Pall-Ringe krümmt sich ebenfalls nach oben. Die Linearität bei PRP350 deutet auf erzwungene Turbulenzen hin, schon bei geringen Gasfaktoren. Die vielen kleinen Kanten und unregelmäßigen Kanäle verwirbeln die Luft somit stark. In den gerichteten Kanälen der Gyroide hingegen herrscht zumindest teilweise noch laminare Strömung, was den gekrümmten Verlauf erklären könnte. Beim nassen Druckverlust zeigen sich für PRP350 und GYP143 keine messbaren Unterschiede. Die breiten Kanäle von GYP143,

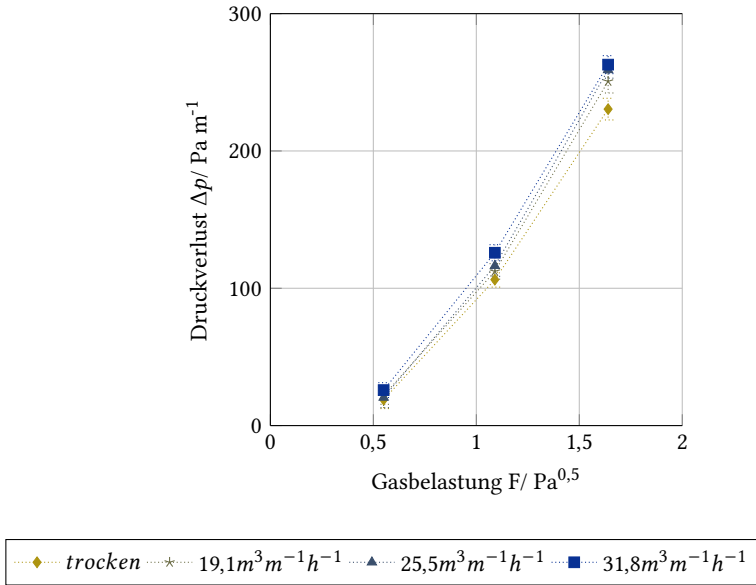


Abbildung 6.24.: Trockener und nasser Druckverlust für GYP242.

sowie die vielen kleinen verzweigten von PRP350 sorgen dafür, dass die Luft immer einen Weg findet, um durch die Struktur zu fließen. Vermutlich ist PRP350 auch für größere Flüssigkeitsbelastungen ausgelegt, da diese in industriellen Anwendungen tendenziell höher dimensioniert werden. GYP242 zeigt einen leichten Anstieg mit steigendem Flüssigkeitsvolumen um maximal 15%. Drastischer verhält sich GYP336. Sobald Flüssigkeit ins Spiel kommt, steigt der Druckverlust um ein Vielfaches, mindestens um das 3-fache, und bei geringen Gasbelastungen sogar um das 5-fache. Dies deutet darauf hin, dass hier viele Kanäle durch Rinnsale verschlossen wurden. Ein Fluten der Packung konnte nämlich im Versuch nicht beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung erhöht den Druckverlust dann nur noch wenig. Aufgrund der extremen Druckverluste wurden die Versuche für GYP336 hier nur mit 20cm Bettlänge durchgeführt, da die Anlage sonst an ihre Leistungsgrenze gestoßen wäre. Die jeweiligen Verläufe sind in Abbildung B.10 bis B.12 gezeigt. Innerhalb der unterschiedlichen Berieselungsdichten ist die Varianz geringer, aber der Sprung von trocken zu nass ist groß. Es ist zu vermuten, dass die einzelnen schmalen Kanäle der Struktur schnell fluten

und so gesperrt werden, was den Druckverlust erhöht. Die Zufallsschüttung PRP350 hingegen bietet durch die schiere Anzahl der recht kurzen und stark verzweigten Kanäle immer eine Möglichkeit für die Luft die Schüttung zu passieren, wodurch der Druckverlust gesenkt wird.

6.5.4. Absorptionsrate der Einbauten

Nachdem der Druckverlust analysiert wurde, können die Einbauten auf ihre Absorptionsrate hin charakterisiert werden. Dazu werden die Versuche gemäß Kapitel 6.4.1 durchgeführt. Für jede Variante des Absorbers wurden insgesamt 9 Versuche in zufälliger Reihenfolge durchgeführt. Dabei wurden drei Berieselungsdichten ($19,1/ 25,5/ 31,8 \text{ m}^3_{\text{Arg}}\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$) und drei F-Faktoren (0,48; 0,88; $1,43\text{Pa}^{-1}$) miteinander kombiniert. Beim sehr feinen GYP336 konnte aufgrund des in Kapitel 6.5.3 beschriebenen Flutungseffekts der Kanäle die Anlage den höchsten Punkt aufgrund des Druckverlusts nicht anfahren, weswegen der F-Faktor hier auf 1,1 reduziert wurde. Für die Gyroide mit $242\text{m}^2\text{m}^{-3}$ wurde zusätzlich ein höherer F-Faktor von 2,62 angefahren, welcher die Anlage auslastete und das Verhalten bei extremeren Gasgeschwindigkeiten zeigen soll.

Zunächst wurde das leere Absorberrohr getestet, um den Beitrag der Wände und der Tropfen zur Aktivität zu bestimmen. Ohne Einbauten handelt es sich im Prinzip um eine Sprühkolonne. Detaillierte Ergebnisse sind in Abbildung B.9 dargestellt. Die Abscheiderate r_c betrug für den leeren Absorber im Durchschnitt $1,08 \text{ gCO}_2 \text{ h}^{-1}$ mit geringer Variation über die neun Betriebspunkte. Tendenziell zeigten hohe Gasgeschwindigkeiten durch die geringere Verweilzeit der Tropfen eine etwas schlechtere Absorptionsrate. Hohe Berieselungsdichten erhöhten die Abscheidung etwas, da mehr Lösung an den Wänden verteilt wird und auch eine größere Tropfendichte vorlag. Das S/V-Verhältnis der Wände kann analog zu dem eines Zylinders bestimmt werden:

$$S/V_{\text{Rohr}} = \frac{A_{\text{Zyl}}}{V_{\text{Zyl}}} = \frac{2\pi r_{i,\text{Rohr}} L_{\text{Rohr}}}{\pi r_{i,\text{Rohr}}^2 L_{\text{Rohr}}} = \frac{2}{r_{i,\text{Rohr}}} \quad (6.52)$$

Hier beträgt das S/V-Verhältnis 40 m^{-1} . Die Wandfläche hat guten Kontakt zur Luft und die Schicht ist recht dünn, ähnlich einem Rieselfilmreaktor. Entsprechend hoch ist die Leeraktivität im Vergleich zu den Einbauten. Der Sumpf hat zwar auch einen gewissen Beitrag, welcher aber durch die geringe Fläche eher zu vernachlässigen ist. Der Zusatz von Pall-Ringen (PRP350) erhöhte

die Abscheiderate auf durchschnittlich $1,86 \text{ gCO}_2 \text{ h}^{-1}$ und maximal $2,87 \text{ gCO}_2 \text{ h}^{-1}$ (vgl. Abbildung B.7). Hauptursächlich dafür ist die gesteigerte Verweilzeit der Lösung im Absorber. Allerdings konnte eine starke Rinnsalbildung beobachtet werden, welche die Abscheiderate begrenzt. Insbesondere nahe den Wänden bildet die Flüssigkeit dicke Kanäle, welche einen Bypass zur Struktur ermöglichen und so nur wenig am Stofftransport beteiligt sind. Im Scale-Up sind Wandeffekte typischerweise weniger gravierend, sollten aber dennoch im Auge behalten werden. Am ehesten ist PRP350 durch die ähnliche spezifische Oberfläche mit GYP336 vergleichbar. Die Abscheiderate steigt bei GYP336 bei moderatem F-Faktor von $0,88\sqrt{Pa}$ um fast das Doppelte, während der Druckverlust allerdings in ähnlichem Maße steigt. Bei den höchsten angefahrenen F-Faktoren ($1,1$ für GYP336) zeigt sich ein 60%-iger Anstieg der Absorptionsrate, während der Druckverlust durch den Flutungseffekt in den Kanälen stark anstieg. Im Maximum können bis zu $4,57 \text{ g h}^{-1}$ erreicht werden. Damit kann GYP336 auf deutlich kleinerem Volumen größere Abscheideraten erreichen. Gewissermaßen ist die Leistungsdichte hier höher, allerdings auf Kosten des großen Druckverlusts.

GYP143 zeigt nur geringfügig geringere Absorptionsraten als RP350, obwohl das O/V-Verhältnis deutlich geringer ist. Vermutlich kann die geschlossene Gyroidgeometrie Wandeffekte vermeiden und die Flüssigkeit besser im Inneren halten. Allerdings zeigen sich in den sehr großen Kanälen dennoch deutliche Rinnsale. Dies ist hier auch deutlich in einer gesteigerten Varianz zwischen den einzelnen Durchläufen zu sehen (vgl. Abbildung B.1). Die Rinnsale entstehen zufällig und unterliegen somit statistischen Effekten. Einmal geformt ändern sie sich nur wenig. Hier könnten auch gepulste Düsen oder mechanische Bewegung induziert werden, um die Effekte zu reduzieren. Im Schnitt erreicht GYP143 $1,65 \text{ gCO}_2 \text{ h}^{-1}$ und ist damit lediglich 12% schlechter als PRP350 bei gleichzeitig deutlich reduziertem Druckverlust. Diese Packung eignet sich daher bei DAC-typischen Betriebsbedingungen besser als PRP350. Bei einer Erhöhung des O/V-Verhältnisses auf $242 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ wurde ein deutlicher Anstieg der Abscheiderate beobachtet, während die Schwankungen zwischen den Experimenten abnahmen. Bei den regulären Betriebsbedingungen liegt der Durchschnitt bei $2,09 \text{ gCO}_2 \text{ h}^{-1}$ mit einem Maximum von $3,04 \text{ gCO}_2 \text{ h}^{-1}$. Ein höherer F-Faktor von $2,62 \sqrt{Pa}$ konnte dabei nur eine weitere Steigerung um etwa 10% bewirken, mit einem größeren relativen Effekt bei geringen Berieselungsdichten. Damit ist der gasseitige Stofftransport bereits bei geringeren Gasgeschwindigkeiten so groß, dass hier kein weiterer Effekt zu erwarten ist und die Flüssigkeit in den Fokus von Optimierungen gerückt

werden sollte. Da GYP242 eine höhere Abscheiderate als PRP350 und gleichzeitig einen geringeren Druckverlust zeigt, ist dies der am besten geeignete Kandidat für die DAC-Anwendung.

Wie bereits erwähnt, konnten signifikante Bypassströmungen an der Wand beobachtet werden. Der kleine Spalt zwischen dem Rohr und der offenen Gyroidstruktur ermöglicht es der Flüssigkeit, die Struktur zu verlassen und an der Wand entlang bis zum unteren Ende des Betts zu fließen. Da Bypass-Ströme die durchschnittliche Verweilzeit der L-Arginin-Lösung verringern, wirken sie sich negativ auf die Abscheiderate aus. Um festzustellen, wie groß dieser Effekt ist und ob er vermieden werden kann, wurden zusätzliche Varianten von GYP242 gefertigt und getestet. Es wurde ein einhüllender Zylinder um die Struktur konstruiert, wodurch die Kanäle nicht mehr mit der Umgebung in Kontakt stehen. (vgl. Abbildung 6.16) Diese Struktur wurde sowohl in Polymer als auch in Metall gedruckt, letzteres um die Benetzungseigenschaften zu beleuchten. Die Ergebnisse mit den modifizierten GYP242R-Versionen zeigen, dass der Ring die Absorptionsrate, bei den standardmäßigen Betriebspunkten, im Durchschnitt über alle Datenpunkte um etwa 20% verbessert. Vor allem bei extremen Gasgeschwindigkeiten scheint der Ring einen deutlichen Effekt zu haben. Sowohl bei sehr kleinen, als auch beim sehr großen F-Faktor von $2,62\sqrt{(Pa)}$ ist eine signifikante Steigerung zu erkennen. Bei den Versuchen war nur sehr minimale Bypassströmung vorhanden, welche zwischen Wand und Struktur floss. Die Abschwächung des Wandeffekts ist zudem interessant, da beim Scale-Up durch das geringere S/V-Verhältnis, Wandeffekte generell geringer ausfallen. Somit sollten die Werte von GYP242R für etwaige Auslegungen bzw. die TEA herangezogen werden, auch wenn bei der Fullscale-Anlage nicht unbedingt mit einem umhüllenden Zylinder gearbeitet wird.

Alle zuvor besprochenen Strukturen basieren auf Polymermaterialien, die keine vollständigen Benetzungseigenschaften aufweisen (mehr dazu in Kapitel 6.5.6). Da die Benetzung die reale Phasengrenzfläche beeinflusst, welche maßgeblich den Stofftransport limitiert, wurde GYP242R in Edelstahl gefertigt, um diesen Effekt zu quantifizieren. Metalle haben üblicherweise sehr gute Benetzungseigenschaften und wurden daher in dieser Untersuchung als vollständig benetzende Referenz herangezogen. Die Ergebnisse in Abbildung 6.25 zeigen, dass keine signifikante Steigerung der Absorptionsrate im Vergleich zu GYP242R erreicht wurde. Obwohl zu erwarten wäre, dass eine bessere Benetzung auch den Stofftransport erhöhen würde, da die aktive Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche ebenfalls zunimmt, bleibt dieser Effekt bei

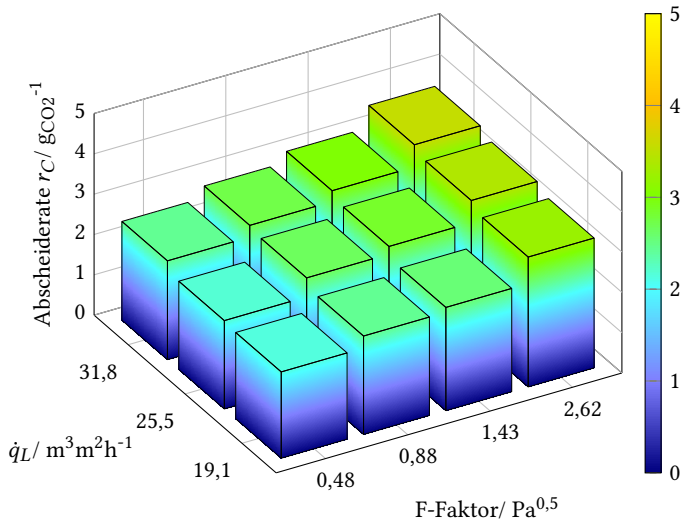


Abbildung 6.25.: CO_2 -Abscheiderate für GYM242R.

dieser speziellen TPMS-Geometrie aus. Mutmaßlich ausschlaggebend dafür ist, dass die Benetzung des Polymers ausreicht, um alle nach oben zeigenden Teile der Struktur zu befeuchten, während die Überhänge trocken bleiben. Auch eine verbesserte Benetzung kann hier keine Abhilfe leisten. Dennoch könnte eine gute Benetzung bei anderen Geometrien und Materialien zu einem besseren Stofftransport führen. Daher werden im folgenden Kapitel die Benetzungseigenschaften der verwendeten Materialien untersucht.

6.5.5. Geruchseliminierung mittels Aktivkohle

Wie bereits in einem früheren Kapitel erwähnt, verbreiten Aminosäuren Gerüche, die im Allgemeinen als unangenehm empfunden werden. L-Arginin ist hier keine Ausnahme, auch wenn die Geruchsentwicklung deutlich reduziert ist im Vergleich zu anderen Aminosäuren wie z.B. Ornithin. Dennoch soll in diesem kurzen Abschnitt eine Gegenmaßnahme erläutert werden, da gerade im Gebäudekontext diese olfaktorische Belastung inakzeptabel ist. Dazu wurde ein KFZ-Innenraumfilter mit Aktivkohleschicht (MANN-FILTER CUK2545) an den Abluftstrang der Absorbieranlage angeschlossen (vgl.

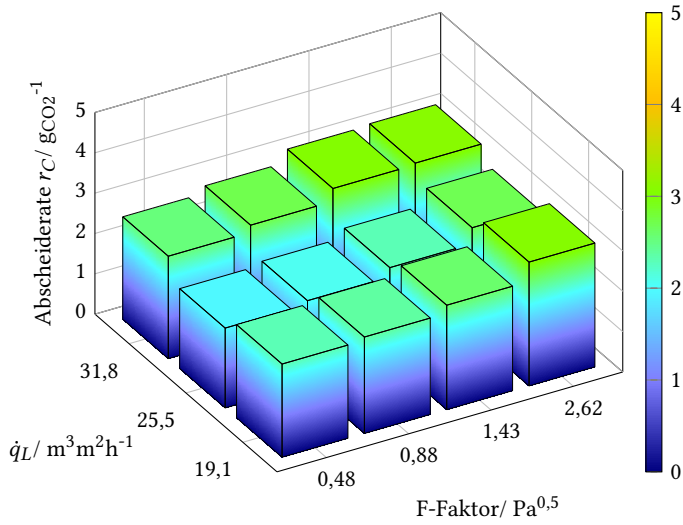


Abbildung 6.26.: CO₂-Abscheiderate für GYP242.

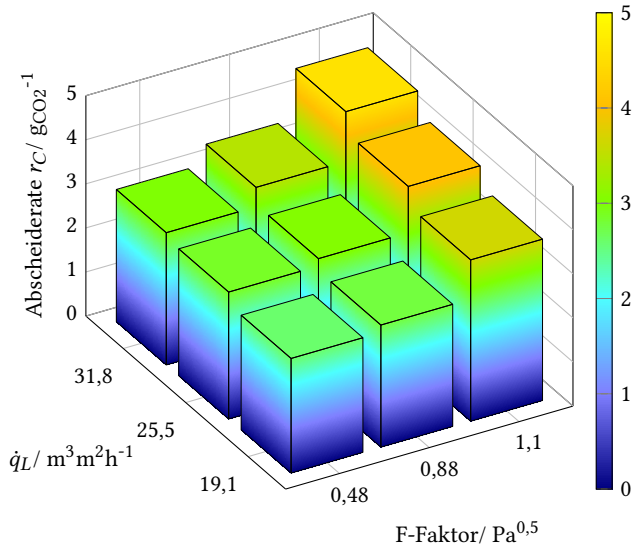


Abbildung 6.27.: CO₂-Abscheiderate für GYP336.

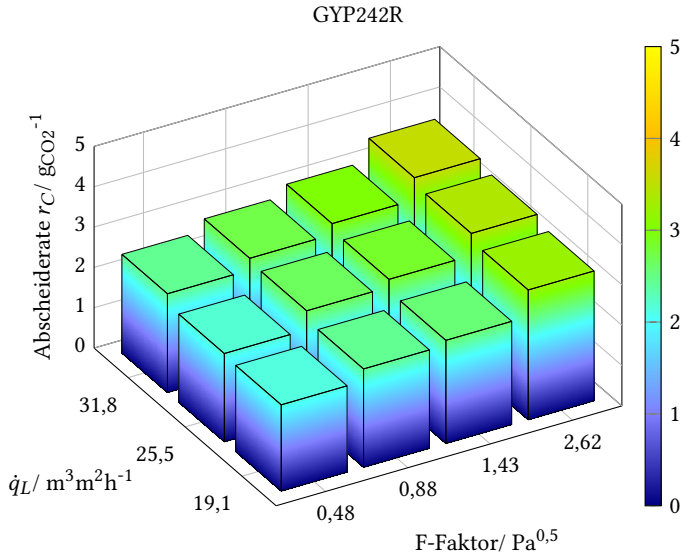


Abbildung 6.28.: CO₂-Abscheiderate für GYP242R.

Abbildung B.4) und ein normaler Betrieb durchgeführt. Qualitativ konnte, durch mehrere Personen bestätigt, eine deutliche Reduzierung bzw. Vermeidung des unangenehmen Geruchs im Technikum erreicht werden. Dies ist ein wichtiger Schritt in Richtung Anwendung im Gebäudeinnern.

6.5.6. Benetzungseigenschaften und Oberflächenmodifikationen

Wie im vorherigen Kapitel erklärt, spielen Benetzungseigenschaften eine entscheidende Rolle im Absorptionsprozess. Auch wenn der Gyroid aus Metall keine entscheidende Verbesserung brachte, zeigt Gleichung 6.27, dass die kritische Oberflächenenergie eine Rolle spielt. Um diese zu reduzieren, wurden unterschiedliche Maßnahmen getroffen (vgl. Kapitel 6.4.5). Als Maß für die Benetzung wurde der Kontaktwinkel mit Wasser und einmolarer L-Argininlösung gemessen. Als erstes sollte die kritische Oberflächenspannung des High Temp-Resins bestimmt werden. Dazu wurde der Kontaktwinkel

mit den jeweiligen Chemikalien vermessen und die Ergebnisse wurden im Zismannplot in Abbildung 6.29 dargestellt. Es zeigt sich eine kritische Oberflächenspannung von $\sigma_c = 34,6 \text{ mN m}^{-1}$. Dieser Wert wird später zur Modellierung des Stofftransports genutzt (vgl. Kapitel 6.5.7).

6.5.6.1. Variation des Druckwinkels

Da additiv gefertigte Strukturen stets aus Schichten aufgebaut werden, ist die Oberfläche automatisch strukturiert. Zunächst wurde also die Orientierung der Druckrichtung variiert zwischen 0 und 90°. Zum Test wurden quadratische Plättchen gedruckt; 0° bedeutet, dass diese flach auf dem Druckbett liegen und 90°, dass diese aufrecht stehend gedruckt werden. Zunächst ist festzuhalten, dass Proben aus dem SLE Drucker (Metall) stets zu einem Verlaufen des Tropfens und somit zu einer vollständigen Benetzung geführt haben. Eine Auflistung der Kontaktwinkel ist daher nicht nötig oder möglich. Die Ergebnisse für High Temp Harz sind in Tabelle 6.6 und 6.7 für die beiden Schichtdicken 50 und 100 μm dargestellt. Es wurden dabei Unterschiede festgestellt, aber kein klares Muster. Bei 100 μm und 0° Druckwinkel liegt ein Minimum für L-Argininlösung bei 73° Kontaktwinkel vor. Ein Druckwinkel von 15° schneidet mit 111° Kontaktwinkel am schlechtesten ab, während die Werte hin zu größeren Druckwinkeln wieder fallen, mit Ausnahme eines leichten Anstiegs bei 90°. Die Werte für VE-Wasser laufen parallel mit ca. 10° geringeren Kontaktwinkeln. Für 50 μm Schichtdicke sind die Werte im Schnitt vergleichbar. Hier ist ebenfalls das Minimum bei 0° zu erkennen. Allerdings schwankt der Kontaktwinkel mit steigendem Druckwinkel, um ultimativ bei 90° sein Maximum zu entwickeln, welches betragsmäßig fast gleich zum Kontaktwinkel bei größeren Schichten und 15° Druckwinkel ist. Vermutlich entstehen durch die Schichten treppenartige Strukturen, welche in gewissen Schichtdicke/Druckwinkel-Kombinationen gerade solche geometrischen Abmessungen haben, dass eine Art Lotuseffekt entsteht, welcher den Kontaktwinkel ansteigen lässt. Diese Kombinationen sollten, wenn möglich, bei zukünftigen Bauteilen vermieden werden. Auch bei 50 μm Schichtdicke besteht eine konstante Differenz von etwa 10° im Kontaktwinkel zwischen VE-Wasser und L-Argininlösung.

Tabelle 6.6.: Kontaktwinkel von High Temp-Resin mit unterschiedlichen Druckwinkeln bei einer Schichtdicke von $100\mu\text{m}$.

Druckwinkel °	Medium	
	VE-Wasser	1 molar L-Arginin
0	$61,8 \pm 4,0$	$73,0 \pm 2,1$
15	$106,7 \pm 3,5$	$111,0 \pm 2,2$
30	$106,3 \pm 2,4$	$97,2 \pm 4,0$
45	$88,0 \pm 2,3$	$92,0 \pm 2,8$
60	$78,5 \pm 6,3$	$85,8 \pm 3,2$
75	$78,3 \pm 1,5$	$80,7 \pm 3,9$
90	$85,3 \pm 5,9$	$84,8 \pm 2,9$

Tabelle 6.7.: Kontaktwinkel von High Temp-Resin mit unterschiedlichen Druckwinkeln bei einer Schichtdicke von $50\mu\text{m}$.

Druckwinkel °	Medium	
	VE-Wasser	1 molar L-Arginin
0	$68,2 \pm 4,6$	$77,2 \pm 3,2$
15	$88,2 \pm 4,9$	$88,8 \pm 1,8$
30	$80,7 \pm 3,7$	$83,2 \pm 4,2$
45	$73,7 \pm 3,5$	$82,5 \pm 4,1$
60	$89,8 \pm 5,9$	$94,2 \pm 3,8$
75	$79,7 \pm 2,1$	$94,0 \pm 5,3$
90	$102,8 \pm 2,8$	$111,5 \pm 4,9$

6.5.6.2. Oberflächenmodifikation

Im Anschluss an die Druckwinkelvariation wurden die in Kapitel 6.4.5 beschriebenen Oberflächenmodifikationen angewandt. Druckwinkel für alle Versuche war hier 0° . Es zeigt sich, dass sämtliche Modifikationen eine gewisse Verbesserung erreichen konnten. Bei der MgO-imprägnierten Resin-Schicht ist der Effekt allerdings minimal. Interessant ist, dass die Siliziumdioxid-Resin-Schicht einen größeren Effekt auf den Kontaktwinkel mit Wasser hat und diesen auf $21,1^\circ$ absenkt, während der Effekt auf die L-Argininlösung mit $70,3^\circ$ minimal ist. Hier könnten auch Viskosität und Rauigkeit nach dem Schleifen eine ungünstige Kombination bilden. Die titanoxidhaltige Farbe konnte ebenfalls mit gut 30° einen guten Effekt auf Wasser und mit ca. 55° einen moderaten Effekt auf L-Arginin erzeugen. Dies wäre eine günstige Mo-

difikation mit großer Verfügbarkeit und immerhin moderatem Effekt. Schon reines Schleifen konnte den Kontaktwinkel allerdings auf 56° mit Wasser und 67° mit L-Argininlösung senken. Dies unterstützt die Theorie mit dem Lotuseffekt und zeigt, dass zumindest ein Teil der Verbesserungen auf eine glattere Oberfläche zurückgeführt werden kann. Die besten Ergebnisse konnte mit per PE-CVD abgeschiedenem Siliziumdioxid erzeugt werden. Hierbei ist zunächst anzumerken, dass als erstes Proben aus ESD-Resin beschichtet wurden. Die elektrische Leitfähigkeit des Materials versprach eine verbesserte Beschichtung, da die Reaktanten durch eine angelegte Spannung zum Substrat gezogen werden. Allerdings zeigte sich keine Verbesserung der Beschichtung und ESD-Resin hatte deutlich verminderte mechanische Eigenschaften mit verschlechterter Druckbarkeit. Aus diesem Grund wurde dieses Material nicht weiter betrachtet. Mit den SiO_2 -Schichten konnte ein Kontaktwinkel mit L-Arginin von unter 40° erzeugt werden. Der Tropfen für VE-Wasser war so dünn, dass er schwer zu messen war. Ein vollständiges Verlaufen konnte nicht beobachtet werden, allerdings war der Kontaktwinkel unter 15° . Diese Methode ist relativ etabliert und kosteneffektiv, allerdings sollte weiter geprüft werden, ob die Beschichtung in die engen Kanäle der komplexen Gyroidstrukturen eindringen kann. Ein erster Versuch mit GYP242 zeigte zumindest optisch, dass die SiO_2 -Schicht hin zum Innern der Struktur dünner wird. Ob im Zentrum genügend Material ankommt ist also fraglich.

