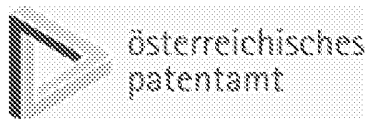


(19)



(10)

AT 514989 A1 2015-05-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: A 878/2013
(22) Anmeldetag: 13.11.2013
(43) Veröffentlicht am: 15.05.2015

(51) Int. Cl.: **B01D 53/62** (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 0076879 A1
US 4128619 A
KR 20130101936 A
KR 20090033300 A
JP H0275318 A

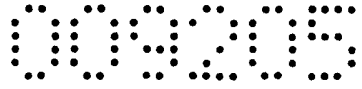
(71) Patentanmelder:
CES AS
1397 Nesoya (NO)

(72) Erfinder:
Gruber Karl
1190 Wien (AT)
Gerhardsen Arne
1397 Nesoya (NO)
Gerhardsen Turid
1397 Nesoya (NO)

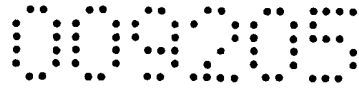
(74) Vertreter:
Gruber Karl Dr.
1190 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Abtrennung und intermediären Speicherung von CO₂**

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren bei dem gasförmiges CO₂ in einem Waschprozeß reversibel an ein intermediäres Zwischenspeichermolekül-das ZnO-gebunden wird, in einem weiteren Schritt als Feststoff in Form eines Zinkkarbonats ausgefällt wird und zwar ohne Einsatz zusätzlicher teurer Chemikalien bzw. ohne hohem Energieeintrag. Dieses Zinkkarbonat kann als fester Zwischenspeicher gefahrlos und einfach gelagert werden und das CO₂ kann bei Bedarf unter Erhitzung auf 200-400°(wieder gewonnen werden. Ebenso wird bei diesem Vorgang das ZnO wieder regeneriert und kann erneut in der CO₂ Wäsche eingesetzt werden. Der Bedarf für sauberes konzentriertes CO₂ wird in Zukunft -aufgrund weltweit vermehrter Anstrengungen zur stofflichen Wiederverwertung von CO₂- stark zunehmen.

**Zusammenfassung:**

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren bei dem gasförmiges CO_2 in einem Waschprozeß reversibel an ein intermediäres Zwischenspeichermolekül-das ZnO - gebunden wird, in einem weiteren Schritt als Feststoff in Form eines Zinkkarbonats ausgefällt wird und zwar ohne Einsatz zusätzlicher teurer Chemikalien bzw. ohne hohem Energieeintrag. Dieses Zinkkarbonat kann als fester Zwischenspeicher gefahrlos und einfach gelagert werden und das CO_2 kann bei Bedarf unter Erhitzung auf $200\text{-}400^\circ\text{C}$ wieder gewonnen werden. Ebenso wird bei diesem Vorgang das ZnO wieder regeneriert und kann erneut in der CO_2 Wäsche eingesetzt werden. Der Bedarf für sauberes konzentriertes CO_2 wird in Zukunft –aufgrund weltweit vermehrter Anstrengungen zur stofflichen Wiederverwertung von CO_2 - stark zunehmen.



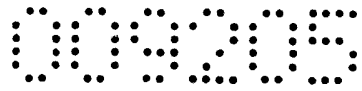
Verfahren zur Abtrennung und intermediären Speicherung von CO₂

Einleitung:

Durch die extensive Nutzung von fossilen Brennstoffen in unzähligen Prozessen zum Zwecke der Wärmeengewinnung, Stromerzeugung und in Wärmekraftmaschinen, konnte in den letzten Jahrzehnten eine Zunahme des CO₂ Gehaltes in der Atmosphäre beobachtet werden. Diese vom Menschen zusätzlich in den globalen Kohlenstoffzyklus eingebrachte CO₂ Menge wird heutzutage als hauptverantwortlich für die Erderwärmung bzw. den sog. Treibhauseffekt gesehen. Ebenso wird befürchtet, dass durch den vermehrten Eintrag von CO₂ in die Meere diese übersäuern würden und damit die Bildung von kalkhaltigen Schalen und Krusten von Meeresbewohnern – negativ beeinflussen würden. Damit würde eine wesentliche Nahrungsgrundlage in der Nahrungskette beschädigt werden, was letztlich auch für die höheren Tiere und den Menschen gefährlich werden könnte. Allerdings kennt die Natur auch ein Gegenmittel zur Übersäuerung: Die Ausfällung gelösten Kohlendioxids am Meeresgrund vor allem in Form von CaCO₃. Dort wo basisches Tiefengestein und kohlensaures Meerwasser zusammentreffen. Dieser Regelmechanismus im Ozean ist aus Sicht einiger Autoren dafür verantwortlich, dass der globale CO₂ Gehalt relativ konstant bleibt. (Ob dies stimmt oder nicht, kann hier nicht beurteilt werden, jedenfalls zeigt dieser natürliche Kreislauf wie die Natur den CO₂ Gehalt der Atmosphäre regelt.) Ungeachtet der Klärung der Übersäuerung der Meere oder des jeweiligen Beitrages den so verschiedenen Phänomene wie Sonnenaktivität, CO₂ Gehalt in der Atmosphäre und vor allem Wasserdampf in der Atmosphäre auf den Treibhauseffekt haben, so ist zumindest klar, dass die Nutzung fossiler Energiequellen –als Basis der Weltwirtschaft– nicht endlos fortgesetzt werden kann, da die Vorräte zwar groß aber nicht unbegrenzt sind.

