

Diss. ETH No. 22172

**DEVELOPMENT OF A TEMPERATURE-VACUUM
SWING PROCESS FOR CO₂ CAPTURE
FROM AMBIENT AIR**

A dissertation submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
JAN ANDRE WURZBACHER
MSc ETH ME, ETH Zurich

born on 28.07.1983
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner
Prof. Dr. Marco Mazzotti, co-examiner
Prof. Dr. Christopher W. Jones, co-examiner

2015

Abstract

Direct air capture (DAC) of CO₂ deals with the extraction of concentrated CO₂ from atmospheric air. Potential applications include future emission mitigation strategies, in particular storage and transportation of renewable energies in the form of synthetic hydrocarbon fuels. If these fuels are synthesized from CO₂ captured from the air, a closed carbon material cycle can be obtained.

Adsorption processes, in which species are chemically or physically bound at the surface of a solid sorbent material, are a common method for gas separation. Over the past years, several sorbents based on amine-functionalized porous materials have been developed for the purpose of CO₂ capture from concentrated or diluted sources. Many of these materials are in principle applicable for DAC; however, process concepts for the efficient extraction of CO₂ in a concentrated form are very rare.

In this thesis, a novel process referred to as temperature-vacuum swing (TVS) for CO₂ capture from ambient air using amine-functionalized, solid sorbent materials is developed as well as experimentally and numerically investigated. Starting with a general energy analysis of DAC processes, the combination of a temperature swing and the reduction of the absolute pressure around the sorbent is found to be an efficient way for the separation of concentrated CO₂ from air.

In a first experimental campaign the TVS process is demonstrated utilizing a packed bed of a sorbent material made of amine-functionalized commercial silica gel. Adsorption/desorption cycles are performed under equilibrium and non-equilibrium (short-cycle) conditions. Thereby, the CO₂ capture capacity of the material is determined over a wide range of operational parameters, namely 10-150 mbar_{abs} desorption pressure, 74-90 °C desorption temperature, and 0-80% relative humidity during adsorption. Up to 158 ml of CO₂ (6.8 ml per gram sorbent) with a purity of up to 97.6% are recovered per cycle. Adsorption isotherms of the sorbent material are experimentally determined by thermogravimetry and fitted to isotherm models, which are successfully applied to predict desorption capacities achieved in the TVS process. Under dry conditions, desorption pressures above 100 mbar_{abs} lead to strongly decreasing CO₂ capture capacities below 0.03 mmol/g. Under humid conditions with 40% relative humidity during adsorption, the desorption pressure can be raised to 150 mbar_{abs} with

capture capacities remaining above 0.2 mmol/g. Stable performance of the sorbent material in the TVS process is demonstrated over 40 consecutive adsorption/desorption cycles.

In a second experimental campaign the TVS process is applied to an amine-functionalized nanofibrillated cellulose material. This material has a higher CO₂ adsorption capacity than the silica-based material used for the first experiments and thus allows for more accurate measurements of the process performance, since parasitic effects such as air trapped in the dead volume have a smaller influence. The focus of the second campaign is the analysis of co-adsorption of CO₂ and H₂O. For this purpose, a novel experimental setup is designed which allows for measuring the amount of water vapor released from the sorbent material during desorption under vacuum conditions. The promoting effect of the relative humidity on the CO₂ capture capacity and on the amount of co-adsorbed water is quantified. The measured specific CO₂ capacities range from 0.32 to 0.65 mmol/g and the corresponding specific H₂O capacities range from 0.87 to 4.76 mmol/g for adsorption temperatures varying between 10 and 30 °C and relative humidities varying between 20 and 80%. Desorption of CO₂ is achieved at 95 °C and 50 mbar_{abs}, yielding a purity exceeding 94%. Sorbent stability and a closed mass balance for both H₂O and CO₂ are demonstrated for ten consecutive adsorption/desorption cycles. The specific energy requirements of the TVS process based on the measured H₂O and CO₂ capacities are estimated to be 12.5 kJ/mol_{CO₂} of mechanical (pumping) work and between 493 and 640 kJ/mol_{CO₂} of heat at below 100 °C, depending on the air relative humidity. For a targeted CO₂ capacity of 2 mmol/g, the heat requirement would be reduced to between 272 and 530 kJ/mol_{CO₂}, depending strongly on the amount of co-adsorbed water.