Nach der Modifikation der Oberflächen wurden zusätzlich die aufgezählten Netzmittel getestet. Zunächst wurde festgestellt, dass viele der Produkte zu starker Schaumbildung neigten. Dies war im Teststand nicht akzeptabel, da der Schaum schnell die komplette Anlage inkl. Sensoren und sonstiger Elektronik flutete. Es wurden zwei Netzmittel identifiziert, welche eingesetzt werden könnten, da hier die Schaumbildung nur moderat war: BYK3480 und BYK DYN WET800. Mit einer Konzentration von 0,5 Vol-% konnte BYK3480 den Tropfen bei der Kontaktwinkelbestimmung zum Verlaufen bringen, BYK DYN WET800 konnte Kontaktwinkel mit L-Arginin von $19,3^\circ \pm 1,8^\circ$ erzeugen. Die Ergebnisse der Testläufe sind in Tabellen B.7 und B.8 gezeigt. Da BYK DYN WET800 schlechtere Ergebnisse im Kontaktwinkeltest brachte, wurde für dieses Netzmittel nur GYP336 untersucht. Gleichzeitig wurde BYK3480 auf allen drei Gyroiden getestet. Es zeigte sich, dass die Absorptionsrate durchaus stieg. Die größten Effekte sind bei GYP143 zu verzeichnen, was erwartbar ist, da die grobe Struktur zu Rinnsalen neigte. Vor allem bei geringen Berieselungsdichten und F-Faktoren konnten Verbesserungen um bis zu 75% beobachtet werden. Im Bereich hoher F-Faktoren und Berieselungsdichten zeigten keine der Gyroide Verbesserungen. Ein Ausreißer mit über 3,5-facher

Tabelle 6.8.: Kontaktwinkel von High Temp Resin für verschiedene Arten der Oberflächenmodifikation

Modifikation -	Kontaktwinkel in°	
	VE- Wasser	1 molar L-Arginin
Resin + MgO	60,3±4,7	75,0±1,8
Resin + SiO ₂	21,2±4,3	70,3±1,5
Farbe	33,3±5,4	54,7±3,0
Geschliffen	56,0±2,8	66,7± 4,1
CVD SiO ₂	<15°	38,7± 3,5

Steigerung bei GYP242 wird nicht berücksichtigt. Die restlichen Versuche mit dieser Struktur zeigten Steigerungen um 15-30%. Bei GYP336 konnten nur noch im untersten Betriebspunkt Verbesserungen bis 15% gemessen werden, während sich im obereren Bereich nichts mehr tut. Dies zeigt, dass vor allem Rinnsale die Absorption beeinflussen. BYK DYN WET 800 schneidet ähnlich ab. Auch hier können die unteren Betriebspunkte profitieren, während nach oben wenig Unterschiede zu messen sind. Die Ergebnisse stehen zunächst im Gegensatz zu den geringen Verbesserungen, welche mit GYM242R erzielt wurden, da dieser theoretisch auch sehr gute Benetzungseigenschaften hat. Auch bei den hier genutzten Netzmitteln kam es zu Schaumbildung, vor allem im Sumpf, welcher durch die sehr große Oberfläche den Stofftransport verstärkt. Entsprechend könnte dies einen großen Anteil an der Zunahme haben. Zudem verändern Netzmittel die Phasengrenzfläche, da sich die Moleküle hier ansiedeln. Auch ein Effekt dieser Ansiedelung auf den Stoffübergang ist möglich. Zuletzt bleibt die Möglichkeit, dass Schaum im Innern des Gyroids dazu führt, dass auch überhängende Teile der Struktur benetzt werden oder das Metall doch nicht so ideal benetzt wird wie gedacht. Der Einsatz von Netzmitteln wirkt also zunächst sinnvoll, allerdings ist es fraglich inwieweit die Elektrodialyse Netzmittel akzeptieren kann. Die Trennwirkung der Membranen kann laut Aussage des Herstellers gestört und im schlimmsten Fall beschädigt werden. Zudem könnten unvorhergesehene Abbauprodukte entstehen und im schlimmsten Fall ausfallen. Damit zeigt diese Testreihe zwar den Effekt von besser benetzenden Lösungen auf die Gesamtpformance, allerdings ist ein Einsatz so erst einmal nicht möglich.

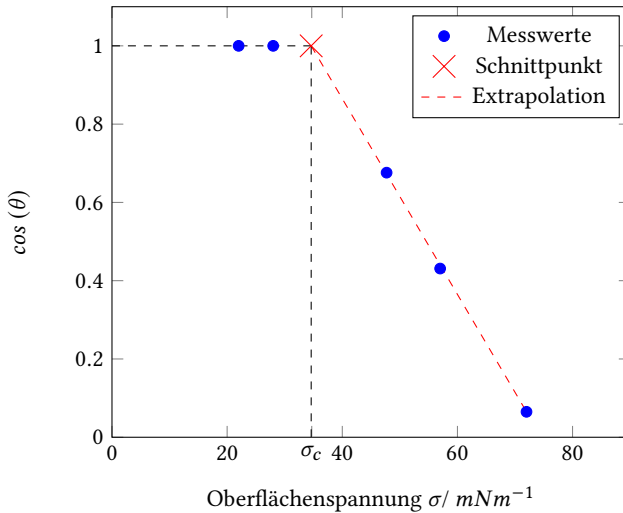


Abbildung 6.29.: Zisman Plot für die Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung von High Temp Resin bei 0° Druckwinkel. Schnittpunkt bei $34,6 \text{ mNm}^{-1}$

6.5.7. Modellierung von Stofftransport, Druckverlust und $k_L A$ -Werten

Mit der Modellierung des Druckverlusts sollen für die neuartigen Gyroidstrukturen Berechnungsvorschriften zur Vorhersage des Druckverlusts gefunden werden. Dafür wurde Gleichung 6.34 auf die jeweiligen Geometrien angewandt. Der Parameter C_p wurde mittels der least-square-Methodik berechnet, sodass der berechnete Druckverlust bestmöglich mit den Messdaten übereinstimmt. Der Wert wurde mit einem Inkrement von 0,01 auf $C_p = 0,521$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.30 gezeigt. Es ist eine gute Passgenauigkeit für die drei verwendeten Strukturen zu sehen, welche mit einem einzigen Beiwert erreicht werden konnte. Damit zeigt sich, dass Standardgleichungen für den Druckverlust relativ simpel auf die neuartigen Gyroid-Strukturen adaptiert werden können.

Es wurde zudem versucht, den nassen Druckverlust nach Gleichung 6.40 zu bestimmen: Das Modell hat hier allerdings keine sinnvollen Werte produziert. Bei der Berechnung zeigten sich geringere Druckverluste bei Anwendungen der Modellgleichung für den berieselten Absorber. Da dies physikalisch nicht

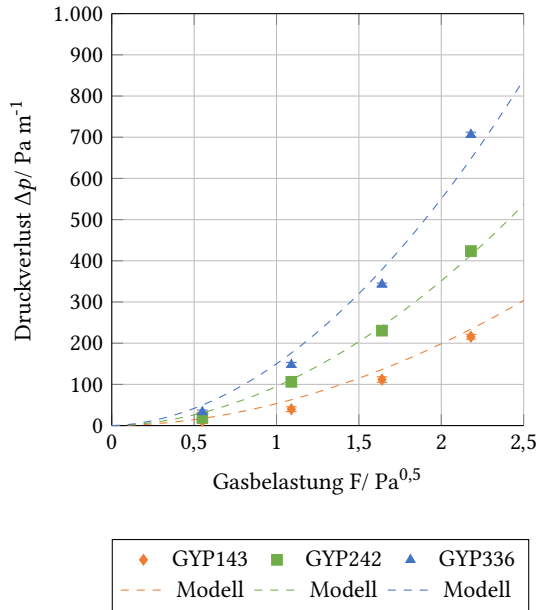


Abbildung 6.30.: Trockener Druckverlust der Gyroide im Vergleich mit den Modellen.

nachvollziehbar ist, zeigt sich, dass die Gleichung nicht anwendbar ist. Für die genaue Bestimmung des berieselten Druckverlusts muss also in Zukunft eine Anpassung des Modells oder ein besser passendes Modell gefunden werden. Im Anschluss wurde dann das Stofftransport-Modell aus Kapitel 6.3.1 auf die jeweiligen Einbauten und Betriebspunkte angewandt. Die detaillierten Ergebnisse sind in Tabellen B.9 bis B.11 abgebildet. Zunächst wird der Benetzungskoeffizient gemäß Onda et al. nach Gleichung 6.27 berechnet. Es ergeben sich Werte von 33, 36 und 39% für die drei Berieselungsdichten 19,1, 25,5 und $31,8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Damit erhärtet sich der Verdacht, dass nur ein relativ kleiner Teil der Fläche wirklich für den Stofftransport zur Verfügung steht. Die Stofftransportmodellierung zeigt, dass das Modell im unteren Bereich der Flüssigkeitsbelastung bzw. Gasgeschwindigkeit relativ gute Vorhersagen trifft, während bei höheren Werten der Stofftransport unterschätzt wird. Vermutlich ist hier einerseits die Benetzung besser als erwartet, zum anderen spielen hier auch Wandeffekte und die Blindaktivität eine größere Rolle. Im Sumpf steht mehr Flüssigkeit und mehr Tropfen sind in der Luft. All dies

führt zu zusätzlichem Stofftransport. Für ein genaueres Modell müssten hier also noch eine Vielzahl gezielter Versuche gefahren werden, um all diese Effekte zu quantifizieren.

Wegen dieser Ungewissheit über die am Stofftransport beteiligte Oberfläche wurden in dieser Arbeit nicht die eigentlich aussagekräftigeren k_L -Werte, sondern k_{La} -Werte berechnet, welche bereits die Fläche beinhalten. Es wurden dabei k_{La} -Werte im Bereich von 0,09 bis 0,64 s⁻¹ gefunden. Zum Vergleich, Carbon Engineering berechnete für ihre Pilotanlage mit Brentwood-Packungen einen k_{La} -Wert von 0,273 mit einem S/V-Verhältnis von 210 m²m⁻³ und dem Lösungsmittel KOH [91]. Kasturi et al. untersuchten ebenfalls Brentwood-Packungen für DAC-Zwecke, modifizierten sie jedoch mit verschiedenen Materialien, um die innere Oberfläche und damit den Stofftransport zu steigern. Sie fanden k_{La} -Werte zwischen 0,026 und 0,34. Das Lösungsmittel war 3-molare Kalium-Sarkosin-Lösung während das O/V-Verhältnis auf 885 m²m⁻³ geschätzt wurde. Eine genaue Bestimmung war hier nicht möglich, da die Füllmaterialien keine geregelte Struktur hatten [89]. Die k_{La} -Werte in dieser Arbeit liegen innerhalb der Bereiche, die in den beiden anderen Studien für DAC-Anwendungen ermittelt wurden, was die Gyroide wettbewerbsfähig macht. Mit weiteren Optimierungen könnte das komplette Potential geschöpft werden. So lohnt sich ein Blick in asymmetrische Strukturen oder weitere Geometrien aus dem TPMS-Feld.

6.5.8. Betrieb der Elektrodialyse

In der bisherigen Arbeit wurde der Fokus auf die Absorption von CO₂ in der L-Argininlösung gelegt. Gerade für die TEA ist es aber entscheidend, dass auch die Desorption betrachtet wird. In diesem Kapitel wird daher der Testbetrieb der Elektrodialyse beschrieben, um essentielle Betriebsparameter zu erhalten. Prinzipiell wurde die Elektrodialyse dabei mit Standardparametern nach Herstellerangabe betrieben. Dies bedeutet, dass die Leitfähigkeit der Zitronensäure auf ca. 6 mS cm⁻¹ und die der NaOH-Lösungen auf 36-38 mS cm⁻¹ eingestellt wurden. Die 40L L-Argininlösung wurden mit reinem CO₂ bis auf 12,5 mS cm⁻¹ beladen. Eine vollständige Beladung ist hier nicht nötig, da dieser Betriebszustand mit Luft ohnehin nicht möglich ist. Die Dialyse wurde angeschaltet und zunächst nur die Beheizung aktiviert, um die vom Hersteller als optimal erachteten 45°C zu erreichen. Nach Erreichen wurde der Strom im Stack zugeschaltet. Die Anlage wurde stromkonstant mit I=17A gefahren.

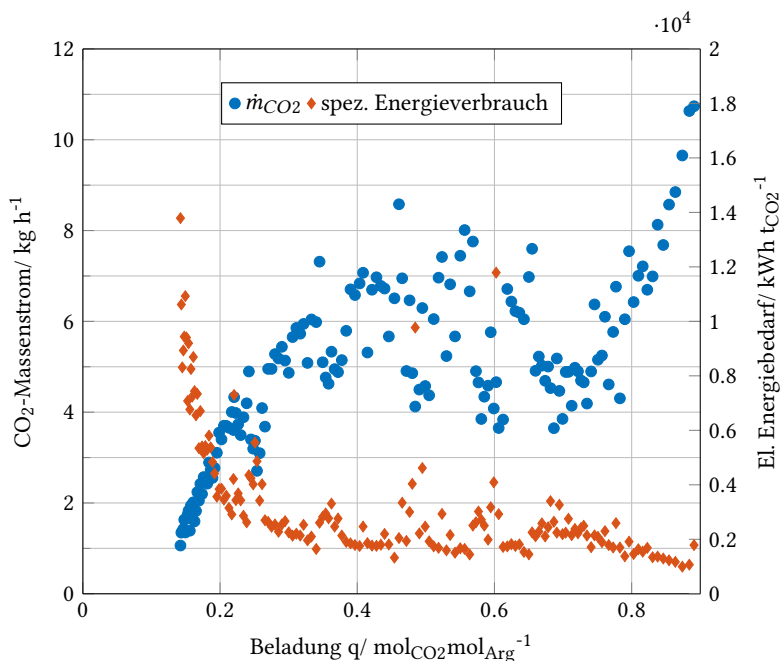


Abbildung 6.31.: Testbetrieb der Elektrodialyse mit Ergebnissen zum spezifischen elektrischen Energiebedarf und CO_2 -Massenstrom aus dem Desorber.

Der Versuch wurde beendet, sobald die L-Argininlösung eine Leitfähigkeit von 3 mS cm^{-1} unterschritt. Dies ist bereits unter dem vorgesehenen Limit von 4 mS cm^{-1} der Anlage, es sollte aber möglichst tief gefahren werden um in diesem für Luft spannenden Bereich Daten zu generieren. Wie und ob dies auch im Standardbetrieb der Anlage möglich ist, muss mit dem Hersteller geklärt werden. Aus der Leitfähigkeit wurde dann die aktuelle temperaturkorrigierte Beladung bestimmt und aus dieser die CO_2 -Abnahme. Durch zu große Gasleckagen und Totvolumina im Innern der Anlage entpuppte sich eine Gasvolumenmessung in ausreichender Präzision am Ende der Anlage als nicht zielführend. Zusätzlich zum CO_2 -Strom wurde der aktuelle elektrische Energiebedarf bestimmt. Dieser ergibt sich aus der aktuellen elektrischen Leistung $P_{el} = U \cdot I$ und dem CO_2 -Strom. Beide Werte sind in Abbildung 6.31 abgebildet. Es zeigt sich zunächst eine relativ große Streuung der berechneten Werte. Obwohl die Messwerte der Leitfähigkeit mit einer Genauigkeit

von $0,1\text{mS cm}^{-1}$ präzise sind, führen hier durch die kurzen Zeitintervalle der Messung geringste Schwankungen zu relativ großen Abweichungen in den Messdaten, auch nach Glättungen. Dennoch kann beobachtet werden, dass, während die elektrische Leistung über den Verlauf des Experiments konstant bleibt, der CO_2 -Massenstrom sinkt. Zunächst zeigt sich ein steiler Abfall zu Beginn. Sicherlich können hier Ausgasungseffekte durch die erhöhte Temperatur und die hohe Beladung nicht ausgeschlossen werden, welche CO_2 zusätzlich aus der Lösung treiben. Die Anlage erreicht in diesem Fenster die vom Hersteller angegebenen 10kg CO_2 pro Stunde. Gleichzeitig ist hier auch der spezifische Energiebedarf minimal, da die elektrische Leistung auf mehr CO_2 aufgeteilt wird. Mit Fortschreiten des Experiments nimmt der CO_2 -Massenstrom immer weiter ab. Dadurch steigt in gleichem Maße der spezifische elektrische Energiebedarf. Nahe dem Abschaltpunkt zeigt sich ein fast asymptotisches Verhalten, sodass der Massenstrom gegen 0 strebt, während der spezifische Energiebedarf stark steigt. Es sollte daher jenseits von diesem steilen Anstieg betrieben werden. Im mit Luft erreichbaren Bereich unter $0,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ mol}_{\text{Arg}}^{-1}$ entsteht immerhin ein kurzes nutzbares Betriebsfenster, bevor der exponentielle Anstieg einsetzt. Hier kann mit ca. $2'000\text{kWh}$ elektrischer Energie je Tonne CO_2 gerechnet werden. Dies ist zwar höher als die $1'000\text{kWh t}_{\text{CO}_2}^{-1}$, welche vom Hersteller angestrebt sind, aber immer noch in einem wettbewerbsfähigen Bereich. Der Massenstrom beträgt mit $5\text{kg}_{\text{CO}_2} \text{ h}^{-1}$ etwa die Hälfte des Optimalwerts. Diese Werte wurden in die TEA übernommen.

6.5.9. Techno-Ökonomische Analyse

Die TEA wurde analog zur der für die HVAC-Simulation durchgeführt mit Berechnungsvorschriften aus Kapitel 5.2.10. Es wurde ebenfalls eine Lernrate von 15% und ein Opexfaktor von 3,7% angenommen. Als Stückzahl wurden auch hier 30'000 Einheiten angenommen für den Lernratenansatz. Der Capex für die Absorbereinheit wurde berechnet, indem die Querschnittsfläche des Absorbers linear skaliert wurde, um die Abscheidungsrate der BPMED-Einheit von 5 kg pro Tag zu erreichen ($1667\text{t}_{\text{CO}_2}\text{a}^{-1}$ bei 8000ha^{-1}). Der Flächenzuwachs wurde dann mittels folgender Beziehung bestimmt:

$$A_{\text{Abs}} = \frac{m_{\text{CO}_2, \text{Des}}}{m_{\text{CO}_2, \text{Labor}}} \cdot \frac{D_{\text{Labor}}^2 \cdot \pi}{4} \quad (6.53)$$

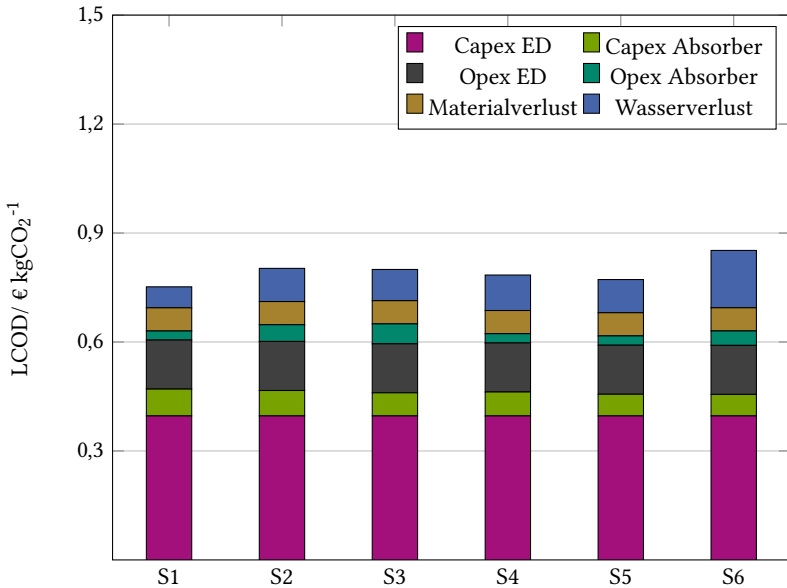


Abbildung 6.32.: Ergebnisse der TEA für die sechs Szenarien mit 3D gedruckten Einbauten und der Elektrodialyse im Pilotenstatus.

Dabei ist t_{FLH} die Anzahl der Volllaststunden im Jahr (8'000h). Die Kosten der Einbauten wurden entweder anhand des verbrauchten Harzes im 3D-Drucker bestimmt oder gleich den volumetrischen Kosten der Pall-Ring-Schüttung angenommen. Beim 3D-Druck wurden dabei die unteren zu erwartenden Kosten von 48ct pro cm^3 aus dem Springer Handbook of Additive Manufacturing verwendet [133]. Es wurde je ein Lang-Faktor von 1 verwendet und ein Abschreibzeitraum von 20 Jahren gewählt. Die Energiekosten für Pumpe und Ventilator wurden aus den jeweiligen Druckverlusten bestimmt mit einem Wirkungsgrad von 70%. Für Pumpe, L-Arginin, Zitronensäure, Ventilator und Elektrodialyse wurden Angebote eingeholt. Die Opex bestehen aus Material- und Wasserverlusten und dem Energieverbrauch von Ventilator und Pumpe. Die Stromkosten werden jeweils mit 6ct je kWh angenommen. Die Kosten können mit den folgenden Szenarien ermittelt werden:

$$\text{S1 GYP336; } 0,48 \sqrt{(Pa)}; 31,8 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$$

$$\text{S2 GYP336; } 0,88 \sqrt{(Pa)}; 31,8 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$$

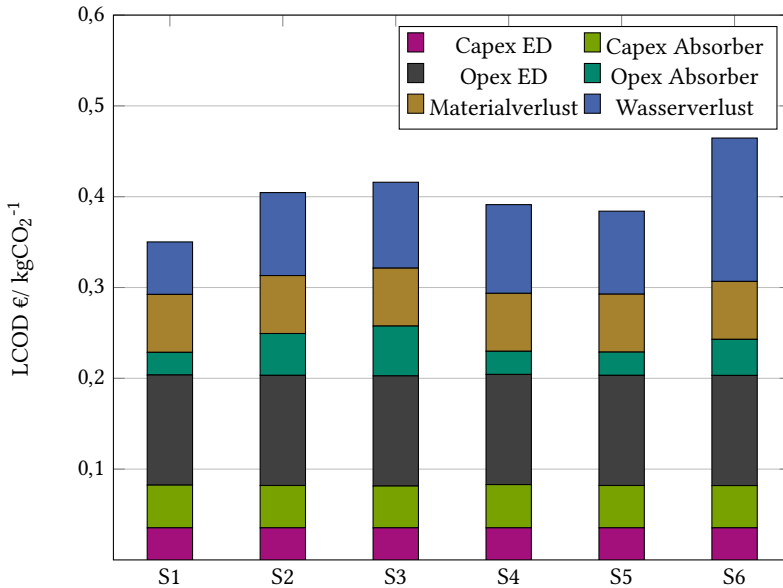


Abbildung 6.33.: Ergebnisse der TEA für die sechs Szenarien mit Kosten für die Einbauten auf Niveau der Pall-Ringe und massenproduzierter Elektrodialyse.

S3 GYP336; $1,1 \sqrt{(Pa)}$; $31,8 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$

S4 GYP242R; $0,48 \sqrt{(Pa)}$; $31,8 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$

S5 GYP242R; $0,88 \sqrt{(Pa)}$; $31,8 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$

S6 GYP242R; $1,43 \sqrt{(Pa)}$; $31,8 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$

Diese Szenarien wurden aufgrund der hohen Abscheidungsrate der Geometrien gewählt, da schon die TEA der DAC-Modellierung in Kapitel 5.3.4.2 die Relevanz hoher CO₂-Abscheideraten zeigte. Die Variation des Luftstroms wirkt sich sowohl auf die Betriebskosten als auch auf die Investitionskosten aus und ist demnach von größtem Interesse. Der Wasserverlust wurde berechnet, indem angenommen wird, dass die Luft den Absorber gesättigt verlässt. Für den Materialverlust wurde eine konstante Verlustrate der eingesetzten Rohstoffe außer Wasser von 0,75% aus der Literatur übernommen [72]. Für Wasser wurden Kosten von 1€ je Kubikmeter angenommen. Die sechs Szenarien werden für zwei Fälle durchgerechnet. Zunächst sollen die aktuell zu erwartenden Kosten der Pilotanlage bei Dauerbetrieb aufgeschlüsselt werden.