Da nun auf Grund der oben genannten befürchteten Auswirkungen des CO₂ Eintrages in die Atmosphäre das Bedürfnis besteht diesen CO₂ Eintrag zu begrenzen, wird vielerorts an Methoden gearbeitet CO₂ aus industriellen Prozessen abzutrennen und zu speichern bzw. in chemischen oder biologischen Prozessen wiederum als Rohstoff einzusetzen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist eine technische Lösung die dazu dient CO₂ aus Abgasen z.B. aus industriellen Prozessen- wo sie in relativ konzentrierter Form anfallen- zu binden und zu speichern. Im Hinblick auf eine zukünftige CO₂ Wirtschaft* soll diese Bindung allerdings reversibel gestaltet sein, d.h. das CO₂ soll bei Bedarf mit geringem energetischen Aufwand in gereinigter und konzentrierter Form aus dem Speicher regeneriert werden können. Allerdings soll diese Speicherung-im Gegensatz zu bisher vorgeschlagenen Ansätzen- in einer kostengünstigen und risikolosen Art und Weise erfolgen.

**[Anmerkung: In einer CO₂ Wirtschaft wird CO₂ als Trägermolekül für Energiespeicherung und Transport bezeichnet. Derzeit existiert eine auf Kohlenstoff basierte Wirtschaft. Kohlenstoff (und Kohlenwasserstoffe) werden zu CO₂ verbrannt. Dies ist ein linearer Vorgang, da das CO₂ derzeit nicht rezykliert wird. In einem natürlichen zyklischen Vorgang müsste dieses CO₂ nun wieder zu nützlichen Brennstoffen transformiert (umgewandelt) werden. Wenn dies gelänge, könnte man von einer CO₂ Wirtschaft sprechen. G.A. Olah spricht in [G.A.Olah, A.Goeppert, G.K.Surya Prakash; Beyond Oil and Gas: The methanol economy, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2006] von einer „Methanol economy“. Olah sieht in Methanol den Energieträger nach dem er seine Modell- Wirtschaft benennt. Aber da Methanol nur eine Möglichkeit eines Produktes aus CO₂ darstellt, wird hier lieber von einer CO₂ Wirtschaft gesprochen.]*



Da weltweit die Anstrengungen zur sinnvollen Nutzung von CO₂ bzw. CO₂ Recycling, vorangetrieben werden, ist es nur eine Frage der Zeit bis verschiedene Formen der CO₂ Umwandlung (Transformation) technisch angewandt werden. Eine dieser Umwandlungen- die elektrochemische Reduktion von CO₂- zur Herstellung von Methanol (welcher als Treibstoff verwendet werden kann) ist bereits in der Erprobungsphase. Auch die Umsetzung von CO₂ mit elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff zu Methan/CH₄ und dessen anschließende Einspeisung ins Erdgasnetz werden derzeit erprobt. Bei letzterem Verfahren wird der Elektrolysestrom zur Herstellung von Wasserstoff aus der Überkapazität aus Windkraftanlagen und Photovoltaikanlagen entnommen. Die Kapazitäten die so sinnvoll verwendbar wären sind allerdings viel zu gering um einen echten Regelmechanismus für die enormen Mengen an weltweit emittiertem CO₂ bereitzustellen.

Eine besonders interessante Fragestellung ergibt sich jedoch im Auffangen von CO₂ aus zukünftigen Brennstoffzellenanwendungen. Wenn Brennstoffzellen nicht mit Wasserstoff als Brennstoff sondern mit einem Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd, Zucker oder ähnlichem betrieben werden, so bildet sich als Oxidationsprodukt an der Anode CO₂. Vorteilhafterweise würde bei Betrieb einer Brennstoffzelle das bei der Regeneration des Elektrolyten abgespaltene CO₂ wiederum als Rohstoff für nachfolgende Prozesse eingesetzt werden. Zumindest denkbar wäre eine anschließende Treibstoffsynthese aus diesem regenerierten CO₂ um neuen Brennstoffzellen tauglichen Treibstoff bereitzustellen.

Die oben genannten CO₂ Abtrennungs- und Transformationsprozesse sind Beispiele wie in Zukunft CO₂ als Rohstoff behandelt werden wird. Gemeinsam ist allen CO₂ Transformationsverfahren, dass sie sauberes und konzentriertes CO₂ als Ausgangsstoff benötigen. Die vorliegende Erfindung hilft dabei dieses CO₂ flexibel, auch für mittlere und kleinere Mengen kostengünstig bereitzustellen. Das vorgeschlagene Verfahren ist geeignet CO₂ aus Abgasen mittels chemischer Wäsche abzutrennen und intermediär zu speichern. Es kann aber auch dort zum Einsatz kommen wo CO₂ in flüssiger Phase anfällt und abgetrennt werden soll. Dies gilt insbesondere für die Abtrennung von CO₂ aus alkalischen Brennstoffzellen mit flüssigem Elektrolyt.