Further, a transient heat and mass transfer model is developed to simulate the desorption step of the TVS process under dry and moist conditions. The model incorporates binary CO₂ and H₂O adsorption equilibrium data, heat of adsorption, heat conduction and gas phase diffusion. A set of desorption experimental runs is carried out using a packed bed of amine-functionalized nanofibrillated cellulose sorbent material in the temperature range 20 – 95 °C and at 62 mbar_{abs} desorption pressure. Numerically calculated temperature profiles are compared to those obtained experimentally. The simulation results indicate fast gas diffusion and local re-adsorption of CO₂ and H₂O in colder zones of the reactor. The risk of O₂-induced sorbent degradation is substantially reduced under humid air conditions as opposed to dry conditions, since air is purged out of the reactor by co-desorbed

H₂O before reaching a critical temperature. Further, the purity of the desorbed CO₂ stream is analyzed.

The proposed TVS process is found to be generally feasible for the extraction of concentrated CO₂ from air. The observed process performance indicates that the energy requirements of the process can in principle be in the range of 1'750 – 2'700 kWh/t CO₂ (280 – 430 kJ/mol_{CO2}) of heat at around 95 °C, which is the approximate amount of energy available as waste heat from a downstream fuel synthesis process. Aspects that should be investigated in more detail in the future include detailed adsorption equilibrium and kinetic models for the co-adsorption of CO₂ and H₂O for DAC conditions, especially for the temperatures prevailing during TVS desorption, mass transfer modelling of the adsorption process, and an analysis of the TVS process at adsorption temperatures below 0 °C.

Zusammenfassung

Unter „Direct air capture“ (DAC) versteht man die Abtrennung von konzentriertem CO₂ aus der Umgebungsluft. Mögliche Anwendungsfelder liegen im Bereich zukünftiger Strategien zur Emissionsvermeidung oder –kompensation, insbesondere in der Speicherung und im Transport erneuerbarer Energien in Form von synthetischen, kohlenwasserstoffbasierten Treibstoffen. Werden solche Treibstoffe aus CO₂, welches zuvor aus der Luft abgetrennt wurde, synthetisiert, entsteht ein geschlossener Kohlenstoffkreislauf.

Adsorptionsprozesse, bei denen ein Stoff chemisch oder physikalisch an der Oberfläche eines festen Adsorptionsmaterials gebunden wird, sind eine übliche Methode zur Trennung von Gasgemischen. In den letzten Jahren wurden zahlreiche solcher Adsorptionsmaterialien basierend auf amin-funktionalisierten Trägerstoffen zur Abtrennung von CO₂ aus konzentrierten oder verdünnten Quellen entwickelt. Viele dieser Materialien sind prinzipiell zur CO₂ Abscheidung aus der Luft geeignet, jedoch fehlt es an Konzepten für dazugehörige Prozesse, welche eine effiziente Extraktion des CO₂ in konzentrierter Form ermöglichen.

In dieser Arbeit wird ein neuartiger Prozess zur CO₂-Abtrennung aus der Luft mittels amin-funktionalisierter Adsorptionsmaterialien entwickelt, welcher als Temperatur-Vakuum-Wechselverfahren („temperature-vacuum swing“, TVS) bezeichnet wird. Der Prozess wird experimentell und numerisch untersucht. Aufbauend auf einer allgemeinen, energetischen Analyse von CO₂-Abscheidungsprozessen stellt sich die Kombination aus einem Temperaturwechselverfahren mit einer Druckabsenkung während der Desorption als effiziente Methode zur Extraktion von konzentriertem CO₂ aus der Luft heraus.