Dazu werden die aktuellen Kosten für die ED sowie Kosten für den 3D-Druck angenommen. Anschließend sollen zukünftig erreichbare Kosten bestimmt werden. Dazu wird die Elektrodialyse dem Lernratenmodell unterzogen und Kosten werden wie für die als Standard verwendeten Pall-Ringe angenommen. Die Ergebnisse für den ersten Fall sind in Abbildung 6.32 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Kosten mit einem Minimum von unter 800€ je Tonne durchaus mit aktuellen DAC Systemen mithalten können. Interessant dabei ist, dass Szenarien mit geringem Luftvolumenstrom aber dem druckverlustbehafteten GYP336 die geringsten LCODs zeigen. Diese profitieren vom geringen Wasserverbrauch durch den geringeren Luftstrom (kleinerer F-Faktor) und hoher Leistungsdichte. Bei den Geometrien hat GYP336 leicht die Nase vorn. Grund dafür ist, dass der hohe Massenstrom an CO₂ die Kosten für den Druckverlust ausgleicht. Allgemein sind die Unterschiede zwischen den Szenarien recht gering, auch, da vor allem der Capex der Elektrodialyse den Preis treibt. Diese im Pilotstatus befindliche Anlage kann noch nicht wirtschaftlich betrieben werden. Auf zukünftige Szenarien projiziert, können mit dem BPMED-System unter Anwendung der Lernrate Investitionskosten von 35 € pro Tonne CO₂ erzielt werden. Dies deckt sich mit anderen Vorhersagen, wobei hier Anlagen zur CO₂-Abscheidung basierend auf KOH betrachtet wurden [150]. Damit sinkt der Capex deutlich und andere Kostenfaktoren übernehmen die Hauptrolle. Insgesamt können so unter 400€ je Tonne erzielt werden mit dem Minimum bei 350€ je Tonne bei Szenario S1. Hauptkostentreiber ist dabei der Opex und hier der Energieverbrauch der Elektrodialyse. Hier können in Zukunft Einsparungen und Weiterentwicklungen bei Membrantechnologien einen großen Unterschied machen. Zudem ist der Materialverlust ein weiterer großer Posten. Hier sollten zunächst detailliertere experimentelle Zahlen erhoben werden, bevor etwaige Gegenmaßnahmen ergriffen werden. Die restlichen Posten sind relativ gleich verteilt und auch zwischen den Szenarien ist wenig Varianz. Es fällt noch auf, dass geringere Gasbelastungen zu besseren Ergebnissen führen. In Kapitel 2.3 für das LT-DAC-System analysierte Kosten liegen im gleichen Bereich. Daher kann dieses neuartige System durchaus eine Alternative zu etablierten DAC-Technologien darstellen und dabei die Vorteile eines flüssigkeitsbasierten Systems mit günstigem und sicherem Absorbens ausspielen.

6.5.10. Kurzzusammenfassung und Bewertung

In diesem Kapitel wurde das L-Arginin- CO_2 System als innovative Basis eines neuartigen DAC-Systems untersucht. Es konnte durch Grundlagenversuche zunächst gezeigt werden, dass CO_2 - Moleküle ungefähr im Verhältnis 1:1 mit dem L-Arginin in wässriger Lösung reagieren. Die Reaktion kommt dabei zum Erliegen, sobald ein neutraler pH-Wert erreicht ist. Um Kristallisation und damit etwaige Schäden an der Elektrodialyse zu vermeiden, sollte eine Konzentration von 1 mol pro Liter L-Arginin gewählt werden. Zudem ist hier ein Maximum der spezifischen CO_2 -Beladung. Zur online-Bestimmung der CO_2 -Beladung wurde ein neues Messverfahren entwickelt, welches auf Messung der elektrischen Leitfähigkeit beruht. Es konnte ein Zusammenhang gefunden werden, der über eine einfache Funktion gefittet und so praxisnah eingesetzt werden kann. Der Zusammenhang ergab zudem, dass mit Luft eine maximale Beladung um $0,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ pro mol}_{\text{Arg}}$ erreicht werden kann und somit eine deutliche Anreicherung (Chemisorption) vorliegt. Die Messwerte müssen stets für Temperaturänderungen kompensiert werden, um akkurate Ergebnisse zu erhalten. Der Test der Absorbereinbauten ergab, dass Gyroide in der Lage sind, etablierte Packungen wie die hier getesteten Pall-Ringe zu übertreffen. Vor allem GYP242R, welcher zusätzlich Wandeffekte durch einen einhüllenden Zylinder verhindert, konnte im Schnitt eine 40% bessere Absorptionsrate bei gleichzeitig geringeren Druckverlusten erzielen. Die Einbauten erzielten damit $k_L a$ -Werte, welche mit denen in der Literatur vergleichbar sind, bei einer Spanne von $0,09$ bis $0,64 \text{ s}^{-1}$. Mit der Modellierung des trockenen Druckverlusts einer Zufallsschüttung konnten die Gyroide erfolgreich beschrieben werden durch Anpassung des packungsspezifischen Druckverlustbeiwerts. Die Modellierung des Stofftransports stieß gerade bei hohen Gas- und Flüssigkeitsbelastungen aber an Grenzen und hat hier den tatsächlichen Stofftransport unterschätzt. Die Regeneration per BPMED wurde ebenfalls untersucht, wobei eine kommerzielle Anlage genutzt wurde, welche im Stadium dieser Arbeit noch nicht auf den Testabsorber abgestimmt war, sondern deutlich größer dimensioniert ist. Daher wurde mit Anreicherung mittels reinem CO_2 und nicht mit Luft im Testabsorber gearbeitet. Beim Betrieb dieser Elektrodialyse konnte beobachtet werden, dass der CO_2 -Strom bei gleichbleibender elektrischer Leistung mit abnehmender Beladung simultan zurückging. Dadurch erhöht sich der spezifische Energieverbrauch bei geringerer Beladung. Im mit Luft erreichbaren Betriebsfenster kann noch mit 5 kg CO_2 pro Stunde bei einem Verbrauch von $2'000 \text{ kWh je Tonne CO}_2$ gerechnet

werden. Dies ist je um den Faktor 2 schlechter als die Herstellerangabe für höher konzentrierte CO₂-Quellen.

Die Werte aus dem Betrieb von Ad- und Desorber wurden in eine TEA integriert und es ergaben sich projizierte Kosten von 311€ je Tonne CO₂ für den günstigsten Fall. Selbst zum heutigen Zeitpunkt, d.h. mit der vorgestellten Testanlage mit auf die BPMED abgestimmter Absorbergröße, sind LCODs unter 800€ pro Tonne möglich. Es zeigt sich, analog zur in Kapitel 5 vorgestellten LT-DAC-Anlage, dass der größte Kostentreiber für die Versuchsanlage die Capex sind. Im projizierten Fall mit reduzierten Investmentkosten zeigt sich eine Dominanz des Opex mit ca. drei Viertel der Kosten. Hier sind vor allem die Energiekosten und der allgemeine Materialverlust treibend und bieten damit auch die größten Einsparpotentiale.

Alles in allem ist die Technologie konkurrenzfähig im Vergleich zu den etablierten DAC-Systemen. Die potentiell geringen Kosten und Energiebedarfe zeigen neben den anderen Vorteilen eines elektrischen und flüssigkeitsbasierten Systems die Zukunftsfähigkeit des Konzepts auf. Der kontinuierliche Betrieb erlaubt eine einfaches Auffrischen der Lösung nach Degradation des Absorbens sowie die räumliche und eventuell auch zeitliche Entkopplung von Absorption und Desorption was beispielsweise im HVAC-Bereich die Installation deutlich vereinfacht. Die elektrische Regeneration kann direkt auf regenerative Energiequellen wie PV oder Wind zurückgreifen und die BPMED kann zudem relativ einfach transient betrieben werden. Zudem ist der harmlose Einsatzstoff L-Arginin als Lebensmittel deutlich einfacher zu handhaben als toxische Chemikalien mit dem zusätzlichen Vorteil, dass es günstig in großen Mengen verfügbar ist.

Abschließend ist demnach festzuhalten, dass in diesem Kapitel der Proof-of-Concept einer neuartigen DAC-Technologie gelungen ist, welche das Potential hat, als Alternative in den DAC-Markt integriert zu werden. Dafür sollte unter anderem an Langzeituntersuchungen der Elektrodialyse, verbesserten Membranen und noch besseren Absorbereinbauten geforscht werden. Des weiteren ist zu klären, ob es noch bessere Absorbentien wie L-Arginin gibt, etwa andere Aminosäuren oder Aminverbindungen, die ähnlich günstig und verträglich sind, aber anderweitig bessere Eigenschaften (Kapazität, Geruch etc.) besitzen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

Schwerpunkte dieser Arbeit sind neue Ansätze zum Einsatz von Direct Air Capture. Zum einen wurde die Integration in HVAC-Anlagen und zum anderen die Adaption von L-Arginin zur Punktquellenabscheidung für DAC untersucht. Diese Konzepte wurden als potentielle Schlüsseltechnologien in der Bekämpfung der Klimakrise im Detail verstanden und diskutiert.

Für dezentrale lüftungsintegrierte DAC-Systeme zeigte sich, dass bis zu 17Mt jährlich einen substantiellen Beitrag zu den von der Bundesregierung veranschlagten Negativemissionen von 38Mt nach 2050 beitragen können. Zudem konnte simulativ gezeigt werden, dass der gekoppelte Betrieb von DAC zusammen mit einer Produktsynthese für Kohlenwasserstoffe eine derartige Wärmeintegration ermöglicht, dass ein Großteil, wenn nicht der komplette thermische Energiebedarf, aus der Abwärme der Synthese gewonnen werden kann. Die Ergebnisse der Modellierung eines prototypischen Standardmoduls zeigen zunächst, dass für verschiedene Adsorbentien (Nanocellulose und Lewatit) durch geeignete Bettgeometrien ähnliche Ergebnisse erzielt werden können. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch lange Zyklen zwar der spezifische Wärmebedarf gesenkt werden kann, allerdings auf Kosten der Gesamt-CO₂-Abscheiderate. Ein Großteil der eingebrachten Wärme wird dabei durch Kondensation und Adsorption von Wasser eingebracht. Dadurch ist ein Standort mit trockener und kalter Luft zu bevorzugen. Letzteres erhöht die CO₂-Kapazität des Adsorbens und dadurch die CO₂-Abscheiderate. Zudem zeigte sich, dass der Großteil der Energie zur Erwärmung des inerten Materials und nicht für die Rückreaktion benötigt wird. Die Prozesssimulation mit den drei Gebäudetypen, LH=Lagerhalle; BÜ=Büro; GB=Großraumbüro, mit aufsteigender Besetzung und damit mittlerer CO₂-Konzentration, zeigten deutliche Zugewinne in der Abscheiderate, während der spezifische Wärmebedarf eher konstant blieb. Eine schonende Erwärmung konnte keine Effizienzgewinne erzielen. Luft mit relativer Feuchte

von 10% kann den spezifischen Wärmebedarf im Vergleich zu 90% mehr als halbieren. Die Implementierung einer CO₂-geregelten Lüftung brachte zwar Einsparung an thermischer Energie, allerdings wiederum auf Kosten einer deutlich reduzierten CO₂-Abscheiderate. Auch der Wärmespeicher, welcher erzeugte Sonnenenergie für die nächsten Regenerationen zwischenspeichert, muss ausreichend groß dimensioniert sein, damit die CO₂-Abscheiderate nicht negativ beeinflusst wird. Die Analyse des Kreislaufbetriebs zeigte die prinzipielle Machbarkeit, sofern die DAC so dimensioniert ist, dass während der Regenerationszyklen und damit einem Stillstehen der Lüftung, dennoch keine CO₂-Konzentrationsgrenzen überschritten werden. Der Vorteil des Systems liegt darin, dass keine kalte Außenluft angesaugt und erwärmt werden muss und nur das schädliche CO₂ abgeschieden wird. Im Vergleich zu einem Gebäude mit WRG verbraucht die DAC zwar etwas mehr Energie, aber dafür kann das gewonnene CO₂ als Produkt gehandelt werden. Wird das System mit einem Gebäude ohne WRG verglichen, so sind deutliche Heizenergieeinsparungen möglich.

Die Modelle der Dampfzyklen zeigen zunächst, dass das System mit Wärmepumpe durch den großen Energiebedarf so nicht wirtschaftlich einsetzbar ist. Allerdings wird ein interessanter "hybrider" Fall sichtbar: Steht Niedertemperaturabwärme mit nur 50°C zur Verfügung, welche zur Verdampfung genutzt werden kann, kann das System relativ wirtschaftlich betrieben werden, da nur zur Überhitzung externe Energie benötigt wird. Das System mit Brüdenkompression kann ebenfalls sinnvoll betrieben werden, auch ohne günstig verfügbare Abwärme.

Damit ist ein erster Hinweis erarbeitet worden, dass die Gebäudeintegration von Direct Air Capture durchaus wirtschaftlich sinnvoll sein kann und die Erprobung durch eine Versuchsanlage sinnvoll ist.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein neuartiges DAC-System verifiziert. Dieses basiert auf der Absorption von CO₂ in wässriger L-Argininlösung mit elektrochemischer Regeneration mittels BPMED. Dabei wurde zunächst das CO₂-L-Arginin-System genauer untersucht, indem die maximal mögliche Beladung gravimetrisch ermittelt wurde. Dabei war zunächst bei Beladung der Lösung bis ins Gleichgewicht mit reinem CO₂ zu beobachten, dass die relative Beladung von maximal $0,98 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ mol}_{\text{Arg}}^{-1}$ bei $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ L-Argininlösung hin zu höheren L-Argininkonzentrationen sinkt. Die elektrische Leitfähigkeit, eine wichtige Größe für den Betrieb der ED, durchläuft dabei ein Maximum bei 1 mol L^{-1} und $0,95 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ mol}_{\text{Arg}}^{-1}$. Der pH-Wert pendelt sich im Gleichgewicht stets bei etwa 7,5 ein. Mit Luft kann bei $1 \text{ mol}_{\text{Arg}} \text{ L}^{-1}$ eine Beladung von etwa $0,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2} \text{ mol}_{\text{Arg}}^{-1}$ erreicht werden.

Des Weiteren wurde eine Korrelation der elektrischen Leitfähigkeit mit dem aktuellen Beladungszustand der L-Argininlösung erstellt in einem Bereich von etwa $0,5 \text{ mS cm}^{-1}$ der frischen Lösung bis ca. $16,5 \text{ mS cm}^{-1}$ bei voller Beladung. Zusätzlich wurden Temperaturkorrekturen erstellt, da diese die Leitfähigkeit stark beeinflussen.

Nach diesen grundsätzlichen Überlegungen wurden verschiedene Absorber-einbauten auf ihre Absorptionsperformance hin untersucht. Dabei wurden neuartige additiv gefertigte Gyroidstrukturen gegen eine industrielle Standardpackung von Pall-Ringen getestet. Der trockene Druckverlust der Gyroide lag dabei stets unter dem der Pall-Ringe. Nur der feinste Gyroid überholte die Pall-Ringe mit hohen Gasbelastungen. Im berieselten Zustand änderte sich der Druckverlust nur für GYP336, da hier einzelne enge Kanäle vollständig durch die Flüssigkeit blockiert werden.

Hinsichtlich des abgeschiedenen CO_2 -Massenstroms zeigten die Gyroide eine gute Leistung. Bei gleichem S/V-Verhältnis konnten größere CO_2 -Ströme erzeugt werden mit Maxima bei $4,7 \text{ g h}^{-1}$ im Vergleich zu $2,8 \text{ g h}^{-1}$ bei den Pall-Ringen. Schon der mittlere Gyroid (242 m^{-1}) zeigte mit maximal $3,1 \text{ g h}^{-1}$ eine höhere Abscheiderate bei gleichzeitig geringerem Druckverlust. Sowohl die Pall-Ringe, als auch der grobe Gyroid (143 m^{-1}) litten unter starker Rinnsalbildung und entsprechend schlechterem Stofftransport. Eine Struktur aus Metall konnte trotz besserer Benetzungseigenschaften keine Erhöhung des Stofftransports erzielen. Für das 3D-gedruckte Polymer zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Druckwinkels vom Kontaktwinkel und damit der Benetzung, mit einem neutralen Druckwinkel von 0° als Optimum. Verschiedene Oberflächenbehandlungen brachten eine Verringerung des Kontaktwinkels mit per PE-CVD abgeschiedenem SiO_2 als beste Variante mit einem Kontaktwinkel um die 30° für die L-Argininlösung. Die unbehandelte Oberfläche lag dabei bei über 70° .

Um wichtige Kennzahlen der Elektrodialyse zu erhalten, wurde diese mit Standardeinstellungen des Herstellers betrieben. Dabei zeigte sich, dass mit abnehmender Beladung der L-Argininlösung auch der CO_2 -Strom sank, bei konstant bleibender elektrischer Leistung. Damit steigt auch der spezifische Energiebedarf. Im Betriebsfenster, welches mit Luft angefahren werden kann verdoppelte sich so der spezifische Bedarf auf 2000 kWh t^{-1} , während sich der CO_2 Massenstrom halbierte.

Als Abschluss wurde auch hier eine TEA mit den Betriebsdaten von Absorber und Elektrodialyse durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die neue Technologie durchaus wettbewerbsfähig ist. Auch hier, analog zum LT-DAC-System, waren die engmaschigen Strukturen des feinsten Gyroids mit seiner hohen

Leistungsdichte von Vorteil, da dadurch Capex eingespart werden kann. Der Effekt war aber nicht so drastisch, wodurch auch der mittlere Gyroid gut mithalten kann. Generell wurden Preise um 300€ je Tonne CO₂ berechnet mit wenig Varianz bei Änderung der Betriebsparameter. Dies steht im Einklang mit anderen Ergebnissen in der Literatur und zeigt das Potential dieses Prozesses.

Damit ist der Proof-of-Concept erbracht und die Basis für ein zukünftiges ScaleUp gelegt.

7.2. Ausblick

Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit ergibt sich erheblicher weiterer Forschungsbedarf in diversen Feldern.

Rechtliche und gesellschaftliche Akzeptanz:

Wie in dieser Arbeit erläutert, sollte weiter in die gesellschaftliche Akzeptanz investiert werden, um das Thema auf breiter Basis bekannt zu machen. Dies würde auch dabei helfen, Negative Emissionen in der Gesetzgebung zu berücksichtigen und nicht weiter als Sonderfall zu betrachten.

(Gebäudeintegrierte) DAC:

Auf dem Gebiet der DAC herrscht wie bei vielen Technologien in den Kinderschuhen noch großer Entwicklungsbedarf. Wie die Analysen gezeigt haben, können neue Sorbentien mit höheren Beladungsdichten den Energieverbrauch erheblich senken, indem unnötiges Inertmaterial gespart wird. Zudem sollten die Festbetten hinsichtlich des Druckverlusts und eines schnellen Wärmetransports in und vor allem aus dem Bett optimiert werden, um hier die Zykluszeit zu verringern. Das Konzept der Einheitsmodule sollte dann weiter mit echten Designstudien in die Realität übersetzt werden. Große Beispielgebäude, wie der Frankfurter Messeturm, könnten mit Sensorik ausgestattet werden, um genauere Daten zu CO₂-Gehalt und Feuchte zu erhalten und so die Modellierung zu verbessern. Eine tatsächliche Umsetzung des Konzepts kann dabei eine wichtige Verifizierung darstellen und so iterativ die Modelle, welche in dieser Arbeit entwickelt wurden, verbessern.

Auf der wirtschaftlichen Seite sollte das System zudem optimiert werden hinsichtlich des Materialaufwands und der eingesetzten Komponenten. Massenfertigungsschemata, welche durch großindustrielle Hersteller umgesetzt werden, sind hier entscheidend, um die Kosten zu drücken.

Das L-Arginin-System:

Auf Seiten des L-Arginin-DAC-Systems besteht ebenfalls weiterer Entwicklungsbedarf. Der logische nächste Schritt wäre ein Scale-Up, um die Leistung des Absorbers mit den hier gewonnenen Erkenntnissen optimal zu gestalten und auf die bestehende Elektrodialyse anzupassen. Dann könnte ein erster kontinuierlicher Betrieb wertvolle Betriebsdaten erzeugen, welche weiter zur Optimierung eingesetzt werden können. Dann bleibt zudem Entwicklungsbedarf an der Elektrodialyse selbst. Der Prozess sollte hinsichtlich Effizienz und Standzeit optimiert werden, sodass ein 24h Betrieb reibungslos möglich wird. Dazu sollte auch ein verbessertes Konzept zur Automatisierung entwickelt werden, welches auch den Absorber mit einbezieht. Letztlich können noch verschiedene Einsatzstoffe in der ED hinsichtlich verbesserter Leistung und Standzeit untersucht werden, vor allem die Membranen. Da die ED zudem für Punktquellen entwickelt wurde, kann durchaus eine Optimierung hin zu DAC und geringen CO_2 -Konzentrationen bzw. geringeren Beladungen der L-Argininlösung sinnvoll sein, so dass sie gerade in diesem Fenster optimal funktioniert.

Abschließend kann also festgehalten werden, dass dezentrale DAC-Systeme eine wichtige Rolle im klimaneutralen Deutschland der Zukunft spielen können und sollen. Es sollte daher weiter und intensiver in die Entwicklung solcher Systeme aller Art investiert werden, um den nötigen Markthochlauf, welcher zwingend benötigt wird, Realität werden zu lassen.

Literatur

- [1] 1PointFive. *STRATOS*. 2024. URL: <https://www.1pointfive.com/projects/ector-county-tx> (besucht am 16. 10. 2024).
- [2] 1PointFive. *STRATOS, Expected to Be the World's Largest Direct Air Capture Facility*. 26. Nov. 2025. URL: https://www.linkedin.com/posts/1pointfive_years-of-innovation-countless-hours-of-hard-activity-7399455665179680768-96bB?utm_source=share&utm_medium=member_desktop&rcm=ACoAADQzsPcB9MVaI-oh2S40yDtSF6tINnSTLEA (besucht am 30. 11. 2025).
- [3] *Abfallwirtschaft in Deutschland 2023*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz BMUV, 2023. URL: https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Abfallwirtschaft/_inhalt.html (besucht am 17. 10. 2024).
- [4] *Accelerate the Scale-up and Remove CO₂ Permanently*. URL: <https://climeworks.com/subscriptions> (besucht am 17. 09. 2024).
- [5] Philipp Adler u. a. *Leitfaden Biogasaufbereitung Und -Einspeisung*. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Gülzow-Prützen: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 1. Jan. 2014. 164 S. ISBN: 3-00-018346-9. DOI: 10.2314/GBV:868893196. URL: <https://edocs.tib.eu/files/e01fb16/868893196.pdf>.
- [6] W. Richard Alesi und John R. Kitchin. "Evaluation of a Primary Amine-Functionalized Ion-Exchange Resin for CO₂ Capture". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51.19 (16. Mai 2012), S. 6907–6915. ISSN: 0888-5885, 1520-5045. DOI: 10.1021/ie300452c. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie300452c> (besucht am 29. 05. 2024).
- [7] Herbert Amann und Joachim Escher. *Analysis*. 1. 3. Aufl., 1. Nachdr. Grundstudium Mathematik. Basel: Birkhäuser, 2007. 445 S. ISBN: 978-3-7643-7756-4 978-3-7643-7755-7.

- [8] David Andress, T. Dean Nguyen und Sujit Das. “Low-Carbon Fuel Standard—Status and Analytic Issues”. In: *Energy Policy* 38.1 (Jan. 2010), S. 580–591. ISSN: 03014215. DOI: 10.1016/j.enpol.2009.10.010. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030142150900737X> (besucht am 20.09.2024).
- [9] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). *ASR A1.2 Raumabmessungen Und Bewegungsflächen*. 2022.
- [10] K. Arnold u. a. *Technologiebericht 4.3 Power-to-liquids/-Chemicals*. 1. März 2018.
- [11] E Bachman. “Rail-Based Direct Air Carbon Capture”. In: *Future Energy* ().
- [12] Zoltán Bacsik u. a. “Mechanisms and Kinetics for Sorption of CO₂ on Bicontinuous Mesoporous Silica Modified with *n*-Propylamine”. In: *Langmuir* 27.17 (6. Sep. 2011), S. 11118–11128. ISSN: 0743-7463, 1520-5827. DOI: 10.1021/la202033p. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la202033p> (besucht am 29.05.2024).
- [13] Hans Dieter Baehr und Karl Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. 10. Auflage. Lehrbuch. Berlin [Heidelberg]: Springer Vieweg, 2019. 810 S. ISBN: 978-3-662-58440-8.
- [14] Manfred Baerns u. a. *Technische Chemie*. Zweite, erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. 736 S. ISBN: 978-3-527-33072-0.
- [15] Enrico Barbier. “Geothermal Energy Technology and Current Status: An Overview”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6.1–2 (Jan. 2002), S. 3–65. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/S1364-0321(02)00002-3. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032102000023> (besucht am 08.09.2024).
- [16] R. Billet und M. Schultes. *Vorausberechnung Des Druckverlustes in Zweiphasengegenstromkolonnen*. Ruhruniversität Bochum, 1991.
- [17] CJBio. *L-Arginin Leaflet*. URL: <https://www.cjbio.net/en/products/bestamino/lArginine.do> (besucht am 05.07.2024).
- [18] Matthias Bohnet, Hrsg. *Mechanische Verfahrenstechnik*. 1. Aufl., 1. Nachdr. Weinheim: Wiley-VCH-Verl, 2007. 270 S. ISBN: 978-3-527-31099-9.

- [19] Malgorzata Borchers u. a. "Scoping Carbon Dioxide Removal Options for Germany—What Is Their Potential Contribution to Net-Zero CO₂?" In: *Frontiers in Climate* 4 (1. Jan. 2022). DOI: 10.3389/fclim.2022.810343.
- [20] Jonte Boysen. "Verdorex Wins \$1M XPRIZE Carbon Removal Award Together with Partner Carbfix". In: *businesswire* (22. Apr. 2022). URL: <https://www.businesswire.com/news/home/20220422005027/en/Verdorex-Wins-1M-XPRIZE-Carbon-Removal-Award-Together-with-Partner-Carbfix> (besucht am 17. 09. 2024).
- [21] Heinz Brauer. *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen / von Heinz Brauer*. Grundlagen der chemischen Technik 955 S. : Ill., graph. Darst. Frankfurt am Main: Aarau. URL: <http://www3.ub.tu-berlin.de/ihv/000374363.pdf>.
- [22] Stephen Brunauer. "Adsorption of Gases and Vapors: Physical Adsorption". In: *Oxford: Clarendon* (1945).
- [23] Wim Buijs. "Direct Air Capture of CO₂ with an Amine Resin: A Molecular Modeling Study of the CO₂ Capturing Process". In: *Ind. Eng. Chem. Res.* (2017).
- [24] Upeksha Caldera, Dmitrii Bogdanov und Christian Breyer. "Local Cost of Seawater RO Desalination Based on Solar PV and Wind Energy: A Global Estimate". In: *Desalination* 385 (Mai 2016), S. 207–216. ISSN: 00119164. DOI: 10.1016/j.desal.2016.02.004. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001191641630042X> (besucht am 22. 02. 2024).
- [25] Upeksha Caldera und Christian Breyer. "Learning Curve for Seawater Reverse Osmosis Desalination Plants: Capital Cost Trend of the Past, Present, and Future". In: *Water Resources Research* 53.12 (Dez. 2017), S. 10523–10538. ISSN: 0043-1397, 1944-7973. DOI: 10.1002/2017WR021402. URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2017WR021402> (besucht am 22. 02. 2024).
- [26] HI-CAM und Helmholtz Klima Initiative. *Factsheet No. 04: Thema: Direct Air Capture*. Berlin, 1. Sep. 2020. 2 S. URL: https://www.helmholtz-klima.de/sites/default/files/medien/dokumente/Factsheet%2004_Direct%20Air%20Capture.pdf.