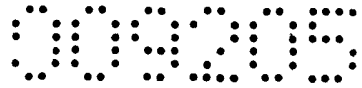
Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren mit dem CO₂ in einfacher Weise aus Abgasen oder Elektrolyten gebunden werden, gefahrlos und kostengünstig gespeichert werden und abschließend auch in kostengünstiger Weise zur weiteren Verwendung (z.B. für Umwandlungs- und Transformationsprozesse wie der elektrochemischen Reduktion) wieder freigesetzt werden kann.

Stand der Technik:

CO₂ fällt bei allen Verbrennungsprozessen, also chemisch gesehen Oxidationsprozessen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. CO₂ fällt ebenso bei elektrochemischen Oxidationsprozessen von Kohlenwasserstoffen in Brennstoffzellen an, was in Zukunft noch größere Bedeutung erlangen wird.

Da der CO₂ Gehalt in der Atmosphäre durch „Menschenhand“ ständig steigt, was als Hauptgrund für den Klimawandel gesehen wird, trachtet man dieses CO₂ entweder prinzipiell zu vermeiden oder einzufangen und zu speichern. Die Vermeidungsstrategie ist eine politische Lösung aber keine technische Lösung eines technischen Problems.

Der Ansatz des CCS (Carbon Capture and Sequestration) entfernt in einem ersten Schritt das CO₂ aus den jeweiligen chemischen Prozessen und führt das konzentrierte CO₂ einem Druckspeicher zu.



Der **Druckspeicher** ist ein geologisch geeigneter Hohlraum bzw. eine geologisch geeignete Schicht in die das CO₂ eingepresst wird. Dieser Ansatz stellt einen realistischen Ansatz zur Beseitigung von CO₂ dar, ist allerdings limitiert durch die Anzahl geeigneter Speicherorte, und beschränkt sich auf Standorte an denen mit herkömmlichen CO₂ Wäschern großindustriell CO₂ abgetrennt wird.

Es ist allerdings ungeklärt welche Art von Sicherheitsrisiko für einen solchen unterirdischen CO₂ Druckspeicher besteht. Sollte dieser – aus welchen Gründen auch immer- lecken, bzw. in kurzer Zeit große Mengen CO₂ freisetzen, so besteht die Gefahr, dass rund um diesen Speicher alles tierische (und menschliche) Leben erstickt, da CO₂ welches schwerer als Luft ist, sich am Boden ausbreiten würde. Konzentrationen von 60Vol% (+20Vol% O₂) erzeugen nach 30-40 Sekunden Bewusstlosigkeit, und führen nach 15-20 Minuten zum Tod. Ein größerer Unfall dieser Art, bei dem u.U. schlagartig große Mengen an CO₂ austreten, würde in der öffentlichen Meinung sicherlich die ganze Technologie in Frage stellen, ähnlich den Giftgaskatastrophen der chemischen Industrie und den nuklearen Katastrophen in der Atomenergiegewinnung.

Darüber hinaus muß viel Druckenergie aufgewendet werden um das CO₂ in den Speicher zu pressen, da es wohl nicht freiwillig in die porösen Bodenschichten einsickern wird.

Aus Sicht einer zukünftigen CO₂ Wirtschaft, könnte das im Boden gespeicherte CO₂ als Rohstoff-Quelle dienen, jedoch würde diese zentrale Quelle der Idee entgegenstehen, dass möglichst viele natürliche, erneuerbare dezentrale Energiequellen in die CO₂ Wirtschaft eingebunden werden sollten. Aus dieser Sicht- wegen des nicht kalkulierbaren Risikos- sowie aus Sicht einer möglichst breiten Einbindung aller möglichen dezentralen Energiequellen in eine dezentrale CO₂ Wirtschaft zeigt der in dieser Erfindung vorgeschlagene Ansatz eine klare Alternative auf.

Die **Abtrennung und Anreicherung** des CO₂ kann mit folgenden Methoden erfolgen (siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 1957; 9.Band, S.756 ff) :

Tiefkühlverfahren

Adsorptionsverfahren

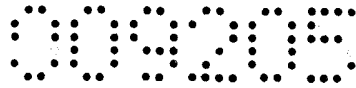
Waschverfahren

Physikalische Wäschen

Chemische Wäschen

Die Tiefkühlverfahren sind relativ energieaufwändig, da die gesamten Abgasmengen tiefgeköhlt werden müssen. Sie liefern zwar reines CO₂ dieses kann allerdings nur bei tiefer Temperatur (fest) oder letztlich gasförmig in Druckspeichern gespeichert werden kann.

Die Adsorptionsverfahren stellen eine Möglichkeit dar CO₂ aus dem Abgasstrom zu binden, zwischenzuspeichern und anschließend wieder, bei Bedarf, freizugeben. Dies ist allerdings nur dann einfach und kostengünstig, wenn das Adsorbat auch bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur am Adsorbens haften bleibt. Ansonsten müssten wiederum geeignete druckbeladene oder gekühlte Zwischenspeicher zur Verfügung stehen. Abgesehen davon, ist die Beladung solcher rein physikalisch wirkender Adsorber (z.B. Silicagel) gering gegenüber chemisch



wirkenden Absorptionsmitteln, da nur die Oberfläche des Adsorptionsmittels beladen werden kann. Damit erhöhen sich die nötige Austauschfläche und damit das Bauvolumen und die Menge an benötigtem Adsorptionsmittel im Vergleich zu chemischen Absorptionsmitteln.

Die rein physikalischen Waschverfahren z.B. mit Wasser erlauben die Aufnahme von CO_2 , allerdings nicht seine einfache intermediäre Speicherung. Im Falle der Druckwasserwäsche müsste das CO_2 angereicherte Wasser unter Druck aufbewahrt werden. Im Falle der Wäsche bei Normaldruck wären die anfallenden Wassermengen relativ hoch. Auch diese müssten zumindest thermostatisiert (und besser auch geschlossen) gelagert werden um ein Ausgasen des gespeicherten CO_2 zu verhindern.

Die „Kaltwäsche“ mit Methanol stellt eine der wirtschaftlichsten Varianten der physikalischen Wäsche dar, da Methanol in der Kälte (bei -75°C) CO_2 um den Faktor 220 besser löst als im Vergleich Wasser bei 25°C . Allerdings müsste dieses Methanol, wenn es als intermediärer Zwischenspeicher genutzt werden soll, ebenfalls bei -75°C aufbewahrt werden. Darüber hinaus spricht die Toxizität des Methanols und der Dampfdruck unter normalen Umgebungsbedingungen, also die schlechtere Handhabbarkeit, gegen eine breit angelegte dezentrale Verwendung.

Die chemischen Waschverfahren können in drei Gruppen unterteilt werden

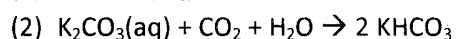
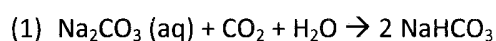
- a) in solche die auf irreversiblen chemischen Reaktionen beruhen mit nicht regenerierbaren Waschlösungen (Laugenverfahren),
- b) solche die auf reversiblen chemischen Reaktionen beruhen und eine einfache Regenerierung der Waschlauge ohne Chemikalienverbrauch erlauben
- c) und solche bei denen zusätzlicher Chemikalienverbrauch (bzw. hoher Energieeintrag) auftritt.

Unter die erste Gruppe fällt die Laugenwäscherei mit Alkali oder Erdalkalilauge.

Unter die dritte Gruppe fällt beispielsweise das „Solvay Verfahren“ bei dem aus NaCl , NH_3 und CO_2 Soda (Na_2CO_3) und NH_4Cl gewonnen wird.

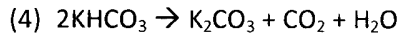
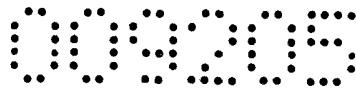
Unter die zweite Gruppe fällt die Carbonatwäsche, die Ethanolaminwäsche und die Ammoniakwäsche. Gemeinsames Merkmal der Ethanolamin- und Ammoniakwäsche ist, dass das CO_2 nach dem Waschvorgang in einer wässrigen Lösung vorliegt. Um es wieder freizusetzen (die Waschlösung zu regenerieren bzw. das CO_2 zu konzentrieren) wird entweder erhitzt und/oder entspannt. Die wässrigen Lösungen wären als Speichermedium zwar etwas besser geeignet als reines Wasser, da die gesamte CO_2 Konzentration in ihnen höher ist, aber sind von Ihrer Handhabbarkeit (Geruch, Toxizität...) und aus Kostengründen wesentlich schlechter geeignet als Wasser.

Ein Sonderfall stellt die Carbonatwäsche dar. Dabei wird Wasser mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 versetzt und CO_2 gemäß den Gleichungen (1) und (2)

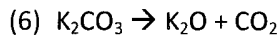
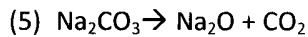


als Hydrogencarbonat gelöst. Die Löslichkeit dieser Hydrogencarbonate ist abhängig von Temp. Und Druckverhältnissen relativ hoch. Eine Regenerierung dieser Waschlösungen erfolgt durch Erhitzen und/oder entspannen gemäß den Gleichungen (3) und (4)





Allerdings fallen die Carbonate (Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3) nicht aus sondern bleiben in Lösung. Um die Carbonate zu gewinnen müsste die Lösung entweder stark eingeeengt (eingedampft) werden, oder mittels Laugenzugabe (z.B. NH_3) gefällt werden. Beides stellt einen unerwünscht hohen Energieeintrag bzw. Kostenfaktor dar. Darüber hinaus könnte das restliche CO_2 aus den genannten Alkalicarbonaten nur unter thermolytischer Spaltung gemäß den Gleichungen (5) und (6)



Bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1500°C) erfolgen. Auch dies wäre unwirtschaftlich.