- [27] Michael Caplow. "Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown". In: *Journal of the American Chemical Society* 90.24 (Nov. 1968), S. 6795–6803. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/ja01026a041. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01026a041> (besucht am 18.06.2024).
- [28] CARB. *Weekly LCFS Credit Transfer Activity Reports*. 17. Dez. 2020. URL: <https://ww3.arb.ca.gov/fuels/lcfs/credit/lrtweeklycreditreports.htm>.
- [29] CarlRoth. "Sicherheitsdatenblatt Kaliumhydroxid 85 %, p.a., Plätzchen". In: (1. Jan. 2015). URL: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6751-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0eXNoZWV0c3wyODg30TN8YX>
- [30] Michael Carus u. a. *Hitchhiker's Guide to Carbon Capture and Utilisation*. Hürth, 1. Feb. 2019. 24 S.
- [31] Günter Cerbe und Gernot Wilhelms. *Technische Thermodynamik: theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen ; mit 40 Tafeln, 135 Beispielen, 138 Aufgaben und 182 Kontrollfragen*. 17., überarb. Aufl. München: Hanser, 2013. 545 S. ISBN: 978-3-446-43638-1.
- [32] Wei Cheng u. a. "Global Monthly Gridded Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations under the Historical and Future Scenarios". In: *Scientific Data* 9.1 (11. März 2022), S. 83. ISSN: 2052-4463. DOI: 10.1038/s41597-022-01196-7. URL: <https://www.nature.com/articles/s41597-022-01196-7> (besucht am 04.03.2024).
- [33] Daniel S. Christen. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-540-88974-8 978-3-540-88975-5. DOI: 10.1007/978-3-540-88975-5. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-88975-5> (besucht am 16.05.2024).
- [34] Climeworks. *Climeworks, ON Power and Carbfix Lay the Foundation to Scale up Carbon Dioxide Removal Significantly to 4000 Tons per Year*. 1. Jan. 2020. URL: <https://www.climeworks.com/news/climeworks-has-signed-groundbreaking-agreements-with>.
- [35] Climeworks. *Direct Air Capture: A Technology to Reverse Climate Change*. 1. Jan. 2020. URL: <https://www.climeworks.com/page/co2-removal>.
- [36] Ch. Consoli. *Bioenergy and Carbon Capture and Storage*. 1. Jan. 2019.

- [37] *Cooling Tower Brochure*. 2024. URL: <https://www.brentwoodindustries.com/mybrentwood/download/458> (besucht am 03. 09. 2024).
- [38] John E. Crooks und J. Paul Donnellan. "Kinetics and Mechanism of the Reaction between Carbon Dioxide and Amines in Aqueous Solution". In: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 4 (1989), S. 331. ISSN: 0300-9580, 1364-5471. DOI: 10.1039/p29890000331. URL: <https://xlink.rsc.org/?DOI=p29890000331> (besucht am 18. 06. 2024).
- [39] Eirik F. Da Silva und Hallvard F. Svendsen. "Computational Chemistry Study of Reactions, Equilibrium and Kinetics of Chemical CO₂ Absorption". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1.2 (Apr. 2007), S. 151–157. ISSN: 17505836. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00022-9. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583607000229> (besucht am 18. 06. 2024).
- [40] DACMA. *BLANCAIR by DACMA Captures CO₂ for Storage and Utilization*. URL: <https://dacma.com/blancair-dac-technology/> (besucht am 17. 09. 2024).
- [41] Martin Dehli, Ernst Doering und Herbert Schedwill. *Grundlagen der Technischen Thermodynamik: für eine praxisorientierte Lehre*. 10. Auflage. Wiesbaden [Heidelberg]: Springer Vieweg, 2023. 619 S. ISBN: 978-3-658-41250-0.
- [42] Thomas Deschamps u. a. "Modeling of Vacuum Temperature Swing Adsorption for Direct Air Capture Using Aspen Adsorption". In: *Clean Technologies* 4.2 (8. Apr. 2022), S. 258–275. ISSN: 2571-8797. DOI: 10.3390/cleantechnol4020015. URL: <https://www.mdpi.com/2571-8797/4/2/15> (besucht am 16. 05. 2024).
- [43] Sarah Deutz und André Bardow. "Life-Cycle Assessment of an Industrial Direct Air Capture Process Based on Temperature–Vacuum Swing Adsorption". In: *Nature Energy* 6.2 (1. Jan. 2021), S. 203–213. DOI: 10.1038/s41560-020-00771-9.
- [44] Stephanie A. Didas u. a. "Effect of Amine Surface Coverage on the Co-Adsorption of CO₂ and Water: Spectral Deconvolution of Adsorbed Species". In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5.23 (4. Dez. 2014), S. 4194–4200. ISSN: 1948-7185, 1948-7185. DOI: 10.1021/jz502032c. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz502032c> (besucht am 29. 05. 2024).

- [45] Ulrich Dietz. “VERFAHREN ZUM AUFLÖSEN, TRENNEN, ENTFERNEN UND REAGIEREN VON CARBONSÖSÄUREN IN ÖLEN, FETTEN, WÄSSRIGEN ODER ORGANISCHEN LÖSUNGEN MITTELS MIKRO- ODER NANOEMULGIERUNG”. Europ. Pat. 2585420B1. 6. Apr. 2016.
- [46] Roland Dittmeyer u. a. “Crowd Oil Not Crude Oil”. In: *Nature communications* 10.1 (1. Jan. 2019), S. 1818. DOI: 10.1038/s41467-019-09685-x. PMID: 31040282.
- [47] Roland Dittmeyer u. a. *Preferred Technology Options for DAC and BECCS Schemes Based on Results of Assessment: MP2.2*. Berlin, 1. Jan. 2022. URL: https://www.helmholtz-klima.de/sites/default/files/medien/dokumente/P1.2_Delivarable_JB-08.pdf.
- [48] José Sérgio Domingues, Marcos De Paula Vale und Carlos Barreira Martinez. “New Mathematical Model for the Surface Area of the Left Ventricle by the Truncated Prolate Spheroid”. In: *The Scientific World Journal* 2017 (2017), S. 1–9. ISSN: 2356-6140, 1537-744X. DOI: 10.1155/2017/6981515. URL: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2017/6981515/> (besucht am 25. 07. 2024).
- [49] P. N. Dwivedi und S. N. Upadhyay. “Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 16.2 (Apr. 1977), S. 157–165. ISSN: 0196-4305, 1541-5716. DOI: 10.1021/i260062a001. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i260062a001> (besucht am 17. 05. 2024).
- [50] Philip Edinger u. a. “Adsorption of Thiophene by Activated Carbon: A Global Sensitivity Analysis”. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5.4 (1. Jan. 2017), S. 4173–4184. ISSN: 22133437. DOI: 10.1016/j.jece.2017.07.041.
- [51] M. D. Eisamann u. a. “Energy-Efficient Electrochemical CO₂ Capture from the Atmosphere”. In: *TechConnect Briefs, Technical Proceedings of the 2009 Clean Technology Conference and Trade Show* (1. Jan. 2009), S. 175–178.
- [52] Nathan C. Ellebracht u. a. “3D Printed Triply Periodic Minimal Surfaces as Advanced Structured Packings for Solvent-Based CO₂ Capture”. In: *Energy & Environmental Science* 16.4 (2023), S. 1752–1762. ISSN: 1754-5692, 1754-5706. DOI: 10.1039/D2EE03658D. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D2EE03658D> (besucht am 19. 03. 2024).

- [53] “Emissionssituation 2021 und 2022 im nationalen Emissionshandel (nEHS) - Erster Auswertungsbericht”. In: (2021).
- [54] energate messenger. *Schweizer Pilotanlage Filtert CO2 Aus Der Luft*. 1. Juni 2017. URL: <https://www.energate-messenger.de/news/174565/schweizer-pilotanlage-filtert-co2-aus-der-luft>.
- [55] Carbon Engineering. *OxyLow Carbon Ventures, Rusheen Capital Management Create Development Company 1PointFive to Deploy Carbon Engineering’s Direct Air Capture Technology*. 1. Jan. 2020. URL: <https://carbonengineering.com/news-updates/new-development-company-1pointfive-formed/>.
- [56] *Engineering of World’s Largest Direct Air Capture Plant Begins*. 2019. URL: <https://carbonengineering.com/news-updates/worlds-largest-direct-air-capture-and-sequestration-plant/> (besucht am 20.09.2024).
- [57] Malgorzata Borchers et.al und Malgorzata Borchers et.al. *Feasibility Assessment of Carbon Dioxide Removal in Germany – Comprehensive Evaluation of Selected Options*. Göteborg, Sweden, 14. Juni 2022.
- [58] D. H. Everett. “Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry”. In: *Pure and Applied Chemistry* 31.4 (1. Jan. 1972), S. 577–638. ISSN: 1365-3075, 0033-4545. DOI: 10.1351/pac197231040577. URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac197231040577/html> (besucht am 21.05.2024).
- [59] L. Fang, G. Clausen und P. O. Fanger. “Impact of Temperature and Humidity on the Perception of Indoor Air Quality”. In: *Indoor Air* 8.2 (Juni 1998), S. 80–90. ISSN: 0905-6947, 1600-0668. DOI: 10.1111/j.1600-0668.1998.t01-2-00003.x. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0668.1998.t01-2-00003.x> (besucht am 06.05.2024).
- [60] Mahdi Fasihi, Olga Efimova und Christian Breyer. “Techno-Economic Assessment of CO2 Direct Air Capture Plants”. In: *Journal of Cleaner Production* 224 (1. Jan. 2019), S. 957–980. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.086.
- [61] *Frontier / Absorption von CO2 Aus Der Luft*. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=5vgqxkSE9N8&t=115s> (besucht am 17.09.2024).

- [62] E.dward N. Fuller, Keith Ensley und J. Calvin Giddings. “Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium: The Effect of Structure on Collision Cross Sections”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 78.11 (1. Jan. 1968).
- [63] Christoph Gebald u. a. “Amine-Based Nanofibrillated Cellulose as Adsorbent for CO₂ Capture from Air”. In: *Environmental science & technology* 45 (1. Jan. 2011), S. 9101–8. DOI: 10.1021/es202223p. PMID: 21916488.
- [64] Christoph Gebald u. a. “Single-Component and Binary CO₂ and H₂ O Adsorption of Amine-Functionalized Cellulose”. In: *Environmental Science & Technology* 48.4 (18. Feb. 2014), S. 2497–2504. ISSN: 0013-936X, 1520-5851. DOI: 10.1021/es404430g. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es404430g> (besucht am 19.02.2024).
- [65] “Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft: Mitteilungen der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden”. In: *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 51.11 (Nov. 2008), S. 1358–1369. ISSN: 1436-9990, 1437-1588. DOI: 10.1007/s00103-008-0707-2. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s00103-008-0707-2> (besucht am 22.01.2024).
- [66] *Global Thermostat Commissions First Containerized T-Series System for Multi-Tonne Direct Air Capture of Carbon Dioxide*. 2024. URL: <https://www.globalthermostat.com/news-and-updates/first-containerized-t-series-system> (besucht am 17.09.2024).
- [67] *Global Thermostat Unveils One of the World’s Largest Units for Removing Carbon Dioxide Directly from the Air*. 2023. URL: <https://www.globalthermostat.com/news-and-updates/global-thermostat-colorado-headquarters> (besucht am 17.09.2024).
- [68] Miriam González-Castaño, Bogdan Dorneanu und Harvey Arellano-García. “The Reverse Water Gas Shift Reaction: A Process Systems Engineering Perspective”. In: *React. Chem. Eng.* 6 (2021), S. 954–976. DOI: 10.1039/D0RE00478B.
- [69] *Greenlyte*. URL: <https://www.greenlyte.tech/> (besucht am 30.11.2025).

- [70] V. V. Guryev, V. I. Nikitsin und V. A. Kofanov. "Determination of the Hydraulic Radius of the Porous Structure of Ceramic Materials". In: *Glass and Ceramics* 73.7–8 (Nov. 2016), S. 258–265. ISSN: 0361-7610, 1573-8515. DOI: 10.1007/s10717-016-9869-9. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10717-016-9869-9> (besucht am 26.06.2024).
- [71] Francisco Javier Gutiérrez Ortiz, Manuel Barragán Rodríguez und Ralph T. Yang. "Modeling of Fixed-Bed Columns for Gas Physical Adsorption". In: *Chemical Engineering Journal* 378 (1. Jan. 2019), S. 121985. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2019.121985.
- [72] Moritz Gutsch und Jens Leker. "Co-Assessment of Costs and Environmental Impacts for off-Grid Direct Air Carbon Capture and Storage Systems". In: *Communications Engineering* 3.1 (16. Jan. 2024), S. 14. ISSN: 2731-3395. DOI: 10.1038/s44172-023-00152-6. URL: <https://www.nature.com/articles/s44172-023-00152-6> (besucht am 28.03.2024).
- [73] Dominik Heß, Michael Rubin und Roland Dittmeyer. "A Novel Approach to Electrochemical Direct Air Capture Using Aqueous L-Arginine Amino Acid Solutions as an Absorption Solvent: Proof-of-Concept and Technoeconomics". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 64.30 (30. Juli 2025), S. 14973–14985. ISSN: 0888-5885, 1520-5045. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c04844. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.4c04844> (besucht am 15.12.2025).
- [74] Dominik Heß, Michael Rubin und Roland Dittmeyer. "Carbon Dioxide Capture from Air in Buildings – Design and Techno-Economic Feasibility of Practical Systems". In: *Journal of CO2 Utilization* 105 (März 2026), S. 103351. ISSN: 22129820. DOI: 10.1016/j.jcou.2026.103351. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212982026000405> (besucht am 15.02.2026).
- [75] Dominik Heß u. a. *Nutzung von CO2 Aus Luft Als Rohstoff Für Synthetische Kraftstoffe Und Chemikalien*. 1. Dez. 2020. URL: <https://vm.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-mvi/intern/Dateien/PDF/29-01-2021-DAC-Studie.pdf>.
- [76] Hans Günther Hirschberg. *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit ; mit 689 Tabellen*. Berlin Heidelberg: Springer, 1999. 1309 S. ISBN: 978-3-540-60623-9.

- [77] Hansgeorg Hofmann. “Verfahren in Der Beschichtungs- Und Oberflächentechnik”. In: ().
- [78] Majid Hosseini und Ioannis Karapanagiotis, Hrsg. *Materials with Extreme Wetting Properties: Methods and Emerging Industrial Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2021. ISBN: 978-3-030-59564-7 978-3-030-59565-4. DOI: 10.1007/978-3-030-59565-4. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-59565-4> (besucht am 01.07.2024).
- [79] IEA. “Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage”. In: (1. Jan. 2013).
- [80] *Indoor Air Quality in Commercial and Institutional Buildings*. Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 2011. URL: <https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/3430indoor-air-quality-sm.pdf> (besucht am 06.05.2024).
- [81] *Internationaler Motorenkongress 2022: Mobilität und Fahrzeugkonzepte von morgen*. 1st ed. 2024. Wiesbaden, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden Springer Vieweg, 2024. ISBN: 978-3-658-44740-3.
- [82] Ipcc. *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*. 1. Aufl. Cambridge University Press, 9. Juni 2022. ISBN: 978-1-009-15794-0 978-1-009-15795-7. DOI: 10.1017/9781009157940. URL: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781009157940/type/book> (besucht am 09.02.2024).
- [83] Jiatong Jiang u. a. “A Review and Perspective on Industry High-Temperature Heat Pumps”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 161 (Juni 2022), S. 112106. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112106. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032122000351> (besucht am 22.02.2024).
- [84] Georg Job und Regina Rüffler. *Physikalische Chemie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011. ISBN: 978-3-8351-0040-4 978-3-8348-9834-0. DOI: 10.1007/978-3-8348-9834-0. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-8348-9834-0> (besucht am 21.03.2024).

- [85] Matthias Kalkuhl u. a. *CO₂-Bepreisung Zur Erreichung Der Klimaneutralität Im Verkehrs- Und Gebäudesektor: Investitionsanreize Und Verteilungswirkungen*. Berlin: Mercator Research Institute on Global Commons and Climate Change (MCC), 2023. URL: http://www.mcc-berlin.net/fileadmin/data/C18_MCC_Publications/2023_MCC_CO2-Bepreisung_Klimaneutralit%C3%A4t_Verkehr_Geb%C3%A4ude.pdf (besucht am 17. 10. 2024).
- [86] Matthias Kalkuhl u. a. *CO₂-Bepreisung zur Erreichung der Klimaneutralität im Verkehrs- und Gebäudesektor: Investitionsanreize und Verteilungswirkungen*. Mercator Research Institute on Global Commons and Climate Change (MCC), 2023.
- [87] Hellmut G. Karge und Jens Weitkamp. *Adsorption and Diffusion*. Molecular Sieves. Science and Technology v. 7. Berlin: Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-73966-1.
- [88] Werner Kast. *Adsorption aus der Gasphase: ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*. Weinheim: VCH, 1988. 279 S. ISBN: 978-3-527-26719-4.
- [89] Abishek Kasturi u. a. “An Effective Air–Liquid Contactor for CO₂ Direct Air Capture Using Aqueous Solvents”. In: *Separation and Purification Technology* 324 (Nov. 2023), S. 124398. ISSN: 13835866. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124398. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586623013060> (besucht am 02. 04. 2024).
- [90] David W. Keith. “Why Capture CO₂ from the Atmosphere?” In: *Science* 325 (1. Jan. 2009), S. 1654–1655. DOI: 10.1126/science.1175680. PMID: 19779188.
- [91] David W. Keith u. a. “A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere”. In: *Joule* 2 (1. Jan. 2018), S. 1573–1594. DOI: 10.1016/j.joule.2018.05.006.
- [92] Moon Keun Kim und Hansjürg Leibundgut. “Advanced Airbox Cooling and Dehumidification System Connected with a Chilled Ceiling Panel in Series Adapted to Hot and Humid Climates”. In: *Energy and Buildings* 85 (Dez. 2014), S. 72–78. ISSN: 03787788. DOI: 10.1016/j.enbuild.2014.09.031. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378778814007245> (besucht am 15. 08. 2024).

- [93] Moon Keun Kim u. a. "A Novel Ventilation Strategy with CO₂ Capture Device and Energy Saving in Buildings". In: *Energy and Buildings* 87 (Jan. 2015), S. 134–141. ISSN: 03787788. DOI: 10.1016/j.enbuild.2014.11.017. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877881400944X> (besucht am 06. 03. 2024).
- [94] Moon Keun Kim u. a. "A Novel Ventilation Strategy with CO₂ Capture Device and Energy Saving in Buildings". In: *Energy and Buildings* 87 (Jan. 2015), S. 134–141. ISSN: 03787788. DOI: 10.1016/j.enbuild.2014.11.017. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877881400944X> (besucht am 26. 01. 2024).
- [95] Moon Keun Kim u. a. "Evaluation of the Humidity Performance of a Carbon Dioxide (CO₂) Capture Device as a Novel Ventilation Strategy in Buildings". In: *Applied Energy* 259 (Feb. 2020), S. 112869. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.03.074. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261919304830> (besucht am 26. 01. 2024).
- [96] Hannah Kirsch u. a. "CO₂-neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe Aus Dezentralen Modularen Anlagen: Status Und Perspektiven". In: *Chemie Ingenieur Technik* 92.1–2 (1. Jan. 2020), S. 91–99. ISSN: 0009286X. DOI: 10.1002/cite.201900120.
- [97] *Klimaschutzplan 2050*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), 2016. URL: https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Industrie/klimaschutzplan-2050.pdf?__blob=publicationFile&v=1 (besucht am 17. 10. 2024).
- [98] *Klimaschutzplan 2050 Der Bundesregierung Diskussionsbeitrag Des Umweltbundesamtes*. Umweltbundesamt (UBA), 2016. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/klimaschutzplan_2050_der_bundesregierung_0.pdf (besucht am 17. 10. 2024).
- [99] Martin Knudsen. "Die Gesetze Der Molekularströmung Und Der Inneren Reibungsströmung Der Gase Durch Röhren". In: *Annalen der Physik* 333.1 (Jan. 1909), S. 75–130. ISSN: 0003-3804, 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19093330106. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19093330106> (besucht am 21. 05. 2024).
- [100] Matthias Kraume. *Transportvorgänge in Der Verfahrenstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1. Jan. 2020. ISBN: 978-3-662-60011-5. DOI: 10.1007/978-3-662-60012-2.

- [101] R Krupiczka. "Analysis of Thermal Conductivity in Granular Materials". In: *International Chemical Engineering* 7.1 (1967), S. 122–144.
- [102] K. Vasanth Kumar u. a. "A Site Energy Distribution Function from Toth Isotherm for Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces". In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.13 (2011), S. 5753. ISSN: 1463-9076, 1463-9084. DOI: 10.1039/c0cp00902d. URL: <https://xlink.rsc.org/?DOI=c0cp00902d> (besucht am 29. 05. 2024).
- [103] P. S. Kumar u. a. "Kinetics of the Reaction of CO₂ with Aqueous Potassium Salt of Taurine and Glycine". In: *AIChE Journal* 49.1 (Jan. 2003), S. 203–213. ISSN: 0001-1541, 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690490118. URL: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690490118> (besucht am 18. 06. 2024).
- [104] Klaus S. Lackner. "Washing Carbon out of the Air". In: *Scientific American* 6.302 (1. Juni 2010), S. 66–71. JSTOR: 10.2307/26002067. URL: <https://www.jstor.org/stable/10.2307/26002067>.
- [105] Xin Lan u. a. *Trends in Globally-Averaged CO₂ Determined from NOAA Global Monitoring Laboratory Measurements*. NOAA GML, Nov. 2025. DOI: 10.15138/9N0H-ZH07. URL: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html?doi=10.15138/9n0h-zh07> (besucht am 30. 11. 2025).
- [106] Hans Peter Latscha, Uli Kazmaier und Helmut Klein. *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN: 978-3-662-46179-2 978-3-662-46180-8. DOI: 10.1007/978-3-662-46180-8. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-662-46180-8> (besucht am 17. 06. 2024).
- [107] Kock-Yee Law und Hong Zhao. *Surface Wetting*. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN: 978-3-319-25212-4 978-3-319-25214-8. DOI: 10.1007/978-3-319-25214-8. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-25214-8> (besucht am 09. 07. 2024).
- [108] *LCFS Data Dashboard*. 2024. URL: <https://ww3.arb.ca.gov/fuels/lcfs/dashboard/dashboard.htm> (besucht am 20. 09. 2024).
- [109] Yuan-Hui Li und Tien-Fung Tsui. "The Solubility of CO₂ in Water and Sea Water". In: *Journal of Geophysical Research* 76.18 (20. Juni 1971), S. 4203–4207. ISSN: 01480227. DOI: 10.1029/JC076i018p04203. URL: <http://doi.wiley.com/10.1029/JC076i018p04203> (besucht am 05. 07. 2024).

- [110] Rebecca Lindsey. *Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide*. Climate.gov. 2025. URL: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide#:~:text=In%20May%202024%2C%20carbon%20dioxide,ppm%2C%20also%20a%20new%20record>. (besucht am 30. 11. 2025).
- [111] José L. Lozán u. a., Hrsg. *Warnsignal Klima: Hilft Technik gegen die Erderwärmung? wissenschaftliche Fakten*. Warnsignal Klima. Hamburg: Wissenschaftliche Auswertungen, 2023. 332 S. ISBN: 978-3-9820067-6-5.
- [112] Nafis Mahmud u. a. "Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with Aqueous Solutions of L-Arginine, Glycine & Sarcosine Using the Stopped Flow Technique". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 63 (1. Jan. 2017), S. 47–58. ISSN: 17505836. DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.05.012.
- [113] A. G. Malanichev und P. V. Vorobyev. "Forecast of Global Steel Prices". In: *Studies on Russian Economic Development* 22.3 (Mai 2011), S. 304–311. ISSN: 1075-7007, 1531-8664. DOI: 10.1134/S1075700711030105. URL: <http://link.springer.com/10.1134/S1075700711030105> (besucht am 12. 09. 2024).
- [114] *Mammut & Climeworks: The Race to Net-Zero*. URL: <https://climeworks.com/mammut-racetonetzero2023> (besucht am 07. 05. 2024).
- [115] Till Markus u. a. "Direct Air Capture Use & Storage - Rechtliche Und Klimapolitische Hintergründe". In: *Zeitschrift für Umweltrecht* 34.3 (März 2023), S. 131–147.
- [116] Ralf Martens-Menzel. "Thermodynamische Grundlagen". In: *Physikalische Chemie in der Analytik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011, S. 29–109. ISBN: 978-3-8348-1404-3 978-3-8348-9781-7. DOI: 10.1007/978-3-8348-9781-7_3. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-8348-9781-7_3 (besucht am 21. 03. 2024).
- [117] Reinhard Matissek und Werner Baltes. *Lebensmittelchemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN: 978-3-662-47111-1 978-3-662-47112-8. DOI: 10.1007/978-3-662-47112-8. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-662-47112-8> (besucht am 17. 06. 2024).
- [118] Nadine Mengis u. a. "Net-Zero CO2 Germany—A Retrospect From the Year 2050". In: *Earth's Future* 10.2 (1. Jan. 2022). ISSN: 2328-4277. DOI: 10.1029/2021EF002324.