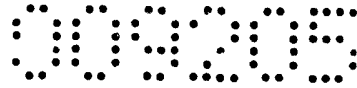
Trotzdem zeigt die Carbonatwäsche einen Weg wie ein Zwischenspeicher für gelöstes bzw. ausgewaschenes CO_2 aussehen könnte. Wenn das Hydrogencarbonat als Feststoff aus der Waschlösung abgetrennt werden könnte ohne allzu viel zusätzlichen Energieeintrag in Form von Chemikalien oder hohem Wärmeeintrag aufzuwenden und wenn gleichzeitig das CO_2 aus diesem festen Zwischenspeicher später wieder vollständig, ebenfalls ohne allzu großen Energieaufwand in Form von Wärme bzw. Chemikalien, freigesetzt werden könnte. Wichtige Bedingung wäre allerdings, dass dieses Waschsystem auf leicht verfügbaren, kostengünstigen Grundchemikalien beruht die auch im größeren industriellen Maßstab einfach und sicher gehandhabt werden können - und, dass das Zwischenspeichermedium ebenfalls einfach, sicher (risikolos) ohne allzu großem technischen Aufwand gespeichert werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein System zu finden welches genau diese Bedingungen erfüllt.

Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabenstellung folgendermaßen gelöst:

Zinkoxyd ZnO welches in großem Umfang relativ kostengünstig zur Verfügung steht, und welches gefahrlos und relativ einfach gelagert werden kann, dient als Trägermedium für das CO_2 . ZnO wird in wässriger Lösung vorgelegt. Dabei kann sowohl destilliertes Wasser als auch normales Leitungswasser verwendet werden. Das ZnO löst sich in Wasser mit neutralem pH Wert kaum. Durch Einleiten von reinem CO_2 bzw. mit CO_2 angereicherten Abgasen bzw. normalen Abgasen- die bevorzugter Weise schon vorgereinigt (entstaubt und entschwefelt) sind, sinkt der pH Wert der Lösung. CO_2 geht in Lösung, allerdings geht nur ein kleiner Teil des CO_2 als HCO_3^- in Lösung, der größte Teil liegt als „physikalisch gelöstes Gas“ vor. Trotzdem sinkt der pH Wert der wässrigen Lösung auf ca. pH4-5. Dies reicht aus um die Löslichkeit des ZnO drastisch zu erhöhen. ZnO löst sich in Form von $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Dieses reagiert mit dem gelösten CO_2 . Es konnte noch nicht geklärt werden, ob es nur mit der gebildeten HCO_3^- reagiert oder auch mit dem physikalisch gelösten CO_2 . Jedenfalls wurde überraschenderweise gefunden, dass sich ein Zinkkarbonat bildet. Es handelt sich dabei entweder um ein hydratisiertes ZnCO_3 oder ein gelöstes sog. Basisches Zinkkarbonat (auch Hydrozinkit oder Zinkblüte genannt) der Summenformel $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Möglicherweise liegt auch ein Gemisch dieser beiden Spezies vor. In weiterer Folge wird unter „Zinkkarbonat“ nicht wasserfreies ZnCO_3 verstanden sondern dieses Gemisch aus Hydrozinkit und ZnCO_3 . Es hat sich nun gezeigt, dass dieses „Zinkkarbonat“ bei den vorherrschenden pH Werten von pH 4-6 in Lösung bleibt.



Überraschenderweise hat sich allerdings auch gezeigt, dass dieses „Zinkkarbonat“ an der Oberfläche einer Lösung ausfällt wenn die Lösung an Luft stehen gelassen wird. Dies bedeutet, dass das „Zinkkarbonat“ in einem technischen Prozess mittels Einblasen von Luft gefällt werden kann. Dieser in der Verfahrenstechnik auch als „strippen“ bekannte Prozess stellt zwar streng genommen einen Eintrag einer Chemikalie dar, allerdings ist die Chemikalie Luft in beliebigem Umfang kostengünstig verfügbar. Die Fällung erfolgt also nicht durch Zugabe einer starken Lauge sondern durch ein subtiles Verändern der Löslichkeitsverhältnisse. Der Sauerstoff und der Stickstoff der Luft lösen sich auch „physikalisch“ im Wasser. Dabei spielt auch die Temperatur und Druck des eingeblasenen Gases eine Rolle sowie die Relativtemperatur zwischen Lösungsmittel und eingeblasenem Gas. Jedenfalls konnte beobachtet werden, dass alleine der oberflächliche Kontakt mit Luft schon ausreicht um eine Ausfällung des „Zinkkarbonats“ zu bewirken. Es ist jedenfalls darauf zu achten, dass sich die Temperatur des Lösungsmittels nicht soweit erhöht, damit nicht nur „Zinkkarbonat“ sondern noch nicht umgesetztes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ausfällt.

Die „Struktur“ des Wassers wird dabei geändert. Gemäß Viktor Gutmann (Gutmann/Hengge, Anorganische Chemie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 5. Auflage, (1990) S.162-164) löst sich Sauerstoff und Stickstoff „hydrophob“. Sauerstoff kann dabei Schwingungen ausführen die als sog. Liberationen (behinderte Rotationen) also eine Art Pendelschwingung bezeichnet werden. Es wird vermutet, dass dadurch die Löslichkeitsverhältnisse des physikalisch gelösten CO_2 (und auch des hydrophil gelösten- $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$) verändern, allerdings in einer Art, die letztlich zu einer Ausfällung des „Zinkkarbonats“ führt.

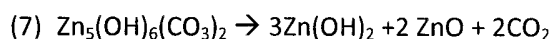
Das ausgefällte „Zinkkarbonat“ kann nun in einfacher Weise mit den üblichen Mitteln der Verfahrenstechnik (Filtration, Zentrifugen) abgetrennt, getrocknet und gespeichert werden.