- [119] Alfons Mersmann. “Druckverlust und Flutgrenze in berieselten Packungen”. In: *Handbuch Vakuumtechnik*. Hrsg. von Karl Jousten. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018, S. 1–11. ISBN: 978-3-658-13403-7. DOI: 10.1007/978-3-662-52991-1_86-2. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-52991-1_86-2 (besucht am 12.07.2024).
- [120] Alfons Mersmann, Johann Stichlmair und Matthias Kind. *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen Und Methoden*. 2., wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage. Chemische Technik/Verfahrenstechnik. Berlin: Springer, 1. Jan. 2005. 664 S. ISBN: 3-540-28052-9. URL: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=146803>.
- [121] *Messturm Frankfurt: Facts and Figures*. URL: <https://messturm.com/>.
- [122] Daiki Murakami, Hiroshi Jinnai und Atsushi Takahara. “Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces”. In: *Langmuir* 30.8 (4. März 2014), S. 2061–2067. ISSN: 0743-7463, 1520-5827. DOI: 10.1021/la4049067. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la4049067> (besucht am 10.07.2024).
- [123] Muschik, S., Ehrenwirth, M. und Schrag, T. *POTENTIALE PROGNOSEBASIERTER EINSATZPLANUNG VON LUFTWÄRMEPUMPEN*. DOI: 10.3217/978-3-85125-786-1-37. URL: <https://diglib.tugraz.at/download.php?id=6059bb626cd75&location=datacite> (besucht am 22.10.2024). Vorveröffentlichung.
- [124] A. L. Myers und J. M. Prausnitz. “Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption”. In: *AIChE Journal* 11.1 (Jan. 1965), S. 121–127. ISSN: 0001-1541, 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690110125. URL: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690110125> (besucht am 23.05.2024).
- [125] Manfred Nitsche. *Kolonnen-Fibel: Für Die Praxis Im Chemischen Anlagenbau*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1. Jan. 2014. 409 S. ISBN: 978-3-642-41918-8. URL: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1580798>.
- [126] Clare Nullis. *WMO Confirms 2024 as Warmest Year on Record at about 1.55°C above Pre-Industrial Level*. wmo.int. 2025. URL: <https://wmo.int/news/media-centre/wmo-confirms-2024-warmest-year->

- record-about-155degc-above-pre-industrial-level (besucht am 30. 11. 2025).
- [127] “Occidental and BlackRock Form Joint Venture to Develop STRATOS, the World’s Largest Direct Air Capture Plant”. In: *1Point5* (). URL: https://www.1pointfive.com/news/occidental-and-blackrock-form-joint-venture-to-develop-stratos?_gl=1*1c1ix6n*_up*MQ..&gclid=CjwKCAjw0aS3BhA3EiwAKaD2Zb_F8_0yoeLmds-ceqLFDxp66p3gZfM_QEQXM-I3s5K_XM4ICFJA3xoCFdAQAvD_BwE (besucht am 19. 09. 2024).
- [128] O. et al. Olsson und IEA Bioenergy. *Deployment of BECCS/U Value Chains. Technological Pathways, Policy Options and Business Models*. 1. Juni 2020.
- [129] Kakusaburo Onda, Hiroshi Takeuchi und Yasuaki Koyama. “Effect of Packing Materials on the Wetted Surface Area”. In: *Kagaku Kogaku* 31.126 (1967). DOI: 10.1252/kakoronbunshu1953.31.126.
- [130] Kakusaburo Onda, Hiroshi Takeuchi und Yoshio Okumoto. “MASS TRANSFER COEFFICIENTS BETWEEN GAS AND LIQUID PHASES IN PACKED COLUMNS”. In: *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 1.1 (1968), S. 56–62. ISSN: 0021-9592, 1881-1299. DOI: 10.1252/jcej.1.56. URL: http://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej1968/1/1/1_1_56/_article (besucht am 02. 04. 2024).
- [131] *Orca: The First Large-Scale Plant*. 2021. URL: <https://climeworks.com/plant-orca> (besucht am 17. 09. 2024).
- [132] Michael Papapetrou u. a. “Industrial Waste Heat: Estimation of the Technically Available Resource in the EU per Industrial Sector, Temperature Level and Country”. In: *Applied Thermal Engineering* 138 (1. Jan. 2018), S. 207–216. ISSN: 13594311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.04.043.
- [133] Eujin Pei u. a., Hrsg. *Springer Handbook of Additive Manufacturing*. Springer Handbooks. Cham: Springer International Publishing, 2023. ISBN: 978-3-031-20751-8 978-3-031-20752-5. DOI: 10.1007/978-3-031-20752-5. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-20752-5> (besucht am 29. 10. 2024).
- [134] *PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen*. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, 2017. ISBN: 978-3-95806-217-7.

- [135] A. Persily und L. Jonge. “Carbon Dioxide Generation Rates for Building Occupants”. In: *Indoor air* 27.5 (1. Jan. 2017), S. 868–879. doi: 10.1111/ina.12383. PMID: 28321932.
- [136] Inês Portugal u. a. “Hydration of Cellulose/Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms”. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 114.11 (25. März 2010), S. 4047–4055. issn: 1520-6106, 1520-5207. doi: 10.1021/jp911270y. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp911270y> (besucht am 23.05.2024).
- [137] Soletair Power. *Building-Integrated Carbon Capture (BICC) How*. Whitepaper. 2024.
- [138] Thomas Pregger u. a. “Future Fuels—Analyses of the Future Prospects of Renewable Synthetic Fuels”. In: *Energies* 13.1 (1. Jan. 2020), S. 138. doi: 10.3390/en13010138.
- [139] *PRODUCT INFORMATION LEWATIT® VP OC 1065*. Lanxess AG, 2024. URL: <https://lanxess.com/en-us/products-and-brands/products/l/lewatit--vp-oc-1065> (besucht am 10.02.2025).
- [140] Wuppertal-Institut Prognos Öko-Institut und Agora Verkehrswende Stiftung Klimaneutralität Agora Energiewende. *Klimaneutrales Deutschland 2045: Wie Deutschland Seine Klimaziele Schon Vor 2050 Erreichen Kann*. 1. Jan. 2021.
- [141] Hans-Jürgen Rapp und Ulrich Dietz. “Faulgas als Quelle für die Rohstoffe der Zukunft: CO₂ und Methan”. In: *Umwelttechnik BW* (2024).
- [142] *RepAir- Carbon Capture Designed for the Gigaton Scale*. 2025. URL: repair-carbon.com (besucht am 30.11.2025).
- [143] Hye Chang Rhim u. a. “The Potential Role of Arginine Supplements on Erectile Dysfunction: A Systemic Review and Meta-Analysis”. In: *The Journal of Sexual Medicine* 16.2 (1. Feb. 2019), S. 223–234. issn: 1743-6109, 1743-6095. doi: 10.1016/j.jsxm.2018.12.002. URL: <https://academic.oup.com/jsm/article/16/2/223/6980599> (besucht am 17.06.2024).
- [144] Nuria Rodríguez, Ramón Murillo und J. Carlos Abanades. “CO₂ Capture from Cement Plants Using Oxyfired Precalcination and/or Calcium Looping”. In: *Environmental science & technology* 46.4 (1. Jan. 2012), S. 2460–6. doi: 10.1021/es2030593. PMID: 22242605.

- [145] J. Rogelj u. a. “Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development”. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial 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* (1. Jan. 2018). Hrsg. von IPCC. URL: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/05/SR15_Chapter2_Low_Res.pdf.
- [146] Saikat Roy und Arun S. Moharir. *Modeling the Generic Breakthrough Curve for Adsorption Process*. Version 1. 2019. DOI: 10.48550/ARXIV.1907.00195. URL: <https://arxiv.org/abs/1907.00195> (besucht am 06. 12. 2025). Vorveröffentlichung.
- [147] S Dahle u. a. *Erzeugung dünner Funktionsschichten mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung*. 2015. DOI: 10.13140/2.1.3754.5283. URL: <http://rgdoi.net/10.13140/2.1.3754.5283> (besucht am 11. 07. 2024). Vorveröffentlichung.
- [148] Matthias Saba u. a. “Group Theory of Circular-Polarization Effects in Chiral Photonic Crystals with Four-Fold Rotation Axes Applied to the Eight-Fold Intergrowth of Gyroid Nets”. In: *Physical Review B* 88.24 (11. Dez. 2013), S. 245116. ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245116. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.245116> (besucht am 28. 06. 2024).
- [149] Francesco Sabatino u. a. “A Comparative Energy and Costs Assessment and Optimization for Direct Air Capture Technologies”. In: *Joule* 5.8 (Aug. 2021), S. 2047–2076. ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2021.05.023. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435121002580> (besucht am 06. 03. 2024).
- [150] Francesco Sabatino u. a. “Evaluation of a Direct Air Capture Process Combining Wet Scrubbing and Bipolar Membrane Electrodialysis”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59.15 (1. Jan. 2020), S. 7007–7020. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b05641.
- [151] Alan H. Schoen. *Infinite Periodic Minimal Surfaces without Self-Intersection*. NASA Technical Note. NASA, 1970. URL: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19700020472/downloads/19700020472.pdf> (besucht am 20. 03. 2024).
- [152] H.A. Schwarz. *Gesammelte Mathematische Abhandlungen*. New York: Chelsea Publishing Company, 1933.

- [153] Karl Schwister und Barbara Dietzsch, Hrsg. *Taschenbuch der Verfahrenstechnik: mit 49 Tabellen*. 3., aktualisierte und verb. Aufl. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl, 2007. 664 S. ISBN: 978-3-446-41058-9.
- [154] Katrin Sievert, Tobias S. Schmidt und Bjarne Steffen. "Considering Technology Characteristics to Project Future Costs of Direct Air Capture". In: *Joule* (März 2024), S2542435124000606. ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2024.02.005. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435124000606> (besucht am 04. 03. 2024).
- [155] Anshuman Sinha u. a. "Systems Design and Economic Analysis of Direct Air Capture of CO₂ through Temperature Vacuum Swing Adsorption Using MIL-101(Cr)-PEI-800 and Mmen-Mg₂ (Dobpdc) MOF Adsorbents". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (1. Jan. 2017), S. 750–764. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03887.
- [156] S. Sircar und J.R. Hufton. "Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work?" In: *Adsorption* 6.2 (2000), S. 137–147. ISSN: 09295607. DOI: 10.1023/A:1008965317983. URL: <http://link.springer.com/10.1023/A:1008965317983> (besucht am 17. 05. 2024).
- [157] Olanrewaju Olukemi Soneye u. a. "Diurnal and Seasonal Variations of the Incoming Solar Radiation Flux at a Tropical Station, Ile-Ife, Nigeria". In: *Heliyon* 5.5 (1. Jan. 2019), S. 01673. ISSN: 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01673. PMID: 31193287.
- [158] Chakravartula S Srikanth und Steven S C Chuang. "Infrared Study of Strongly and Weakly Adsorbed CO₂ on Fresh and Oxidatively Degraded Amine Sorbents". In: *J. Phys. Chem. C* (2013).
- [159] Luc Steel u. a. "CO₂ Solubility Measurements in Brine under Reservoir Conditions: A Comparison of Experimental and Geochemical Modelling Methods". In: ().
- [160] Daniel Stoltenberg. "Theoretische Grundlagen". In: *Oberflächenmodifikation von porösen Gläsern zur Trennung von Gemischen ähnlicher Gase durch Membranverfahren und Adsorption*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013, S. 15–53. ISBN: 978-3-658-24662-4 978-3-658-24663-1. DOI: 10.1007/978-3-658-24663-1_2. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-658-24663-1_2 (besucht am 21. 05. 2024).

- [161] Bie Tan u. a. "Dietary L-Arginine Supplementation Increases Muscle Gain and Reduces Body Fat Mass in Growing-Finishing Pigs". In: *Amino Acids* 37.1 (Mai 2009), S. 169–175. ISSN: 0939-4451, 1438-2199. DOI: 10.1007/s00726-008-0148-0. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s00726-008-0148-0> (besucht am 17. 06. 2024).
- [162] *Technology I Technical Approach*. URL: <https://theholocene.co/technology/technical-approach/> (besucht am 17. 09. 2024).
- [163] Garry J. Tee. *Surface Area and Capacity of Ellipsoids in n Dimensions*. 513. Department of Mathematics- University of Auckland, 2004.
- [164] S. Thomas. "Enhanced Oil Recovery - An Overview". In: *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* 63.1 (Jan. 2008), S. 9–19. ISSN: 1294-4475. DOI: 10.2516/ogst:2007060. URL: <http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst:2007060> (besucht am 20. 09. 2024).
- [165] Max Kron Thomas Nonnast Ulla Spengler. *BASF, SABIC and Linde Start Construction of the World's First Demonstration Plant for Large-Scale Electrically Heated Steam Cracker Furnaces*. 1. Sep. 2022. URL: <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/whats-new/sustainability-news/2022/basf-sabic-and-linde-start-construction-of-the-worlds-first-demonstration-plant-for-large-scale-electrically-heated-steam-cracker-furnaces.html>.
- [166] Chi Tien. *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications*. First edition. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2019. ISBN: 978-0-12-817512-5.
- [167] Uma Tumuluri u. a. "In Situ Infrared Study of the Effect of Amine Density on the Nature of Adsorbed CO₂ on Amine-Functionalized Solid Sorbents". In: *Langmuir* 30.25 (1. Juli 2014), S. 7405–7413. ISSN: 0743-7463, 1520-5827. DOI: 10.1021/la501284y. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la501284y> (besucht am 29. 05. 2024).
- [168] UNFCCC. *The Paris Agreement*. 1. Jan. 2015. URL: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.

- [169] Rafał Urbaniak, Bartosz Ciupek und Paweł Grobelny. “Experimental Analysis of Vacuum Solar Collectors as an Auxiliary Heating Source for Residential Buildings”. In: *Energies* 18.5 (24. Feb. 2025), S. 1093. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en18051093. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/18/5/1093> (besucht am 18.09.2025).
- [170] M. V. Smoluchowski. “Zur Kinetischen Theorie Der Transpiration Und Diffusion Verdünnter Gase”. In: *Annalen der Physik* 338.16 (Jan. 1910), S. 1559–1570. ISSN: 0003-3804, 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.19103381623. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19103381623> (besucht am 21.05.2024).
- [171] Aleksandr Vasilev, Tommy Lorenz und Cornelia Breitkopf. “Thermal Conductivities of Crosslinked Polyisoprene and Polybutadiene from Molecular Dynamics Simulations”. In: *Polymers* 13.3 (20. Jan. 2021), S. 315. ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym13030315. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/3/315> (besucht am 14.05.2024).
- [172] VDI. *VDI 3803-Raumlufttechnik, Geräteanforderungen-Wärmerückgewinnung*. VDI-Richtlinie. 2013.
- [173] *VDI-Wärmeatlas*. 11., bearb. und erw. Aufl. Springer eBook Collection. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 1. Jan. 2013. 1760 S. ISBN: 978-3-642-19980-6. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3. URL: <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz370553101cov.htm>.
- [174] *Verdorex-Technology*.
- [175] Peter Viebahn. “Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft”. In: ().
- [176] Peter Viebahn, Alexander Scholz und Ole Zelt. “Entwicklungsstand Und Forschungsbedarf von Direct Air Capture – Ergebnis Einer Multidimensionalen Analyse”. In: *ENERGIEWIRTSCHAFTLICHE TAGESFRAGEN* (2019). URL: https://epub.wupperinst.org/frontdoor/deliver/index/docId/7438/file/7438_Viebahn.pdf (besucht am 07.05.2024).
- [177] Peter Viebahn, Alexander Scholz und Ole Zelt. “The Potential Role of Direct Air Capture in the German Energy Research Program—Results of a Multi-Dimensional Analysis”. In: *Energies* 12.18 (1. Jan. 2019), S. 3443. DOI: 10.3390/en12183443.

- [178] Sahag Voskian und T. Alan Hatton. "Faradaic Electro-Swing Reactive Adsorption for CO₂ Capture". In: *Energy & Environmental Science* 12.12 (1. Jan. 2019), S. 3530–3547. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C9EE02412C.
- [179] N. Wakao, S. Kaguei und T. Funazkri. "Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Heat Transfer Coefficients in Packed Beds". In: *Chemical Engineering Science* 34.3 (1979), S. 325–336. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(79)85064-2. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250979850642> (besucht am 22.05.2024).
- [180] Xiaoxing Wang u. a. "Infrared Study of CO₂ Sorption over "Molecular Basket" Sorbent Consisting of Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve". In: ().
- [181] Yuxian Wang u. a. "Investigation on the Self-Assembled Behaviors of C₁₈ Unsaturated Fatty Acids in Arginine Aqueous Solution". In: *RSC Advances* 7.66 (2017), S. 41561–41572. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C7RA06088B. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA06088B> (besucht am 19.03.2024).
- [182] *Weg Frei Für Die Speicherung von Kohlendioxid*. 28. Nov. 2025. URL: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/speicherung-von-kohlendioxid-2376946> (besucht am 30.11.2025).
- [183] *Wegweisendes Pilotprojekt RoKka Erzeugt Dünger Und Rohstoffe Aus Abwasser*. Pressemitteilung. Landesagentur für Umwelttechnik und Ressourceneffizienz, 2022. URL: https://www.igb.fraunhofer.de/content/dam/igb/documents/press-releases/2022/RoKka_Pressemeldung-Projektstart_de.pdf (besucht am 18.03.2024).
- [184] Li Wen u. a. "Steam-Stripping for Regeneration of Supported Amine-Based CO₂ Adsorbents". In: *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials* 3.8 (2010), S. 899–903. DOI: 10.1002/cssc.201000131.
- [185] *What Is Direct Air Capture?* URL: https://www.1pointfive.com/dac-technology?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=dac&utm_term=dac&utm_content=698078547262&gad_source=1&gclid=CjwKCAjw0aS3BhA3EiwAKaD2ZTgDZV3sTBfDQtgFagwlnZEVkeji-OLRACa2_QItMTR8G5-HWHR6dRoCDsMQAvD_BwE (besucht am 17.09.2024).

- [186] Walter G. Whitman. "The Two Film Theory of Gas Absorption". In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 5.5 (Mai 1962), S. 429–433. ISSN: 00179310. DOI: 10.1016/0017-9310(62)90032-7. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0017931062900327> (besucht am 24. 06. 2024).
- [187] E. Wicke. "Bedeutung Der Molekularen Diffusion Für Chromatographische Verfahren". In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 77.3 (März 1973), S. 160–171. ISSN: 0005-9021, 0005-9021. DOI: 10.1002/bbpc.19730770305. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19730770305> (besucht am 17. 05. 2024).
- [188] Jennifer Wilcox. *Carbon Capture*. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer Science+Business Media, 1. Jan. 2012. ISBN: 978-1-4939-0125-8.
- [189] Meinhard Wohlgemuth u. a. "Triply Periodic Bicontinuous Cubic Microdomain Morphologies by Symmetries". In: *Macromolecules* 34.17 (1. Aug. 2001), S. 6083–6089. ISSN: 0024-9297, 1520-5835. DOI: 10.1021/ma0019499. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma0019499> (besucht am 28. 06. 2024).
- [190] Peder Wolkoff. "Indoor Air Humidity, Air Quality, and Health – An Overview". In: *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 221.3 (Apr. 2018), S. 376–390. ISSN: 14384639. DOI: 10.1016/j.ijheh.2018.01.015. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1438463917306946> (besucht am 06. 05. 2024).
- [191] Chi Shing Wong, Pavel Ya. Tishchenko und Wm. Keith Johnson. "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous HCl and NaHCO₃ Solutions from 278 to 298 K". In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 50.3 (1. Mai 2005), S. 817–821. ISSN: 0021-9568, 1520-5134. DOI: 10.1021/je049716q. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je049716q> (besucht am 05. 07. 2024).
- [192] Guoyao Wu, Hrsg. *Amino Acids in Nutrition and Health: Amino Acids in the Nutrition of Companion, Zoo and Farm Animals*. Bd. 1285. Advances in Experimental Medicine and Biology. Cham: Springer International Publishing, 2021. ISBN: 978-3-030-54461-4 978-3-030-54462-1. DOI: 10.1007/978-3-030-54462-1. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-54462-1> (besucht am 17. 06. 2024).

- [193] Jan Andre Wurzbacher, Christoph Gebald und Aldo Steinfeld. "Separation of CO₂ from Air by Temperature-Vacuum Swing Adsorption Using Diamine-Functionalized Silica Gel". In: *Energy & Environmental Science* 4 (1. Jan. 2011), S. 3584. issn: 1754-5692. doi: 10.1039/c1ee01681d.
- [194] Jan Andre Wurzbacher u. a. "Concurrent Separation of CO₂ and H₂O from Air by a Temperature-Vacuum Swing Adsorption/Desorption Cycle". In: *Environmental science & technology* 46 (1. Jan. 2012), S. 9191–8. doi: 10.1021/es301953k. PMID: 22823525.
- [195] Jan Andre Wurzbacher u. a. "Heat and Mass Transfer of Temperature–Vacuum Swing Desorption for CO₂ Capture from Air". In: *Chemical Engineering Journal* 283 (Jan. 2016), S. 1329–1338. issn: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.035. url: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471501116X> (besucht am 05.06.2024).
- [196] Jan Andre Wurzbacher u. a. "Heat and Mass Transfer of Temperature–Vacuum Swing Desorption for CO₂ Capture from Air". In: *Chemical Engineering Journal* 283 (1. Jan. 2016), S. 1329–1338. issn: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.035.
- [197] Osamu Yamamoto und Hirotaro Kambe. "Thermal Conductivity of Cross-linked Polymers. A Comparison between Measured and Calculated Thermal Conductivities". In: *Polymer Journal* 2.5 (1971), S. 623–628.
- [198] Angel Yanguas-Gil. *Growth and Transport in Nanostructured Materials*. SpringerBriefs in Materials. Cham: Springer International Publishing, 2017. isbn: 978-3-319-24670-3 978-3-319-24672-7. doi: 10.1007/978-3-319-24672-7. url: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-24672-7> (besucht am 11.07.2024).
- [199] Atsushi Yokota und Masato Ikeda, Hrsg. *Amino Acid Fermentation*. Bd. 159. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Tokyo: Springer Japan, 2017. isbn: 978-4-431-56518-5 978-4-431-56520-8. doi: 10.1007/978-4-431-56520-8. url: <http://link.springer.com/10.1007/978-4-431-56520-8> (besucht am 17.06.2024).
- [200] John Young u. a. "Investigating H₂O and CO₂ Co-Adsorption on Amine-Functionalised Solid Sorbents for Direct Air Capture". In: *SSRN Electronic Journal* (2021). issn: 1556-5068. doi: 10.2139/ssrn.

3814942. URL: <https://www.ssrn.com/abstract=3814942> (besucht am 27. 11. 2023).
- [201] John Young u. a. "The Impact of Binary Water–CO₂ Isotherm Models on the Optimal Performance of Sorbent-Based Direct Air Capture Processes". In: *Energy & Environmental Science* 14.10 (2021), S. 5377–5394. ISSN: 1754-5692, 1754-5706. DOI: 10.1039/D1EE01272J. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1EE01272J> (besucht am 27. 11. 2023).
- [202] Thomas Young. "III. An Essay on the Cohesion of Fluids". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (31. Dez. 1805), S. 65–87. ISSN: 0261-0523, 2053-9223. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005. URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1805.0005> (besucht am 10. 07. 2024).
- [203] Jie Yu und Steven S C Chuang. "The Structure of Adsorbed Species on Immobilized Amines in CO₂ Capture: An in Situ IR Study". In: *Energy Fuels* (2016).
- [204] Hanfei Zhang und Umberto Desideri. "Techno-Economic Optimization of Power-to-Methanol with Co-Electrolysis of CO₂ and H₂O in Solid-Oxide Electrolyzers". In: *Energy* 199 (1. Jan. 2020), S. 117498. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2020.117498.
- [205] W.A. Zisman. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Hrsg. von Frederick M. Fowkes. Bd. 43. Advances in Chemistry. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1. Jan. 1964. ISBN: 978-0-8412-0044-9 978-0-8412-2212-0. DOI: 10.1021/ba-1964-0043. URL: <https://pubs.acs.org/doi/book/10.1021/ba-1964-0043> (besucht am 09. 07. 2024).

A. Anhang zu Kapitel 5: Prozesssimulation einer gebäudeintegrierten DAC-Anlage

A.1. Grundlagen der Simulation

Tabelle A.1.: Koeffizienten für die Polynomfits für die Sonneneinstrahlung und Temperatur im Tagesgang.

x^n	Temperatur	Sonneneinstrahlung
10	-5,35173e-10	-3.93237e-11
9	6.61115e-8	6.45531e-9
8	-3.48161e-6	-4.16414e-7
7	1.00461e4	1.39507e-5
6	-1.69496e-3	-2.65076e-4
5	1.65157e-2	2.90071e-3
4	-8.64716e-2	-1.77613e-2
3	2.13066e-1	5.73666e-2
2	-1.63330e-1	-8.64360e-2
1	-2.30995e-1	4.43651e-2
0	1.10508	2.10431e-4

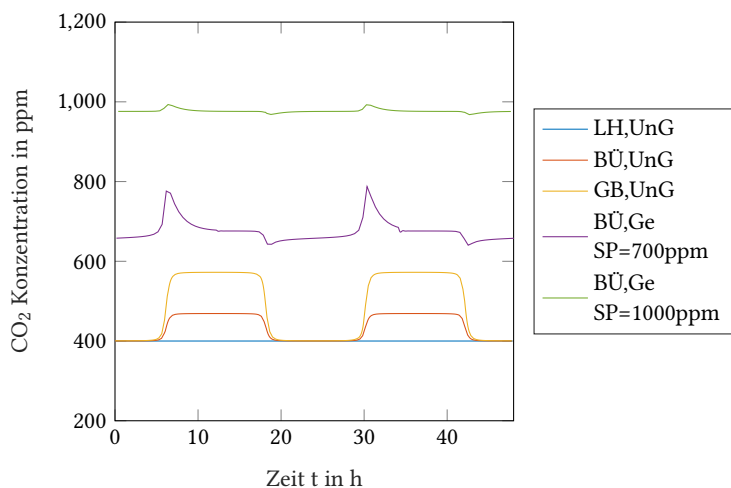


Abbildung A.1.: Zeitreihen der CO₂ Konzentration im Gebäude für verschiedene Szenarien und bzw. bei geregelterm CO₂- Level.

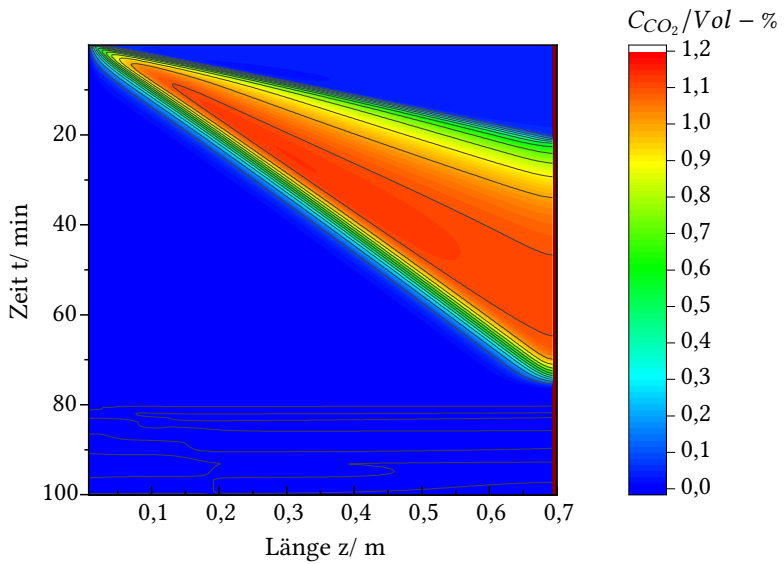


Abbildung A.2.: CO_2 - Konzentration im Adsorber während der Desorption von Nanocellulose Adsorbens mit Wasserstoff.

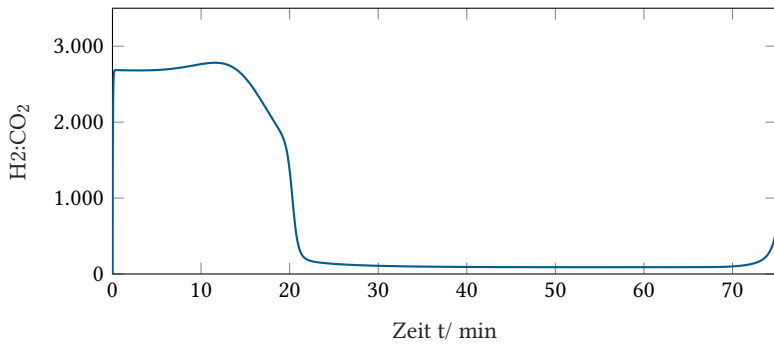


Abbildung A.3.: Wasserstoff zu CO_2 - Verhältnis während des Desorptionsvorgangs.

A.2. Desorption mit Wasserstoff

Die direkte Dampfeinspeisung ermöglicht eine schnelle und effiziente Erhitzung des Adsorbers durch gleichzeitige Nutzung von Adsorptionswärme und thermischer Energie. Allerdings hat diese Erwärmungsmethode den Nachteil, dass viel Wasser im Adsorber gebunden bleibt, welches eventuell verloren ist und zudem eine aufwändige Peripherie mit sich bringt. Es kann dementsprechend sinnvoll sein, die Desorption anders zu gestalten. Eine Idee ist, heißen Wasserstoff als Heizmedium zu verwenden, da CO_2 ohnehin oft in PtX-Anwendungen mit diesem zur Reaktion gebracht werden soll, beispielsweise bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Um diese Möglichkeit zu untersuchen wurde das Modell umgebaut mit folgenden Annahmen:

- Für den Zeitraum der Desorption wird Wasserstoff mit 100°C und 1bar eingespeist
- Wasserstoff verhält sich inert:
 - keine Adsorption
 - keine Reaktion mit CO_2 oder dem Adsorbens

Wasserstoff hat deutlich andere Stoffeigenschaften als Luft, wodurch die Betriebsparameter angepasst wurden. Mit Wasserstoff, auch durch den fehlenden Phasenübergang, konnte mit atmosphärischem Druck desorbiert werden. Durch Reduktion des Volumenstroms, um den Faktor 20 konnte eine ähnliche Desorptionszeit erreicht werden.

Nach erfolgreicher Berechnung des neuen Prozesses kann die CO_2 Konzentration in Abbildung A.2 illustriert werden. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass durch die Abwesenheit von Wasser der Effekt der Adsorptionswärme ausbleibt. Stattdessen führt erst die durchlaufende Temperaturfront zur schnellen Desorption von Wasser und CO_2 . Insgesamt dauert die reine Desorption (ohne Evakuieren und Kühlen) daher auch länger als mit Dampf, mit etwa 77min statt 60min bis zur vollständigen Desorption, was allerdings auch mit den gewählten Betriebsparametern zusammenhängt. Bei dieser Prozessvariante wird direkt am Ausgang der DAC Synthesegas, also ein Gemisch aus CO_2 und Wasserstoff, erzeugt. Zur weiteren Verarbeitung ist hier das molare $\text{H}_2:\text{CO}_2$ Verhältnis entscheidend. Dieses ist in Abbildung A.3 über den Verlauf der Desorption am Ausgang des Moduls aufgetragen. Für Anwendungen von Methanisierung bis Fischer-Tropsch-Synthese sind Verhältnisse unter 5 wünschenswert. [68] Im Mittelteil der Desorption wird ein Plateau mit Werten um 100 erreicht, was leider deutlich über den Zielwerten liegt. Eine wei-

tere Reduktion des Volumenstroms brachte keine Verbesserung, da durch die gleichzeitige Reduktion der eingebrachten Wärme die Desorptionszeit steigt und so die Anreicherung ausbleibt. Zu Beginn und Ende sind die Werte deutlich höher, da hier wenig CO_2 desorbiert. Eine weitere Abtrennung von Wasserstoff aus dem Gemisch ist also höchstwahrscheinlich nötig, oder das Gas wird mehrfach rezykliert, wodurch allerdings die Akkumulation von CO_2 der Desorption entgegen wirken wird. Dennoch könnte die direkte Wasserstoffdesorption hier eine wichtige Abkürzung in der Verfahrensführung von PtX-Prozessen darstellen.

Bevor solch ein System Realität werden kann, müssen diverse Überlegungen angestellt werden. Zunächst sollte geprüft werden, ob die Adsorbermaterialien wasserstofffest sind. Da diese aber in der Regel vor Oxidation geschützt werden müssen, sollte eine reduzierende Wasserstoffatmosphäre machbar sein. Zudem muss die DAC deutlich strengeren Explosionsschutzrichtlinien unterliegen. Die Abwesenheit von Sauerstoff muss gewährleistet werden und insbesondere beim Umschalten der Modi darf kein Knallgas entstehen. Sind all diese Dinge bedacht, sollte es aber prinzipiell machbar sein direkt Synthesegas zu produzieren.

A.3. Heatmaps des Adsorbermodells

A.3.1. Nanozellulose

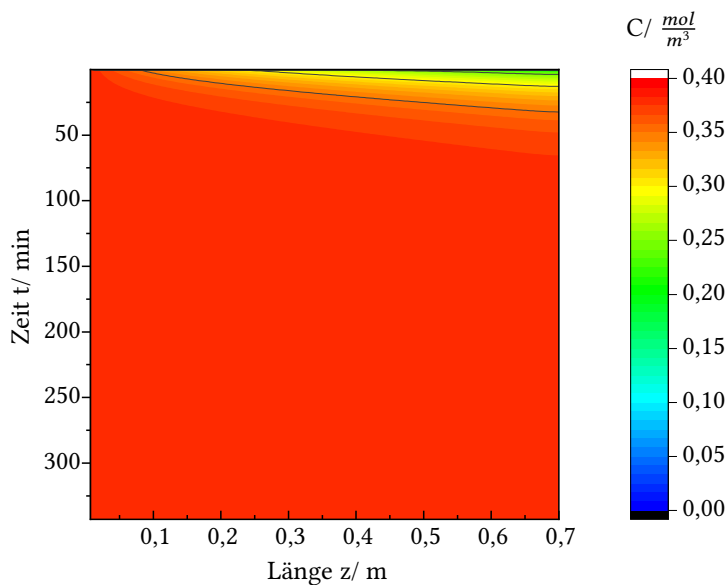


Abbildung A.4.: Wasserkonzentration im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens.

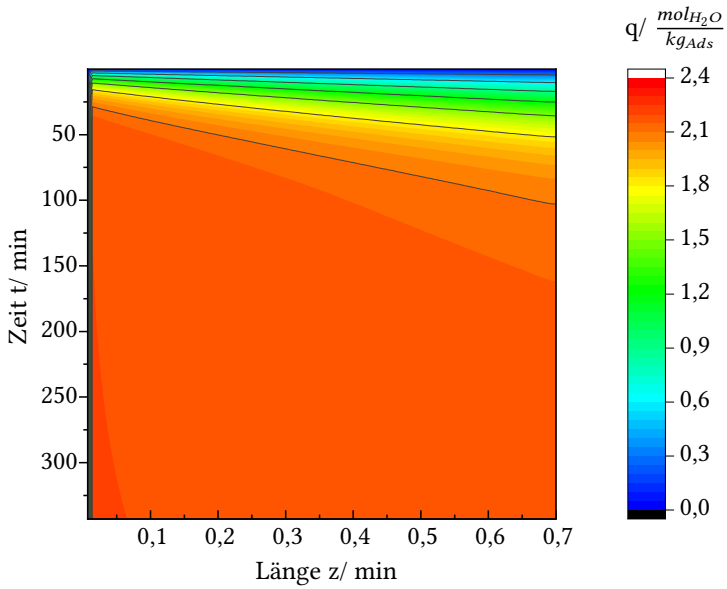


Abbildung A.5.: Wasserbeladung im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens.

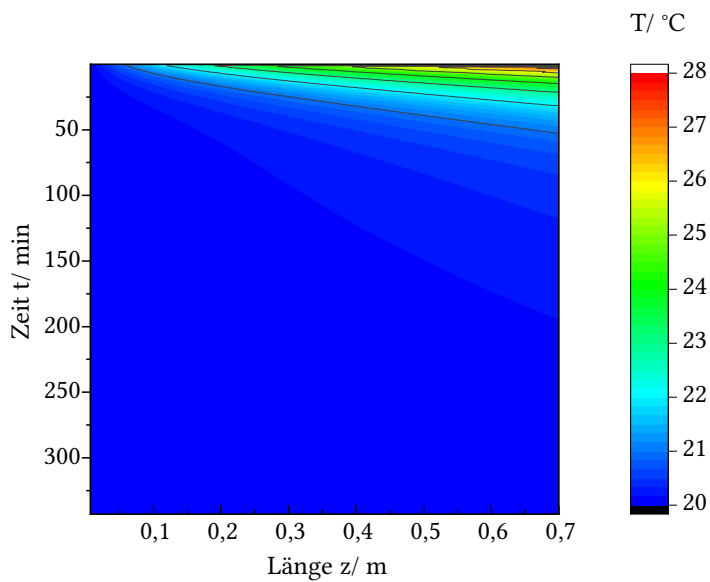


Abbildung A.6.: Temperatur im Adsorber während der Adsorption mit Nanocellulose Adsorbens.

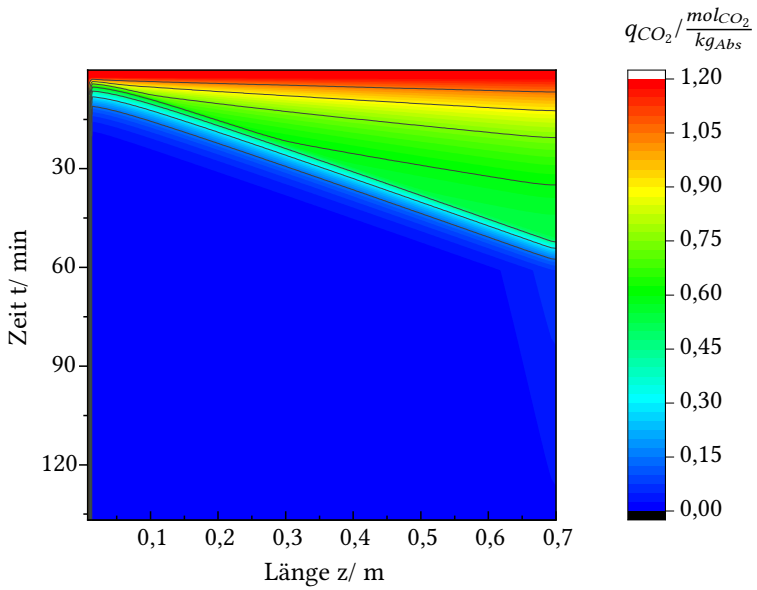


Abbildung A.7.: CO₂-Beladung im Adsorber während der Desorption mit Nanocellulose Adsorbens.

A.3.2. Lewatit

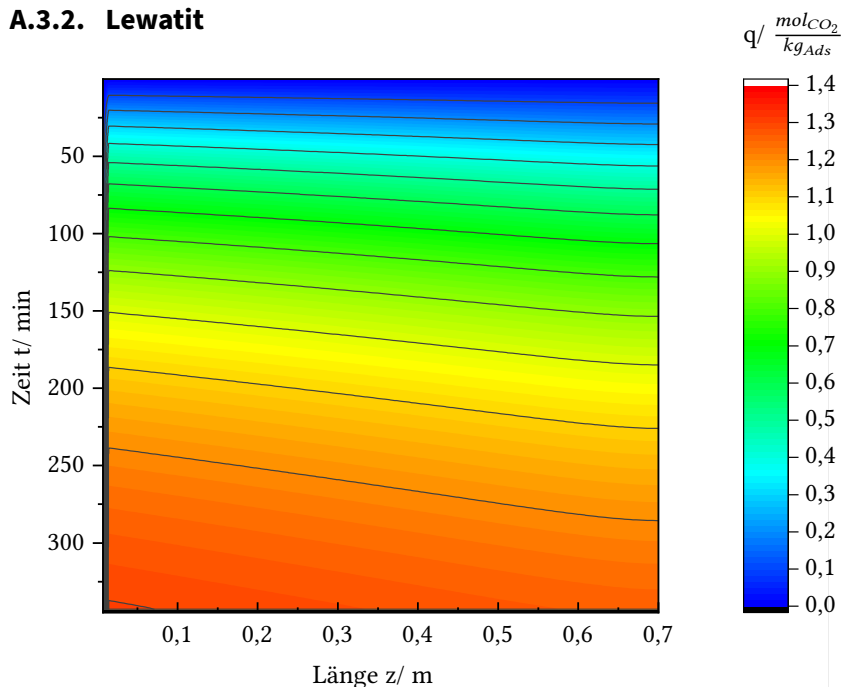


Abbildung A.8.: CO₂-Beladung im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens.

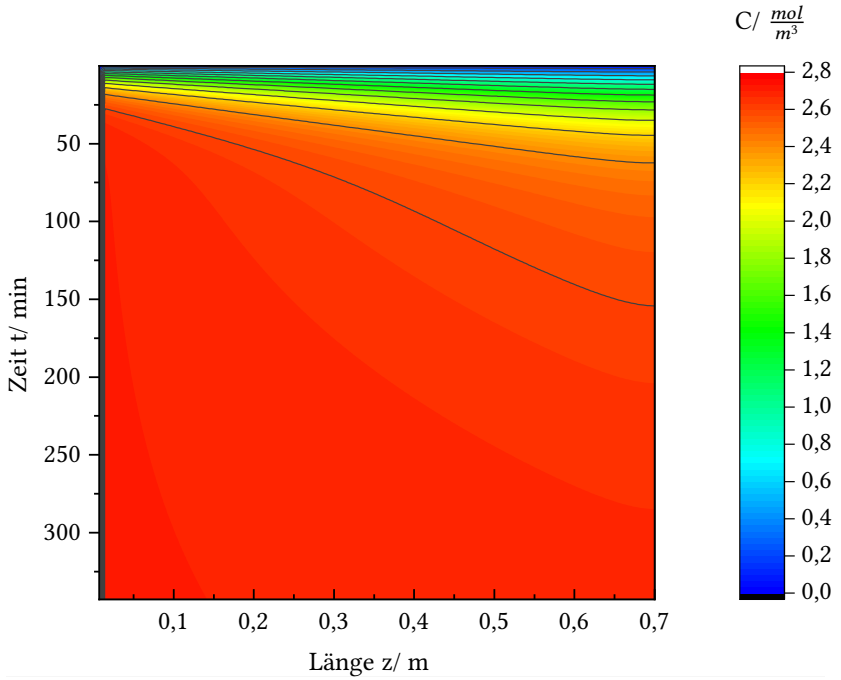


Abbildung A.9.: Wasserkonzentration im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens.

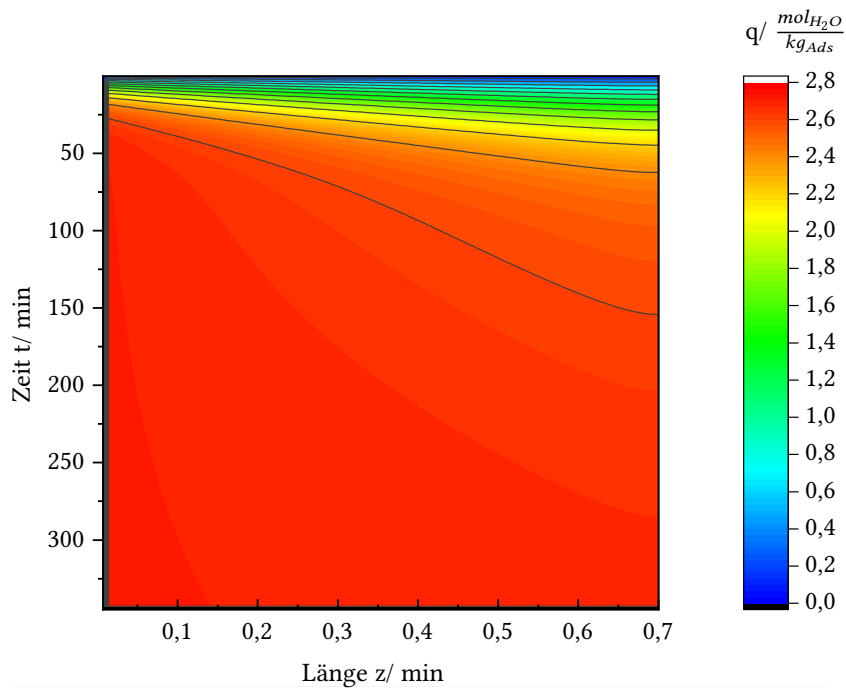


Abbildung A.10.: Wasserbeladung im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens.

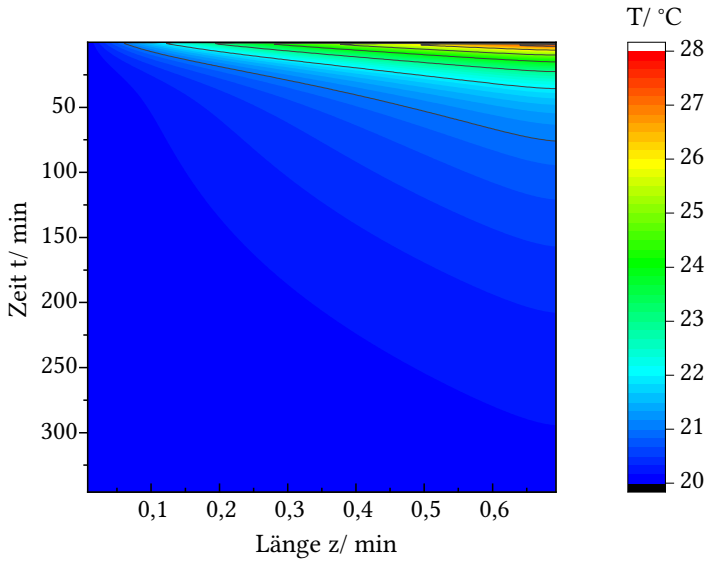


Abbildung A.11.: Temperatur im Adsorber während der Adsorption mit Lewatit Adsorbens.

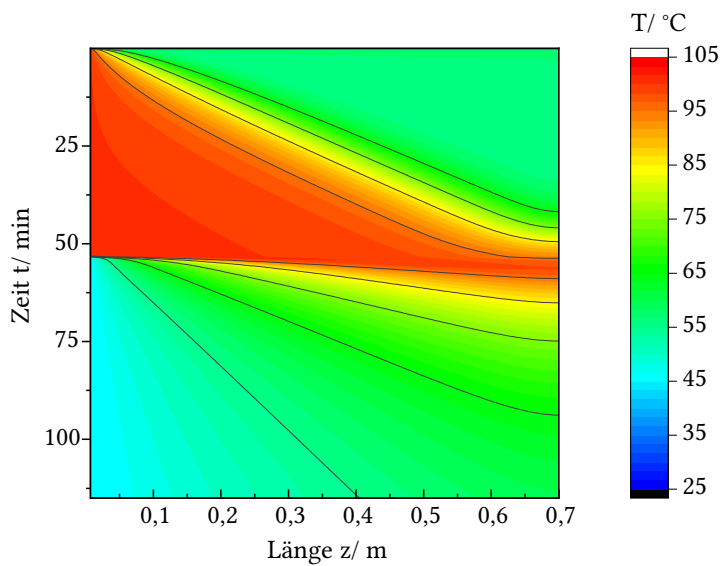


Abbildung A.12.: Temperatur im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.

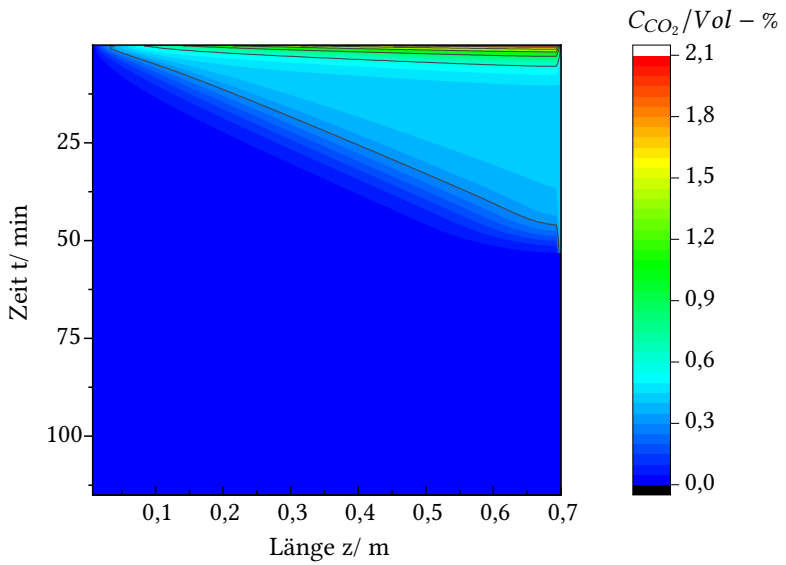


Abbildung A.13.: CO₂-Konzentration im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.

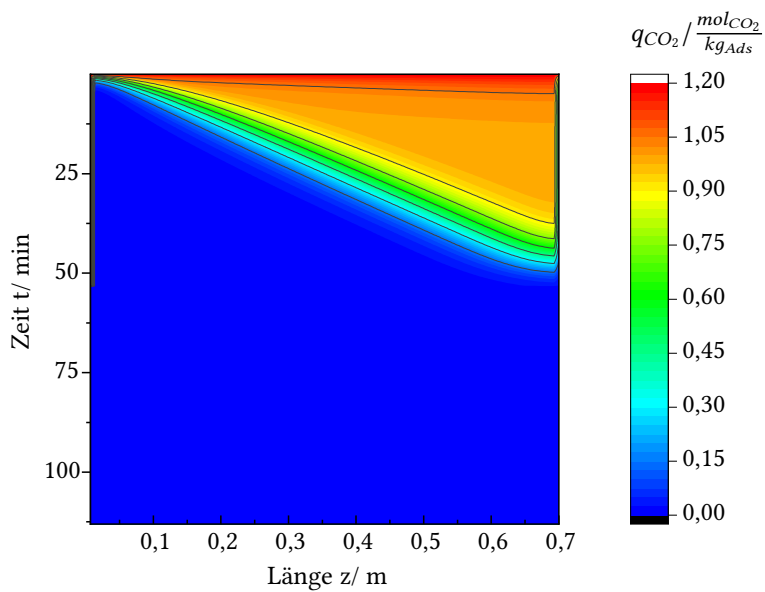


Abbildung A.14.: CO₂-Beladung im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.

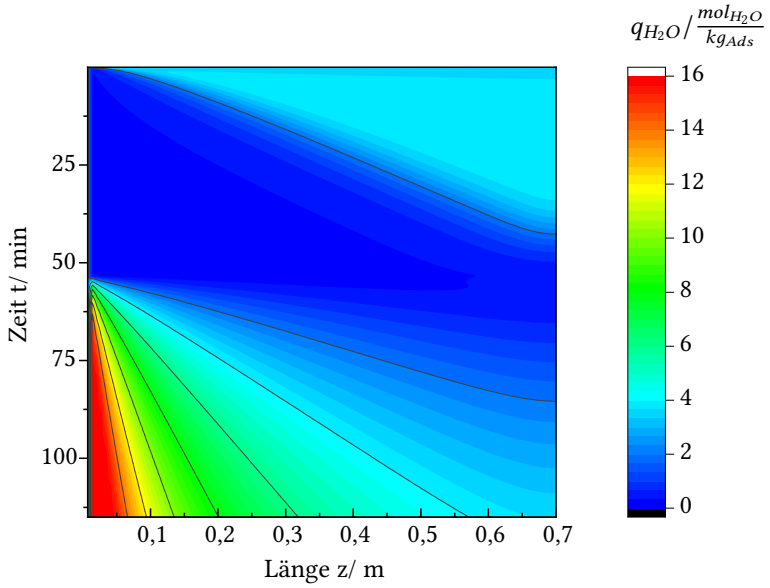


Abbildung A.15.: Wasserbeladung im Adsorber während der Desorption mit Lewatit Adsorbens.