Die dafür benötigten Speicher müssen weder druckfest sein noch müssen sie gekühlt, isoliert oder thermostatisiert werden. Sie sollten nur vor dem Zutritt von Wasser geschützt werden. Die Speicherung kann also relativ billig erfolgen.

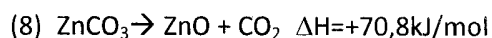
Das „Zinkkarbonat“ dient also als „Zwischenspeicher“ und sollte das gebundene CO_2 bei Bedarf wieder einfach (kostengünstig) abgeben können, um es in einer nachfolgenden chemischen Umwandlungsstufe (oder Transformationsprozess) wie z.B. in einer Methanisierungsstufe, einer Methanolsynthese oder einer physikalischen Umwandlungsstufe (thermolytische Spaltung) bereitstellen zu können.

Überraschenderweise gibt das „Zinkkarbonat“ einen Teil seines gespeicherten CO_2 schon bei relativ geringen Temperaturen (zwischen 100-200°C) wieder ab.

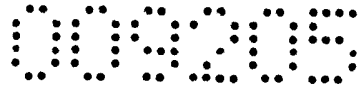
Die zugehörige Formel (7) lautet wahrscheinlich:



Reines ZnCO_3 wird gemäß Gleichung (8)



schon bei relativ geringen Temperaturen (300-400°C) gespalten. Im Vergleich zu den Alkali und Erdalkalicarbonaten ist dies ein extrem niedriger Wert. Als Vergleich seien die Zersetzungstemperaturen einiger Erdalkalicarbonate genannt:



Die Zersetzungstemperatur nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Die Werte schwanken zwischen den thermodynamisch berechneten und den experimentell bestimmten oft erheblich.:

MgCO_3417-540°C

CaCO_3884-908°C

SrCO_31150°C

BaCO_31350°C

Daraus kann abgeleitet werden, dass Berylliumcarbonat wohl die günstigste Zersetzungstemperatur hätte. Allerdings käme Berylliumoxid aufgrund seiner Toxizität und beschränkten Verfügbarkeit kaum als Zwischenspeicher in Betracht.

Es ist durchaus denkbar ein solches System auf Basis anderer Übergangsmetalle (z.B. Fe, Cu, Ni, Mn) durchzuführen, allerdings scheiden die meisten aus Verfügbarkeitsgründen (Kosten) oder aufgrund anderer Einschränkungen (Löslichkeit der Oxide in kohlensaurem Wasser oder Fällung stabiler Carbonate nur durch Luftkontakt). Am ehesten dürfte CuO alle notwendigen Bedingungen erfüllen: Es löst sich mit CO_2 und bildet ähnliche Karbonate wie das Zinkoxid. Bekannt ist der Malachit $(\text{Cu}_2(\text{OH}))_2\text{CO}_3$ und der Azurit: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ die sich ebenfalls durch Einblasen von Luft fällen lassen sollten und bei Erhitzung auf nur 290°C in CuO und CO_2 zerfallen sollten.

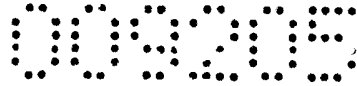
Das nach der Regenerierung „entladene“ ZnO bzw. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kann wieder als Waschlauge für die CO_2 Wäsche eingesetzt werden. Somit bildet ZnO ein wirtschaftliches, reversibel wirkendes, regenerierbares CO_2 Zwischenspeichermedium.

Die großtechnische bzw. industrielle Durchführung eines Prozesses gemäß dem beschriebenen Verfahren kann in Anlehnung an übliche Waschprozesse in Kolonnen, Trommeln und Waschtürmen o.ä. erfolgen. Auch die Zuhilfenahme von oberflächenaktiven Stoffen zur Vergrößerung der Austauschflächen die das empfindliche pH und Lösungsgleichgewicht nicht stören ist vorstellbar.

Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens arbeitet unter Zuhilfenahme von Ultraschall beim Waschprozess. Es konnte gezeigt werden, dass dadurch die Waschgeschwindigkeit (die Aufnahme des CO_2 im Wasser und ZnO) erheblich gesteigert werden konnte.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird mit Fremdionen gemischtes ZnO bevorzugt mit Aluminiumionen und/oder Kupferionen versetztes ZnO für die CO_2 Wäsche verwendet. In diesem Fall wird die Lösung aber bevorzugter Weise nicht mit Luft behandelt und die Carbonate ausgefällt, sondern direkt zur elektrochemischen Reduktion in einen elektrochemischen Reaktor geleitet. Die Fremdionen in Lösung erleichtern die elektrochemische Reduktion des CO_2 zu organischen Produkten.

Es wäre grundsätzlich auch denkbar, das Lösungsmittel beiseite zu lassen und CO_2 bei geeigneten Druck – und Temperaturverhältnissen über ZnO und/oder CuO im Festbett oder der Wirbelschicht zu leiten und zur Carbonatisierung zu bringen. Dabei würden wasserfreie Carbonate anfallen, welche eine höher Speicherdichte für CO_2 als die basischen Carbonate besitzen. In diesem Falle können aber keine Ultraschallgeräte auf Schwingquarzbasis zur Beschleunigung der Carbonatisierung eingesetzt werden, da diese ein Übertragungsmedium (Lösemittel) brauchen. Dies wäre aber notwendig um



eine vollständige Ausnutzung des eingesetzten Oxides- und nicht nur eine oberflächliche Carbonatisierung zu erreichen. In diesem Falle müßten andere Techniken der Erzeugung des Ultraschalls angewendet werden wie Galtonpfeifen, Lippenpfeifen, Sirenen, Hartmann Generator

Ausführungsbeispiel 1:

In einem thermostatisierten, korrosionsbeständigen Reaktionsgefäß wurden bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck 57g ZnO vorgelegt und mit 12 l destilliertem Wasser (pH 6-7) gemischt. Anschließend wurde für 6 Minuten reines CO₂ (mit einem Durchfluss von 12l/min) eingeblasen. Nicht gelöstes ZnO wurde abfiltriert und 10l davon als Filtrat A in verschlossenen Kanistern aufbewahrt und 2 l davon als Filtrat B an Luft stehen gelassen. Das luftdicht verschlossene Filtrat A blieb über Wochen hinweg unverändert. Am an Luft stehen gelassenem Filtrat B bildete sich jedoch schon nach kurzer Zeit eine dünne Haut eines weißen Niederschlags. Dieser wurde abgetrennt und getrocknet, der Rückstand bildete Filtrat C. Der abgetrennte Niederschlag wurde als Carbonat haltiger Niederschlag der vermutlich der Zusammensetzung Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ (möglicherweise auch gemischt mit ZnCO₃) identifiziert.

Der Niederschlag löst sich in verdünnter Essigsäure unter Gasentwicklung. Bei Erhitzen auf ca. 120-150°C ändert er fast unmerklich seine Farbe in blasses gelb.

Das Filtrat C wurde gekocht. Dabei fiel gelöstes Zn(OH)₂ als weißer Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde filtriert, getrocknet und erhitzt. Im Gegensatz zum Carbonat haltigen Niederschlag zeigt dieser Niederschlag keine Farbänderung beim Erhitzen sondern bleibt unverändert reinweiß bis über 300°C.

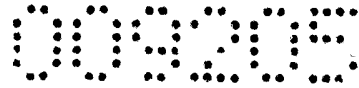
Das unter Luftabschluss stehen gelassene Filtrat wurde erwärmt. Dabei entwich gelöstes CO₂ solange bis der pH Wert der Lösung über pH6,8 stieg. Bei Erreichen dieses pH Wertes fiel gelöstes Zn(OH)₂ als weißer Niederschlag aus.

Ausführungsbeispiel 2:

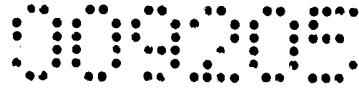
Derselbe Versuch wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben wurde wiederholt, allerdings unter Verwendung von Ultraschall. Die Lösung wurde während des Begasens mit CO₂ mit Ultraschall der Frequenz 25kHz beschallt. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Lösungsgeschwindigkeit (die CO₂ Aufnahme) wesentlich beschleunigte. Dies konnte anhand von begleitenden pH und Leitfähigkeitsmessungen festgestellt werden. Auch die Ausbeute an Carbonat haltigem Produkt konnte gesteigert werden, sowie der Rückstand an Zn(OH)₂ in Filtrat C verringert werden.

Die Geschwindigkeit und Effizienz des CO₂ Waschprozesses kann also durch die Verwendung von Ultraschall wesentlich gesteigert werden. Es ist durchaus möglich, dass Ultraschall beliebiger Frequenz dieses Phänomen bewerkstelligt. Allerdings ist die abgegebene Leistung der derzeit am Markt erhältlichen Ultraschallgeräte (Transducer) frequenzabhängig. Leistungsfähige Geräte auf Schwingquarzbasis werden derzeit nur im Bereich 16- 100kHz hergestellt. Darüber wird die Leistungsabgabe zu gering um in industriellen Prozessen Anwendung zu finden. Es ist naheliegend, dass auch andere in der Technik bekannte Ultraschallquellen als solche auf Schwingquarzbasis zum Einsatz kommen können.

Ausführungsbeispiel 3:



Derselbe Versuch wie unter Ausführungsbeispiel 2 wurde durchgeführt, allerdings statt reinem CO_2 ein Gasgemisch mit ca. 50% CO_2 Anteil eingeleitet. Es wurde kein Unterschied zu den Ergebnissen aus Ausführungsbeispiel 2 festgestellt. Das CO_2 war anscheinend bei den Bedingungen immer noch in reichlich Überschuss vorhanden.