A.4. Heatmaps des Adsorbers für die Flowsheetsimulationen

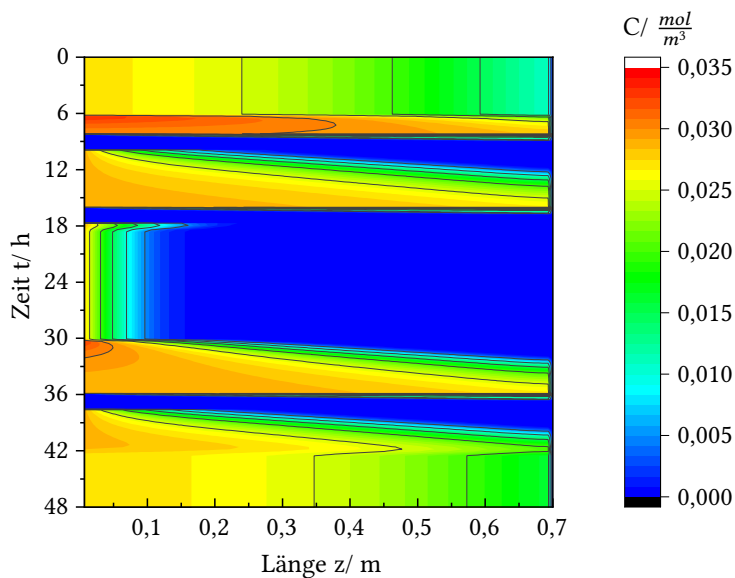


Abbildung A.16.: Verlauf der CO₂-Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.

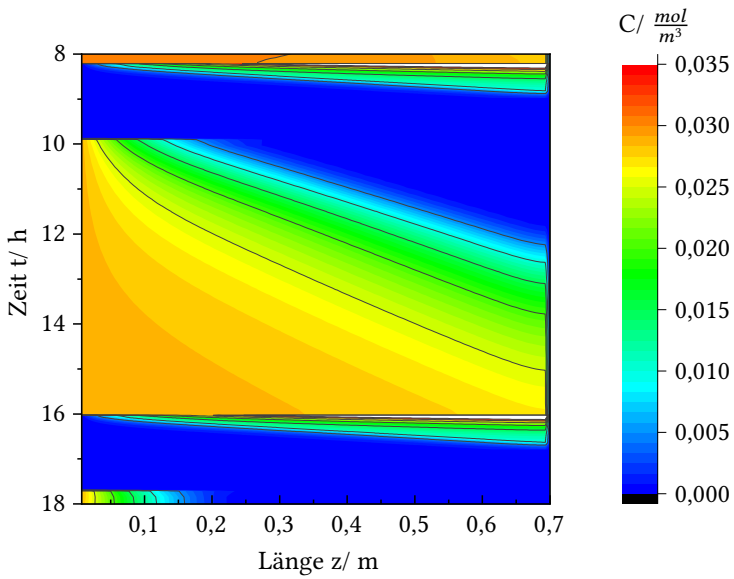


Abbildung A.17.: Heran gezoomter verlauf der CO₂-Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.

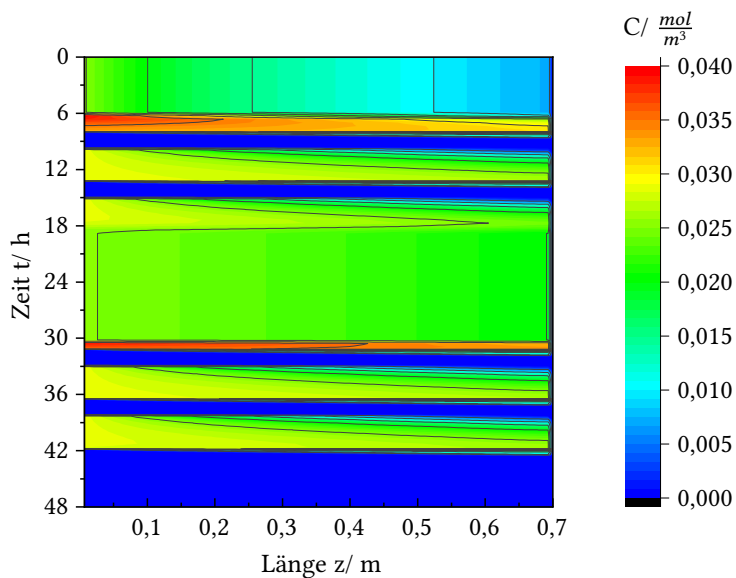


Abbildung A.18.: Verlauf der CO₂-Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.

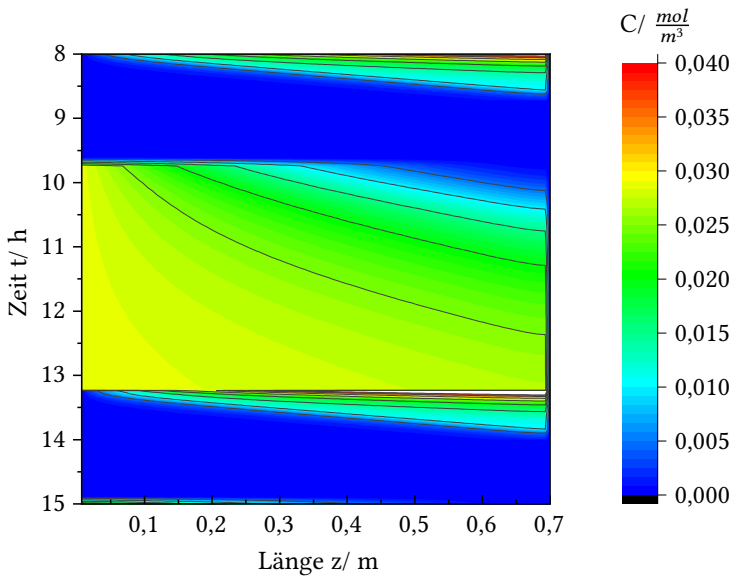


Abbildung A.19.: Heran gezoomter verlauf der CO_2 -Konzentration im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.

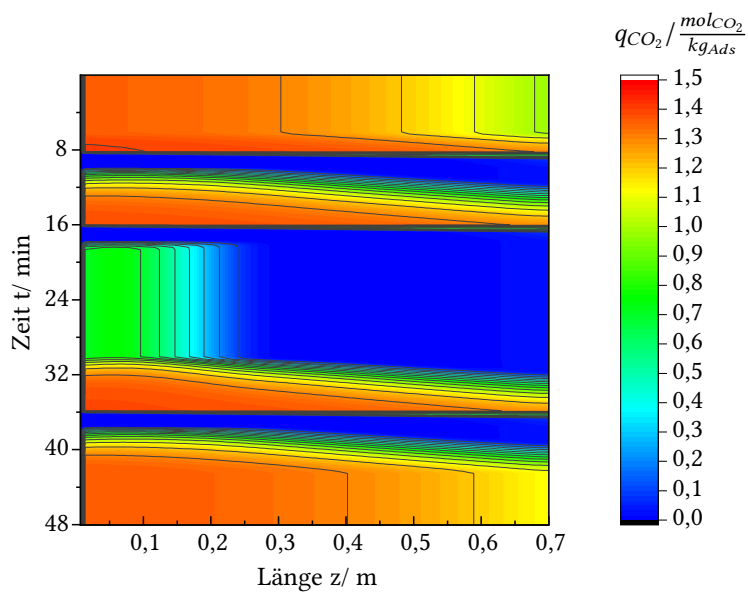


Abbildung A.20.: Verlauf der CO₂-Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.

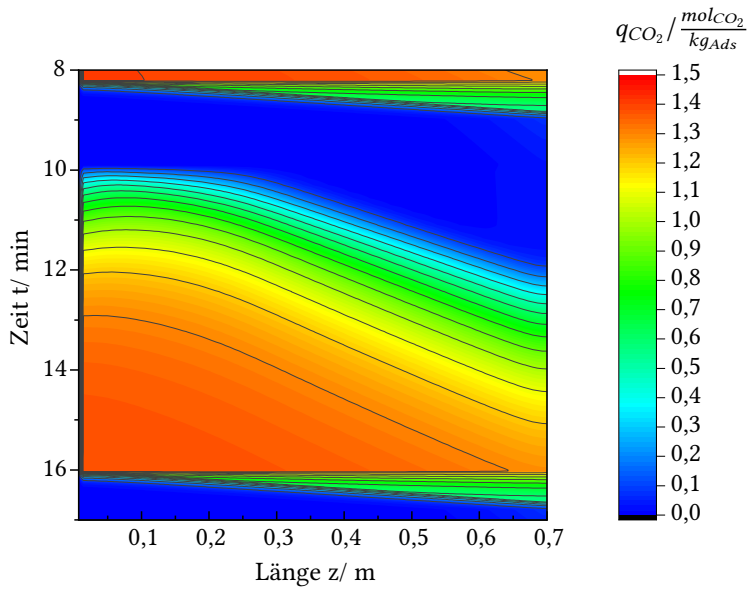


Abbildung A.21.: Heran gezoomter verlauf der CO₂-Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Bürogebäude.

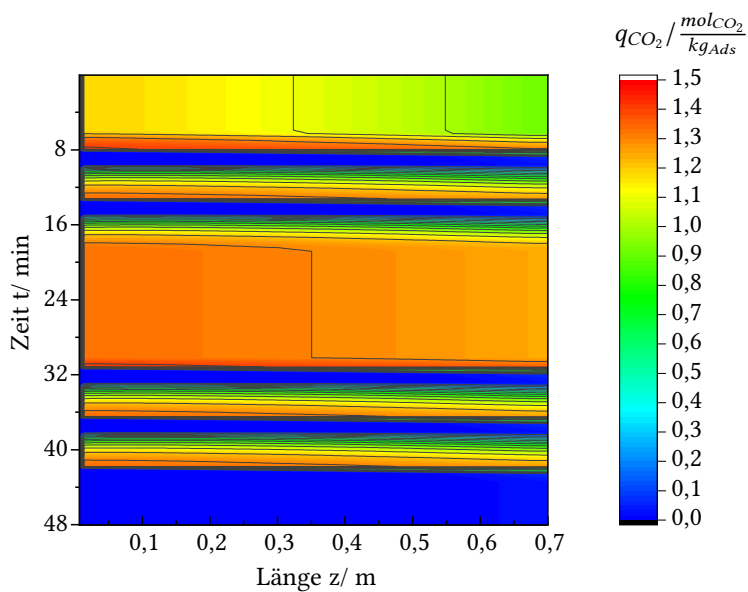


Abbildung A.22.: Verlauf der CO₂-Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.

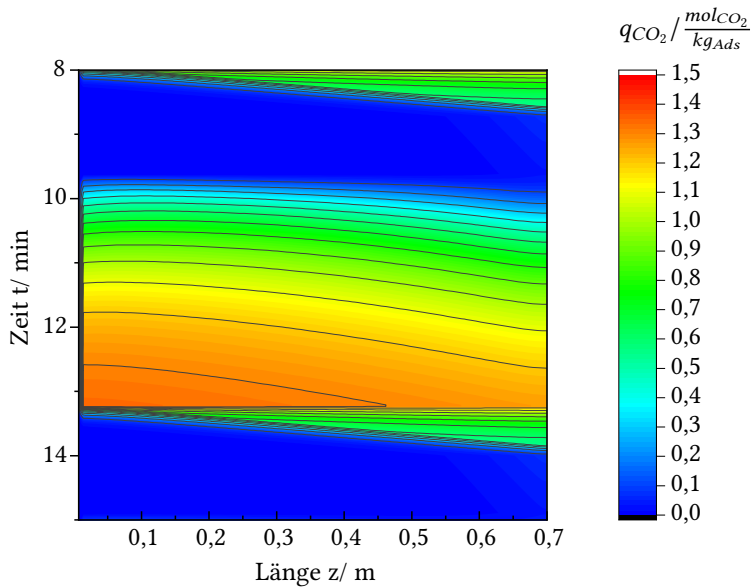


Abbildung A.23.: Heran gezoomter verlauf der CO₂-Beladung im Adsorber für die kontrollierte Lüftung mit 700ppm Setpoint im Großraumbüro.

A.5. Ergebnisse der Fließbildsimulationen

Tabelle A.2.: Ergebnisse der Szenarien mit unregelter Lüftung und NC-Adsorbens. Szenarien sind die folgenden:

Studie	Krit.*	T(min)	φ	Geb.	$\dot{m}_{CO_2}$	$\bar{\eta}_{Cap}$	E_{therm}	E_{Vak}	E_{min}^{Fan}	$\dot{m}_W$	E_{el}^{ges}
-	%/ppm	°C	%	-	kg	%	kWh t ⁻¹			kg	kWh t ⁻¹
S1	5%	25	10	LH	5371,3	14,1	1584,8	72,9	267,3	-9613,9	340,2
	5%	25	80	LH	5205,8	13,7	2865,1	68,8	287,7	4335,7	356,6
	5%	10	40	LH	7915,7	20,8	1838,0	70,1	173,5	-6212,3	243,5
	5%	-5	80	LH	8482,7	22,3	2638,1	61,6	171,7	7424,3	233,3
	5%	-5	10	LH	8804,0	23,1	1513,2	65,1	159,7	-11947,1	224,8
S2	5%	20	10	LH	7210,1	19,0	1550,1	72,0	185,9	-11629,6	257,8
	5%	20	30	LH	7411,7	19,5	1740,6	66,0	189,2	-7921,8	255,3
	5%	20	50	LH	7616,2	20,0	2021,9	58,4	186,6	-4409,4	245,0
	5%	20	70	LH	6989,4	18,4	2500,5	82,4	192,5	1545,1	274,9
	5%	20	90	LH	6445,9	17,0	3514,3	79,8	207,3	10670,8	287,1
S3	5%	20	40	LH	7209,3	20,3	1866,2	66,2	179,5	-7242,0	245,7
	5%	20	40	BO	7535,7	18,2	1854,4	80,1	171,8	-6349,8	251,8
	5%	20	40	GB	8802,2	19,0	1813,1	70,4	146,6	-7375,6	216,9
	35%	20	40	LH	9220,2	24,2	2536,3	70,5	94,6	-11884,9	165,1
	35%	20	40	BO	10016,7	24,3	2519,5	70,3	86,1	-12771,0	156,4
S4	35%	20	40	GB	10751,1	23,2	2461,7	67,4	78,2	-13484,0	145,6
	380	20	40	LH	7723,8	20,3	1866,2	66,2	179,5	-7242,0	245,7
	380	20	40	BO	8993,4	21,8	1979,0	62,4	136,7	-8500,0	199,0
	380	20	40	GB	9964,2	21,5	2180,3	70,8	102,3	-10541,3	173,1
	265	20	40	LH	9220,2	24,2	2536,3	70,5	94,6	-11884,9	165,1
S5	265	20	40	BO	9777,0	23,7	2627,3	70,8	84,5	-12976,0	155,2
	265	20	40	GB	9511,6	20,6	2973,8	70,8	71,0	-12450,1	141,8
	5%	20	40	LH	2423,3	6,4	1856,5	704,3	185,5	-2295,5	889,8
	5%	20	40	BO	2474,5	6,0	1839,9	704,1	160,9	-2297,3	864,9
	5%	20	40	GB	2596,0	5,6	1794,9	704,0	149,2	-2298,0	853,1
S6	35%	20	40	LH	1922,1	5,1	2041,6	730,5	100,0	-2441,6	830,5
	35%	20	40	BO	1923,0	4,7	2040,7	730,5	100,0	-2441,4	830,5
	35%	20	40	GB	1904,1	4,1	2054,0	739,6	99,5	-2425,5	839,2
	5%	20	40	LH	7360,1	19,3	1856,9	69,4	188,4	-6375,9	257,8
	5%	20	40	BO	7466,2	18,1	1831,7	81,1	173,0	-6351,7	254,1
S7	5%	20	40	GB	8782,1	19,0	1791,1	70,7	146,9	-7375,6	217,6
	35%	20	40	LH	7678,1	20,2	2290,9	72,0	147,4	-8784,5	219,5
	35%	20	40	BO	8451,6	20,5	2224,0	68,5	133,6	-9569,9	202,1
	35%	20	40	GB	8751,7	18,9	2219,4	70,3	126,5	-9485,3	196,9
	5%	20	40	LH	4907,4	12,9	1828,2	71,3	320,8	-4250,5	392,1
S8	5%	20	40	BO	5097,1	12,3	1788,8	70,6	308,6	-4234,2	379,2
	5%	20	40	GB	5367,1	11,6	1725,0	70,3	292,9	-4213,2	363,1
	35%	20	40	LH	5802,3	15,3	2213,8	71,1	240,1	-6405,3	311,2
	35%	20	40	BO	5923,9	14,3	2183,2	70,9	235,2	-6358,3	306,1
	35%	20	40	GB	6183,0	13,4	2118,3	70,7	224,9	-6268,9	295,6

S1: Variation der Klimatischen Bedingungen der DAC im Zuluftstrang

S2: Variation von φ der DAC im Abluftstrang mit Gebäude LH

S3: Variation von $\eta_{Cap,Krit}$ der DAC im Abluftstrang

S4: Variation von $c_{CO_2,Krit}$ der DAC im Abluftstrang

S5: S3 mit reduzierter Heizleistung (Dampfmassenstrom) auf 10%

S6: S3 mit Limitierung durch den Wärmespeicher mit 120kWh Kapazität

S7: S6 mit Kapazität 40kWh

* Umschaltkriterium für DAC, %-Werte für $\eta_{Cap,Krit}$; ppm-Werte für $c_{CO_2,Krit}$.

Tabelle A.3.: Ergebnisse der Szenarien mit geregelter Lüftung und NC-Adsorbens. Alle Szenarien mit DAC in der Abluft mit $T=\text{const.}=20^{\circ}\text{C}$ und $\varphi=\text{const.}=40\%$.

Setpoint	$\eta_{Cap,Krit}$	Geb.	$\dot{m}_{CO_2}$	$\bar{\eta}_{Cap}$	E_{therm}	E_{Vak}	E_{Fan}^{min}	$\dot{m}_W$	E_{el}^{ges}
ppm	%	-	kg	%	kWh t ⁻¹			kg	kWh t ⁻¹
1000	35	BÜ	3391.2	155.5	62.1	1582.5	9.4	1.0	-2272.4
1000	35	GB	5925.2	109.1	43.4	1727.0	19.6	3.1	-4348.4
700	5	BÜ	3078.6	72.7	41.0	1635.3	17.3	4.9	-2082.5
700	5	GB	4136.4	39.6	22.2	1677.4	48.6	25.6	-2721.7
1000	5	BÜ	2951.8	135.4	54.0	1511.7	8.0	1.3	-1926.2
1000	5	GB	5113.2	94.1	37.5	1548.1	17.4	4.5	-3314.9

Tabelle A.4.: Ergebnisse der Szenarien mit unregelter Lüftung und Lewatit Adsorbens. Alle Szenarien mit DAC in der Abluft mit $T=\text{const.}=20^{\circ}\text{C}$ und $\varphi=\text{const.}=40\%$.

$\eta_{Cap,Krit}$	Geb.	$\dot{m}_{CO_2}$	$\bar{\eta}_{Cap}$	E_{therm}	E_{Vak}	E_{Fan}^{min}	$\dot{m}_W$	E_{el}^{ges}
%	-	kg	%	kWh t ⁻¹			kg	kWh t ⁻¹
5	LH	7340.9	19.3	1994.8	44.9	150.8	5491.9	195.7
5	BÜ	9325.6	24.5	2103.2	44.9	111.1	7752.2	156.0
5	GB	10675.1	28.1	2234.9	44.9	89.0	10579.5	133.9
35	LH	11215.4	29.5	2621.5	44.4	78.2	13667.0	122.6
35	BÜ	11899.9	31.3	2621.7	44.0	66.9	13074.7	110.8
35	GB	12651.9	33.3	2450.5	41.3	57.3	15853.1	98.5

A.6. Ergebnisse der TEA

Tabelle A.5.: Genaue Auflistung aller Kosten für die TEA des Adsorber Moduls.

S	Kapaz.	Kapaz proj.	E _{therm}	E _{therm} proj.	E _{el}	E _{el} proj.	E _{therm} abs.	E _{el} abs.
	t a ⁻¹	t a ⁻¹	kWh t ⁻¹	kWh t ⁻¹	kWh t ⁻¹	kWh t ⁻¹	MWh	MWh
1	26.4	37.8	1866.2	1306.4	245.7	172.0	49.3	6.5
2	27.3	39.0	1854.4	1298.1	251.8	176.3	50.6	6.9
3	30.6	43.7	1813.1	1269.2	216.9	151.9	55.5	6.6
4	33.8	48.3	2536.3	1775.4	165.1	115.6	85.7	5.6
5	35.9	51.3	2519.5	1763.6	156.4	109.5	90.4	5.6
6	37.8	54.0	2461.7	1723.2	145.6	101.9	93.1	5.5
7	19.5	27.8	3015.7	2111.0	95.8	67.1	58.8	1.9
8	27.3	39.0	0.0	0.0	251.8	176.3	0.0	6.9
9	8.1	11.5	1635.3	1144.7	22.2	15.5	13.2	0.2
10	27.3	39.0	1002.6	701.8	1827.9	1279.5	27.4	49.9
11	27.3	39.0	2367.5	1657.3	251.8	176.3	64.6	6.9

Tabelle A.6.: Genaue Auflistung aller Kosten für die TEA des Adsorber Moduls.

S	Capex	Capex pro.t	Opex fix	Energy Cost	Capex+ Opex fix p.A	LCOD
	€	€ t ⁻¹	€ t ⁻¹	€ t ⁻¹	€ t ⁻¹	€ t ⁻¹
1	86158.6	195.8	84.4	73.9	280.2	354.1
2	86158.6	189.6	81.8	73.7	271.4	345.1
3	86158.6	169.1	72.9	71.1	242.0	313.1
4	86158.6	153.1	66.0	94.5	219.1	313.6
5	86158.6	144.2	62.2	93.7	206.4	300.0
6	86158.6	136.9	59.0	91.3	195.9	287.1
7	70701.0	218.0	94.0	108.9	311.9	420.8
8	86158.6	189.6	81.8	8.8	271.4	280.2
9	85299.5	635.5	274.0	58.0	909.5	967.5
10	112211.9	247.0	106.5	99.1	353.5	452.6
11	86158.6	189.6	81.8	91.7	271.4	363.1

B. Anhang zu Kapitel 6: Das Arginin-DAC-System

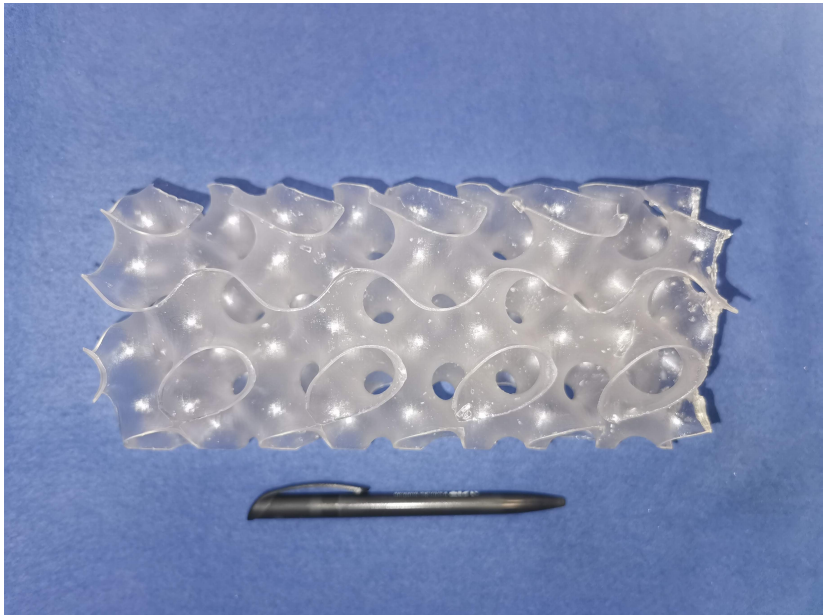


Abbildung B.1.: Gyroidstruktur aus High Temp Resin: GYP143.

Tabelle B.1.: Zahlenwerte für die Transporteigenschaften der Arginin- Absorptionskolonne.

F $m^3 m^{-2} s^{-1}$	q_L $m^3 m^{-2} h^{-1}$	a_{geo} $m^3 m^{-2}$	d_H m	β_G ms^{-1}	b —
0.4	19.1	143	2.708E-02	4.130E-04	7.873E-01
0.8	19.1	143	2.708E-02	6.662E-04	7.873E-01
1.3	19.1	143	2.708E-02	9.824E-04	7.873E-01
0.4	25.5	143	2.708E-02	4.130E-04	8.060E-01
0.8	25.5	143	2.708E-02	6.662E-04	8.060E-01
1.3	25.5	143	2.708E-02	9.824E-04	8.060E-01
0.4	31.8	143	2.708E-02	4.130E-04	8.199E-01
0.8	31.8	143	2.708E-02	6.662E-04	8.199E-01
1.3	31.8	143	2.708E-02	9.824E-04	8.199E-01
0.4	19.1	242	1.600E-02	4.588E-04	7.241E-01
0.8	19.1	242	1.600E-02	7.401E-04	7.241E-01
1.3	19.1	242	1.600E-02	1.091E-03	7.241E-01
0.4	25.5	242	1.600E-02	4.588E-04	7.444E-01
0.8	25.5	242	1.600E-02	7.401E-04	7.444E-01
1.3	25.5	242	1.600E-02	1.091E-03	7.444E-01
0.4	31.8	242	1.600E-02	4.588E-04	7.597E-01
0.8	31.8	242	1.600E-02	7.401E-04	7.597E-01
1.3	31.8	242	1.600E-02	1.091E-03	7.597E-01
0.4	19.1	336	1.153E-02	4.899E-04	6.827E-01
0.8	19.1	336	1.153E-02	7.903E-04	6.827E-01
1.3	19.1	336	1.153E-02	1.165E-03	6.827E-01
0.4	25.5	336	1.153E-02	4.899E-04	7.036E-01
0.8	25.5	336	1.153E-02	7.903E-04	7.036E-01
1.3	25.5	336	1.153E-02	1.165E-03	7.036E-01
0.4	31.8	336	1.153E-02	4.899E-04	7.195E-01
0.8	31.8	336	1.153E-02	7.903E-04	7.195E-01
1.3	31.8	336	1.153E-02	1.165E-03	7.195E-01

Tabelle B.2.: Fortsetzung von Tabelle B.1.

a_w m^{-1}	β_L ms^{-1}	R_G —	R_L —	Ha —
1.126E+02	1.070E-04	5.909E+06	9.346E+03	3.419E+03
1.126E+02	1.070E-04	3.663E+06	9.346E+03	3.419E+03
1.126E+02	1.070E-04	2.484E+06	9.346E+03	3.419E+03
1.153E+02	1.277E-04	5.909E+06	7.830E+03	2.864E+03
1.153E+02	1.277E-04	3.663E+06	7.830E+03	2.864E+03
1.153E+02	1.277E-04	2.484E+06	7.830E+03	2.864E+03
1.172E+02	1.463E-04	5.909E+06	6.835E+03	2.501E+03
1.172E+02	1.463E-04	3.663E+06	6.835E+03	2.501E+03
1.172E+02	1.463E-04	2.484E+06	6.835E+03	2.501E+03
1.752E+02	7.967E-05	5.319E+06	1.255E+04	4.592E+03
1.752E+02	7.967E-05	3.297E+06	1.255E+04	4.592E+03
1.752E+02	7.967E-05	2.236E+06	1.255E+04	4.592E+03
1.802E+02	9.483E-05	5.319E+06	1.054E+04	3.858E+03
1.802E+02	9.483E-05	3.297E+06	1.054E+04	3.858E+03
1.802E+02	9.483E-05	2.236E+06	1.054E+04	3.858E+03
1.838E+02	1.084E-04	5.319E+06	9.225E+03	3.375E+03
1.838E+02	1.084E-04	3.297E+06	9.225E+03	3.375E+03
1.838E+02	1.084E-04	2.236E+06	9.225E+03	3.375E+03
2.294E+02	6.658E-05	4.981E+06	1.502E+04	5.495E+03
2.294E+02	6.658E-05	3.087E+06	1.502E+04	5.495E+03
2.294E+02	6.658E-05	2.094E+06	1.502E+04	5.495E+03
2.364E+02	7.912E-05	4.981E+06	1.264E+04	4.624E+03
2.364E+02	7.912E-05	3.087E+06	1.264E+04	4.624E+03
2.364E+02	7.912E-05	2.094E+06	1.264E+04	4.624E+03
2.417E+02	9.031E-05	4.981E+06	1.107E+04	4.051E+03
2.417E+02	9.031E-05	3.087E+06	1.107E+04	4.051E+03
2.417E+02	9.031E-05	2.094E+06	1.107E+04	4.051E+03

Tabelle B.3.: Daten zur verwendeten Messtechnik der Argininversuche.