Ansprüche

- 1.) Verfahren zur Entfernung und reversiblen Bindung von gasförmigem oder gelöstem CO_2 an einen intermediären Zwischenspeicher dadurch gekennzeichnet, dass dieser intermediäre Zwischenspeicher ein Zinkcarbonat oder basisches Zinkkarbonat oder Mischungen dieser zwei Verbindungen darstellt, die durch die Reaktion von ZnO oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und CO_2 in einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, bei den geeigneten Reaktionsbedingungen entsteht.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der intermediäre Zwischenspeicher durch Einblasen von sauerstoffhaltigen Gasen bevorzugt von Luft, oder mit Sauerstoff angereicherter Luft, ausgefällt wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass das ausgefällte Produkt mittels Filtration, Absieben, Dekantieren oder Zentrifugieren oder einem anderen klassischen mechanischen Trennverfahren abgetrennt wird
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der CO_2 Waschvorgang und die Bildung des Zwischenspeichers unter Ultraschalleinwirkung stattfindet
- 5.) Verfahren nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Frequenz des Ultraschalls zwischen 16kHz und 300MHz besser zwischen 16kHz und 100kHz und bevorzugt zwischen 20kHz und 60kHz liegt.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem Druck zwischen 0,1bar und 100 bar bevorzugt bei Umgebungsdruck arbeitet
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Lösungsmittels beim Waschvorgang zwischen 0 und 100°C bevorzugt zwischen 4 und 20°C liegt
- 8.) Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des eingeblasenen Gases zwischen -20°C und 500°C liegt, bevorzugt zwischen 0 und 100°C
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung mit dem gelösten CO_2 und dem gelösten Zinkcarbonat direkt in einen elektrochemischen Prozess geleitet wird bei dem CO_2 kathodisch an geeigneten Elektroden zu organischen Verbindungen reduziert wird.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 1-9 dadurch gekennzeichnet, daß statt ZnO ein anderes Übergangsmetalloxid bevorzugterweise CuO zum Einsatz kommt.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonatisierung ohne zusätzliches Lösungsmittel sondern im gasförmigen Zustand geschieht beispielsweise in einer Wirbelschicht unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall
- 12.) Verfahren nach Anspruch 1-11 dadurch gekennzeichnet, daß es zur Abtrennung von CO_2 verwendet wird welches als anodisches Oxidationsprodukt bei Brennstoffzellen mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen anfällt

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
B01D 53/62 (2006.01); **B01D 53/14** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
B01D 53/62 (2013.01); **B01D 53/1475** (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
B01D

Konsultierte Online-Datenbank:
WPI, EPODOC, PAJ, TXTG, Espacenet, Internet

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **13.11.2013** eingereichten Ansprüchen **1-12** erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	WO 0076879 A1 (CAPITOL SPECIALTY PLASTICS INC) 21. Dezember 2000 (21.12.2000) Ansprüche 12-14	1-12
A	US 4128619 A (ROBINSON VICTOR S) 05. Dezember 1978 (05.12.1978) Ansprüche 1 und 5, Zusammenfassung	1-12
A	KR 20130101936 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 16. September 2013 (16.09.2013) Zusammenfassung (online); erhalten aus EPODOC in EPOQUE Datenbank; erhalten am 01.04.2014	1-12
A	KR 20090033300 A (KOREA ELECTRIC POWER CORP) 02. April 2009 (02.04.2009) Zusammenfassung (online); erhalten aus WPI in EPOQUE Datenbank; erhalten am 01.04.2014	1-12
A	JP H0275318 A (JAPAN PIONICS) 15. März 1990 (15.03.1990) Patent abstract von Japan	1-12

Datum der Beendigung der Recherche:
02.04.2014

Seite 1 von 1

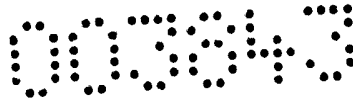
Prüfer(in):

STEPANOVSKY Martin

^{*)} Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmel-
gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmel-
gegenstand kann nicht
als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die
Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen
dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für
einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach
dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem
ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch
nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage
stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.



Ansprüche

- 1.) Verfahren zur Entfernung und reversiblen Bindung von gasförmigem oder gelöstem CO_2 an einen intermediären Zwischenspeicher bestehend aus
Zinkcarbonat oder basischem Zinkcarbonat oder Mischungen dieser zwei Verbindungen welches durch die Reaktion von ZnO oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und CO_2 in einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, bei geeigneten Reaktionsbedingungen entsteht
oder bestehend aus einem Carbonat welches aus einem anderen Übergangsmetalloxid bei geeigneten Reaktionsbedingungen entsteht, beispielsweise Kupferoxid
dadurch gekennzeichnet, dass der intermediäre Zwischenspeicher durch Einblasen von sauerstoffhaltigen Gasen bevorzugt von Luft, oder mit Sauerstoff angereicherter Luft, ausgefällt wird und das ausgefällte Produkt mittels Filtration, Absieben, Dekantieren oder Zentrifugieren oder einem anderen klassischen mechanischen Trennverfahren abgetrennt wird
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der CO_2 Waschvorgang und die Bildung des Zwischenspeichers unter Ultraschalleinwirkung stattfindet
- 3.) Verfahren nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Frequenz des Ultraschalls zwischen 16kHz und 300MHz besser zwischen 16kHz und 100kHz und bevorzugt zwischen 20kHz und 60kHz liegt.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem Druck zwischen 0,1bar und 100 bar bevorzugt bei Umgebungsdruck arbeitet
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Lösungsmittels beim Waschvorgang zwischen 0 und 100°C bevorzugt zwischen 4 und 20°C liegt
- 6.) Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des eingeblasenen sauerstoffhaltigen Gases zwischen -20°C und 500°C liegt, bevorzugt zwischen 0 und 100°C
- 7.) Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1-11 zur Abtrennung von CO_2 welches als anodisches Oxidationsprodukt bei Brennstoffzellen mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen anfällt