Hersteller	Typ	Messgröße	Symbol	Messbereich	Einheit	Genauigkeit
WIKA	A2G-50	Differenzdruck	Δp	-250..250	Pa	$\pm 1,5\%$
WIKA	A2G-50	Differenzdruck	Δp	0..7000	Pa	$\pm 1,5\%$
Mettler-Toledo	easy SenseConductivity 77	Leitfähigkeit	γ	0,2..400	$\frac{mS}{cm}$	$\pm 5\%$
Smartgas	BasicEVO	CO2-Konzentratioin	$c_{CO_2,G}$	0..5000	ppm	$\pm 25ppm$
GF	Typ123	Volumenstrom flüssig	$\dot{V}_L$	0..300	$\frac{l}{h}$	$\pm 5\%$
ifm	PT5404	Druck flüssig	p	0..10	bar	$\pm 0,5\%$
Kern	EMB-2000-2	Gewicht	m	0..2000	g	0,01g

Tabelle B.4.: Einstellungen des SLM Druckers zur Fertigung der Metall Gyroide

Parameter	Wert	Einheit
Schichtdicke	100	μm
Hatch Laserparameter		
Exposure Time	40	μs
Point Distance	32	μs
Laser Current	2059	mA
Lens Position	-300	$mm/100$
Base Offset	0,1	mm
Number of Rep.	1	–
Hatch Strategy		
Initial Offset	0,1	mm
Data Basis	Normal Layer	–
Execution	Relative	–
Base Rotation	0,0	
Rotate By	9,0	
Base Offset X/Y	2,0/2,0	mm
Rows	2	–
Columns	2	–
Multiply Rows	Yes	–
Multiply Columns	Yes	–
Multiply Method	Random	–
Min. Hatch Length	0,01	mm
Hatch Distance	0,12	mm
Start Rotation	90,0	
Shifted	Yes	–
Rotate by	90	
Random Shifted	No	–
Rotate by Random	No	–
Flip starting Hatch	No	–
Scan Direction	Alternating	–
Activate Hatch Sort	Yes	–
Inverse Scan Direction	No	–
Support Laserparameter		
Exposure Time	40	μs
Point Distance	10	μs
Laser Current	750	mA
Lens Position	-200	$mm/100$
Number of Repetitions	1	–

Tabelle B.5.: Einstellungen des SLM Druckers zur Fertigung der Metall Gyroide; Fortsetzung von Tabelle B.4

Fill Line Laserparameter		
Exposure Time	40	μs
Point Distance	32	μs
Laser Current	2059	mA
Lens Position	-200	$mm/100$
Base Offset	0,1	mm
Data Basis	Normal Layer	–
Execution	Relative	–
Fill Lines Dist.	0,0	mm
Fill Line Count	1	–
Fill Line Type	INNER_OUTER	–
Fill complete Polygon	No	–
Invert Fill Line Scan Order	No	–

Parameter	Wert	Einheit
Schichtdicke	100	μm
Stützstrukturen		
Raft-Typ	Vollständig	-
Raft-Beschriftung	No	-
Dichte	0,7	-
Berührungspunkte	0,55	mm
Interne Stützstrukturen	No	

Tabelle B.6.: Einstellungen des Form 3L Druckers.

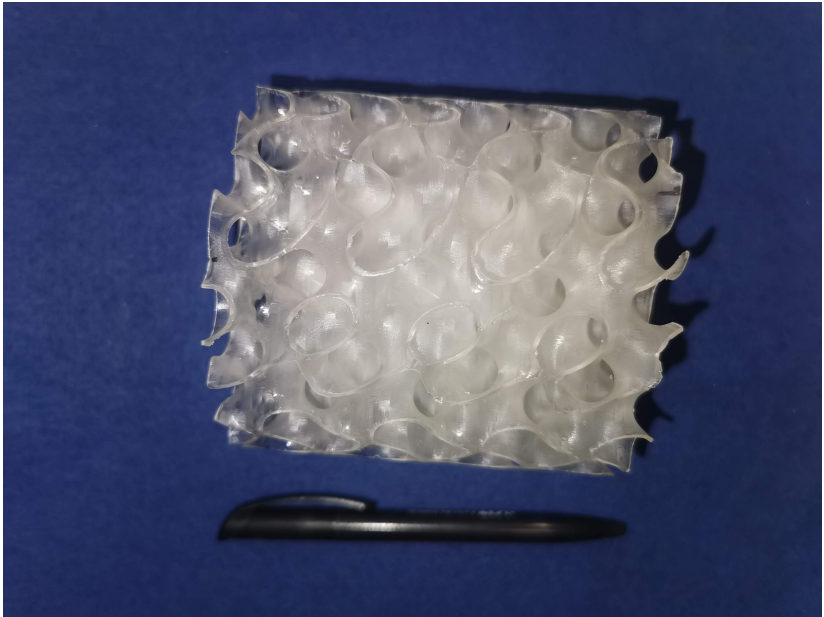


Abbildung B.2.: Gyroidstruktur aus High Temp Resin: GYP242.

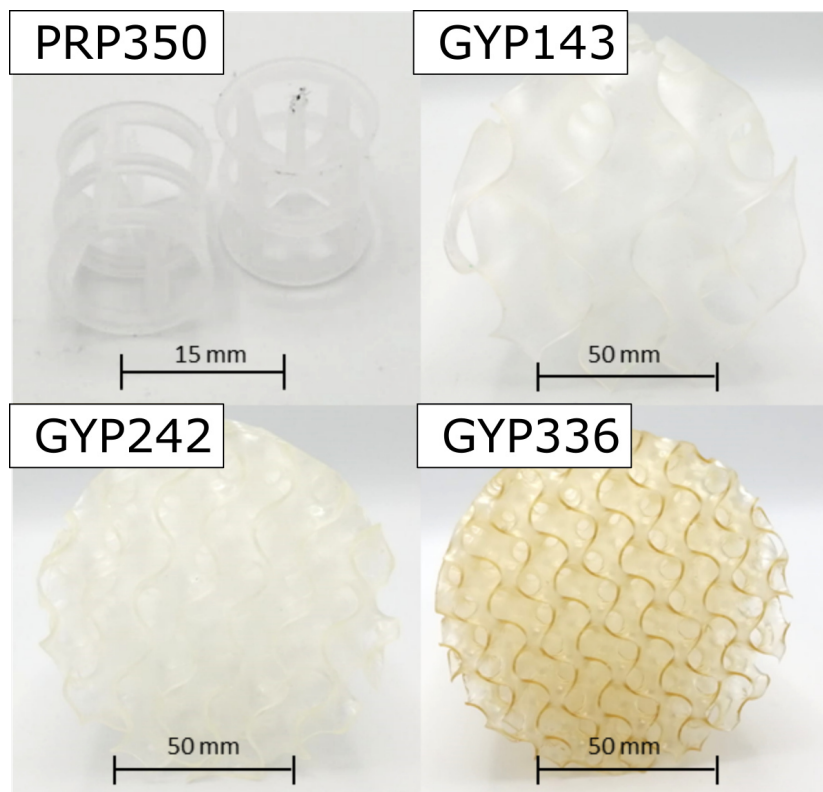


Abbildung B.3.: Vergleich der Absorptionspackungen.



Abbildung B.4.: Aktivkohlefilter zur Gruchsbeseitigung.



Abbildung B.5.: Fehlerhafter Druck mit Clear Resin mit Aufbrüchen an den Rändern.

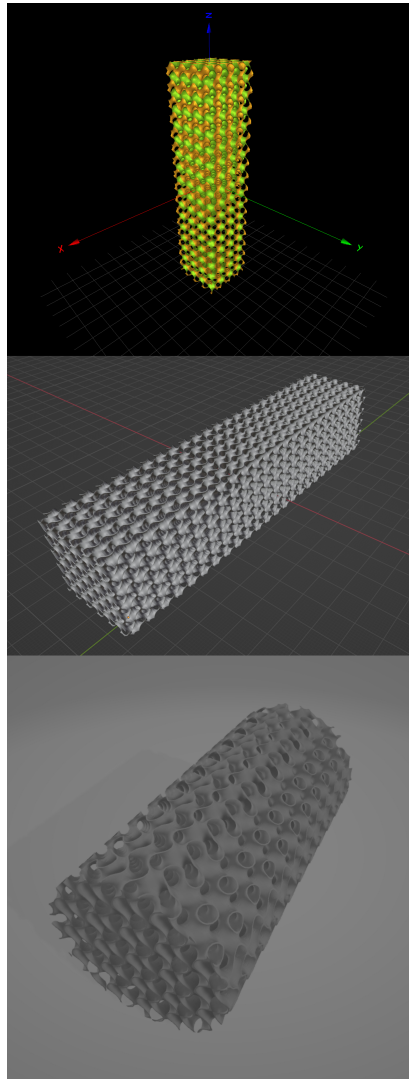


Abbildung B.6.: Ablauf der Erstellung der Gyroid 3D-Modelle. Von Oben: Wavefront Datei aus Mathmod mit Gyroid Struktur; Solidify in Blender, um eine Wandstärke und Volumen zuzuweisen; In NetFabb zugeschnittener und druckbarer zylindrischer Gyroid.

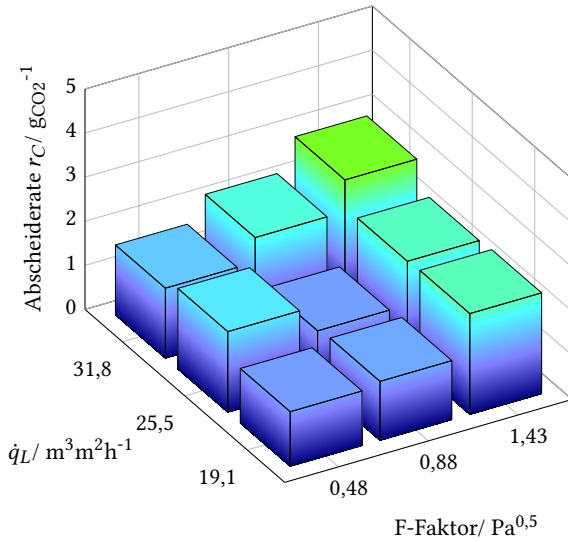


Abbildung B.7.: CO₂-Abscheiderate für PRP350.

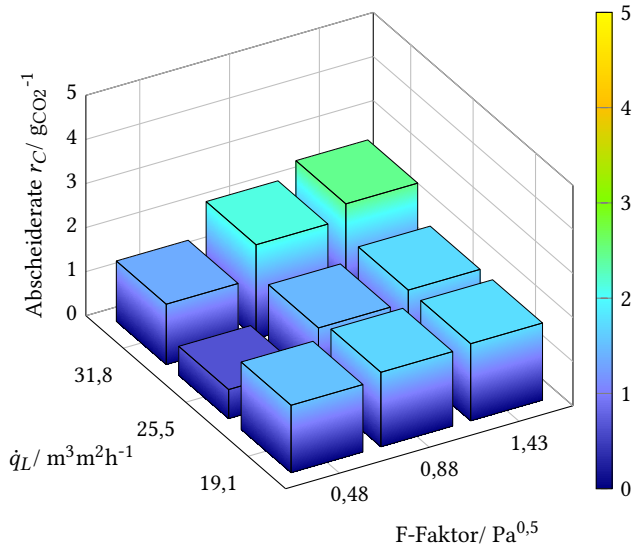


Abbildung B.8.: CO₂-Abscheiderate für GYP143.

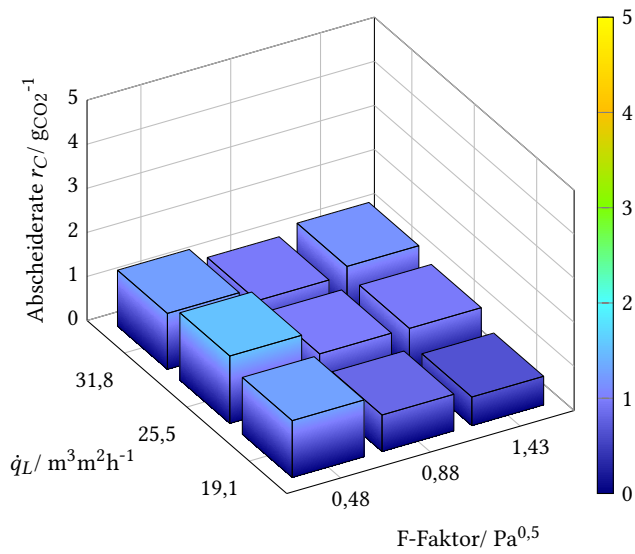


Abbildung B.9.: CO₂-Abscheiderate für das leere Absorberrohr.

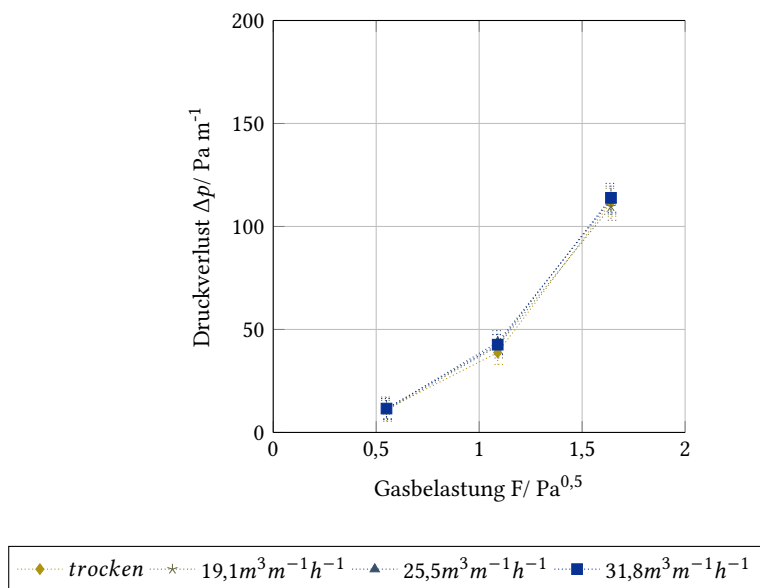


Abbildung B.10.: Trockener und nasser Druckverlust von GYP143.

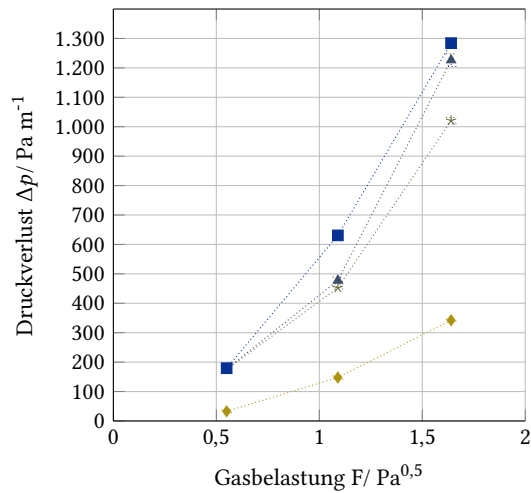


Abbildung B.11.: Trockener und nasser Druckverlust von GYP336.

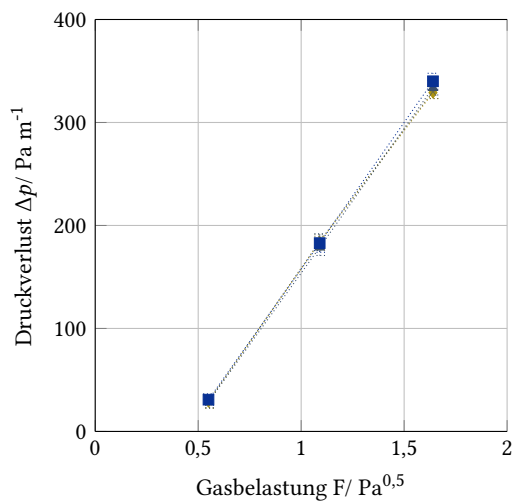


Abbildung B.12.: Trockener und nasser Druckverlust von PRP350.

Tabelle B.7.: Ergebnisse der Absorbierversuche mit Netzmittel BYK3480.

		GYP143				GYP242				GYP336			
		0,48	0,48	1,43	1,43	0,48	0,48	1,43	1,43	0,48	0,48	1,1	1,1
F	$\sqrt{Pa}$	19,1	31,8	19,1	31,8	19,1	31,8	19,1	31,8	19,1	31,8	19,1	31,8
$\dot{V}$	$m^3 m^{-2} h^{-1}$	2,25	2,37	2,51	2,63	2,80	2,84	3,46	3,50	2,97	3,06	3,51	4,36
r_C	gh^{-1}	20,92	22,06	7,84	8,20	26,03	26,43	10,79	10,94	27,67	28,51	14,25	17,69
η_{Cap}	%												

Tabelle B.8.: Ergebnisse der Absorbertestsversuche mit Netzmittel BYK DYN WET800.
GYP336

F	$\sqrt{Pa5}$	0,48	0,48	1,1	1,1
$\dot{V}$	$m^3 m^{-2} h^{-1}$	19,1	31,8	19,1	31,8
r_C	gh^{-1}	3,38	3,51	3,94	4,01
η_{Cap}	%	31,40	32,70	16,00	16,30

Tabelle B.9.: Ergebnisse der Absorbertestsversuche mit den drei verschiedenen Polymeryroiden inklusive Ergebnisse der Stofftransportmodellierung.

GYP43														
F		$\sqrt{Pa}$												
q_L		$m^3 m^{-2} h^{-1}$		0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43
r_C		gh^{-1}		19,1	19,1	19,1	19,1	25,5	25,5	25,5	25,5	31,8	31,8	31,8
				1,53	1,69	1,75	0,66	1,47	1,74	1,74	1,74	1,37	2,13	2,47
		$mol s^{-1}$		9,64E-06	1,06E-05	1,11E-05		4,13E-06	9,27E-06	1,10E-05		8,64E-06	1,35E-05	1,56E-05
k_{Ia}		s^{-1}		0,215	0,237	0,247		0,092	0,206	0,245		0,193	0,300	0,347
h_{cap}		%		14,20	8,56	5,48		6,12	7,45	5,44		12,74	10,83	7,71
$r_{C,Modell}$		gh^{-1}		1,40	1,46	1,49		1,51	1,59	1,61		1,60	1,68	1,72
GYP242														
F		$\sqrt{Pa}$												
q_L		$m^3 m^{-2} h^{-1}$		0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43
r_C		gh^{-1}		19,1	19,1	19,1	19,1	25,5	25,5	25,5	25,5	31,8	31,8	31,8
				0,82	2,39	2,59	3,08	0,64	2,07	2,30	2,75	2,26	2,72	3,04
		$mol s^{-1}$		5,10E-06	1,51E-05	1,60E-05	1,90E-05	4,02E-06	1,31E-05	1,45E-05	1,74E-05	1,43E-05	1,71E-05	1,92E-05
k_{Ia}		s^{-1}		0,115	0,336	0,365	0,43	0,089	0,292	0,324	0,39	0,317	0,382	0,427
h_{cap}		%		7,60	12,12	8,10	5,25	5,92	10,53	7,19	4,70	21,01	13,78	9,49
$r_{C,Modell}$		gh^{-1}		1,98	2,10	2,16	2,20	2,14	2,26	2,35	2,39	2,27	2,44	2,51
GYP336														
F		$\sqrt{Pa}$												
q_L		$m^3 m^{-2} h^{-1}$		0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43
r_C		gh^{-1}		19,1	19,1	19,1	19,1	25,5	25,5	25,5	25,5	31,8	31,8	31,8
				2,60	2,77	3,66		2,88	3,05	4,10		3,00	3,44	4,57
		$mol s^{-1}$		1,64E-05	1,75E-05	2,31E-05		1,82E-05	1,93E-05	2,59E-05		1,89E-05	2,17E-05	2,62E-05
k_{Ia}		s^{-1}		0,37	0,39	0,51		0,41	0,43	0,58		0,42	0,48	0,64
h_{cap}		%		24,23	14,06	14,85		26,83	15,47	16,64		27,87	17,46	18,57
$r_{C,Modell}$		gh^{-1}		2,42	2,62	2,66		2,62	2,85	2,90		2,78	3,04	3,10

Tabelle B.10.: Ergebnisse der Absorbertestsversuche mit Gyroiden mit einhüllendem Ring.

GYD22R															
F	$\sqrt{Pa}$	0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43	2,62		
qL	$m^3m^{-2}h^{-1}$	19,1	19,1	19,1	19,1	25,5	25,5	25,5	25,5	31,8	31,8	31,8	31,8		
rC	gh^{-1}	2,14	2,04	2,73	3,02	2,34	2,68	2,91	3,31	2,47	2,71	3,24	3,34		
$k\alpha$	$mols^{-1}$	1,35E-05	1,29E-05	1,72E-05	1,91E-05	1,48E-05	1,69E-05	1,83E-05	2,09E-05	1,56E-05	1,71E-05	2,05E-05	2,11E-05		
η_{cap}	s^{-1}	0,30	0,29	0,38	0,43	0,53	0,38	0,41	0,47	0,35	0,38	0,46	0,47		
	%	19,90	10,36	8,52	5,16	21,81	13,62	9,07	5,65	22,95	13,73	10,13	5,70		
GYD22K															
F	$\sqrt{Pa}$	0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43	2,62	0,48	0,88	1,43	2,62		
qL	$m^3m^{-2}h^{-1}$	19,1	19,1	19,1	19,1	25,5	25,5	25,5	25,5	31,8	31,8	31,8	31,8		
rC	gh^{-1}	2,14	2,44	2,58	3,22	2,19	2,66	2,85	3,40	2,45	2,74	3,01	3,56		
$k\alpha$	$mols^{-1}$	1,35E-05	1,54E-05	1,65E-05	2,03E-05	1,58E-05	1,68E-05	1,80E-05	2,15E-05	1,55E-05	1,73E-05	1,90E-05	2,25E-05		
η_{cap}	s^{-1}	0,301	0,343	0,362	0,45	0,308	0,374	0,400	0,48	0,345	0,385	0,424	0,50		
	%	19,92	12,39	8,05	5,48	20,38	13,49	8,89	5,80	22,83	13,89	9,41	6,07		

Tabelle B.11.: Ergebnisse der Absorberversuche mit PRP350 und leerem Rohr.

PRP350													
F	$\sqrt{Pa}$	0,48	0,88	1,43	0,48	0,88	1,43	0,48	0,88	1,43	0,48	0,88	1,43
q_L	$m^3 m^{-2} h^{-1}$	19,1	19,1	19,1	25,5	25,5	25,5	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
r_C	gh^{-1}	1,24	1,34	2,29	1,84	1,26	2,25	1,59	2,11	2,11	2,11	2,11	2,87
	$mol s^{-1}$	7,84E-06	8,44E-06	1,43E-05	1,16E-05	7,95E-06	1,42E-05	1,00E-05	1,33E-05	1,33E-05	1,33E-05	1,33E-05	1,81E-05
$k_1 a$	s^{-1}	0,175	0,188	0,322	0,259	0,177	0,316	0,223	0,296	0,296	0,296	0,296	0,403
η_{cap}	%	11,55	6,79	7,16	17,11	6,39	7,01	14,75	10,68	10,68	10,68	10,68	8,96
Leer													
F	$\sqrt{Pa}$	0,48	0,88	1,43	0,48	0,88	1,43	0,48	0,88	1,43	0,48	0,88	1,43
q_L	$m^3 m^{-2} h^{-1}$	19,1	19,1	19,1	25,5	25,5	25,5	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
r_C	gh^{-1}	1,29	0,83	0,65	1,53	0,99	0,98	1,27	0,97	0,97	0,97	0,97	1,16
	$mol s^{-1}$	8,13E-06	5,26E-06	4,11E-06	9,65E-06	6,23E-06	6,21E-06	8,04E-06	6,14E-06	6,14E-06	6,14E-06	6,14E-06	7,35E-06
$k_1 a$	s^{-1}	0,182	0,117	0,092	0,215	0,139	0,138	0,179	0,137	0,137	0,137	0,137	0,164
η_{cap}	%	12,01	4,22	2,03	14,22	5,01	3,07	11,85	4,94	4,94	4,94	4,94	3,63