In einer ersten Versuchsreihe wird die Funktionsfähigkeit des TVS Prozesses mittels eines Schüttgutbettes aus amin-funktionalisiertem Silikagel aufgezeigt. Es werden Adsorptions- und Desorptionszyklen unter transienten und Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt. Dabei wird die CO₂-Abscheidungskapazität des Materials über einen grossen Parameterbereich bestimmt und zwar für Desorptionsdrücke zwischen 10 und 150 mbar_{abs}, Desorptionstemperaturen zwischen 74 und 90 °C und relative Luftfeuchten während der Adsorption zwischen 0% und 80%. Pro Zyklus werden bis zu 158 ml CO₂ (6.8 ml pro Gramm Sorptionsmaterial) mit einer Reinheit von bis zu 97.6%

aus der Luft abgetrennt. Mittels Thermogravimetrie werden Adsorptionsisothermen des Materials experimentell bestimmt und zur Parameteridentifizierung von zugehörigen Isothermen-Modellen herangezogen. Mittels der Isothermen können die im TVS Prozess erreichten Desorptionskapazitäten gut vorhergesagt werden. Unter trockenen Bedingungen führen Desorptionsdrücke über 100 mbar_{abs} zu einer starken Abnahme der CO₂ Kapazitäten unter 0.03 mmol/g. Unter feuchten Bedingungen mit einer relativen Luftfeuchte von 40% während der Adsorption kann der Desorptionsdruck auf 150 mbar_{abs} angehoben werden, wobei die CO₂ Kapazitäten oberhalb von 0.2 mmol/g bleiben. Der TVS Prozess erweist sich als stabil über 40 aufeinanderfolgende Adsorptions-/Desorptionszyklen.

In einer zweiten Versuchsreihe wird der TVS Prozess unter Verwendung von amin-funktionalisierter nanofibrillierter Zellulose als Adsorptionsmaterial untersucht. Dieses Material hat eine höhere CO₂-Adsorptionskapazität als das zuvor verwendete Silikagel-basierte Material und ermöglicht deshalb Messungen der Prozesseigenschaften mit höherer Genauigkeit, da Seiteneffekte wie z.B. Lufteinschlüsse im Totvolumen weniger ins Gewicht fallen. Der Schwerpunkt der zweiten Versuchsreihe liegt auf der Analyse der Co-Adsorption von CO₂ und H₂O. Hierzu wurde ein neuartiger Experimentaufbau entwickelt, welcher eine quantitative Bestimmung der während der Desorption abgegebenen Wasserdampfmenge unter Vakuumbedingungen ermöglicht. Somit werden der unterstützende Effekt der Luftfeuchte auf die CO₂-Adsorption sowie die Menge an co-adsorbiertem Wasser quantifiziert. Für Adsorptionstemperaturen zwischen 10 und 30 °C und relative Luftfeuchten zwischen 20% und 80% bewegen sich die gemessenen spezifischen CO₂-Kapazitäten im Bereich von 0.32 bis 0.65 mmol/g und die entsprechenden spezifischen H₂O-Kapazitäten im Bereich von 0.87 bis 4.76 mmol/g. Die Desorption wird bei 95 °C und 50 mbar_{abs} durchgeführt und resultiert in einer CO₂-Reinheit von über 94%. Über zehn aufeinanderfolgende Zyklen wird ein stabiles Verhalten des Adsorptionsmaterials und eine geschlossene Massenbilanz demonstriert. Der spezifische Energiebedarf wird – basierend auf den gemessenen CO₂ und H₂O Kapazitäten – auf 12.5 kJ/mol_{CO2} mechanische (Pump-)Arbeit und zwischen 493 und 640 kJ/mol_{CO2} Wärme unter 100 °C geschätzt, wobei der Wärmebedarf von der relativen Luftfeuchte während der Adsorption abhängt. Für eine angestrebte CO₂ Kapazität von 2 mmol/g würde sich der Wärmebedarf auf 272 bis 530 kJ/mol_{CO2} reduzieren, wiederum abhängig von der Menge des adsorbierten Wassers.

Des Weiteren wird ein transientes Wärme- und Stofftransportmodell zur Simulation des Desorptionsschrittes des TVS Prozesses für trockene und feuchte Bedingungen entwickelt. Das Modell berücksichtigt binäre CO_2 und H_2O Adsorptionsgleichgewichtsdaten, Adsorptionswärmen, Wärmeleitung und Diffusion in der Gasphase. Parallel wird eine Reihe von TVS-Experimenten mit einem Schüttgutbett aus amin-funktionalisierter nanofibrillierter Zellulose im Temperaturbereich $20 - 95\text{ }^\circ\text{C}$ und bei einem Desorptionsdruck von $62\text{ mbar}_{\text{abs}}$ durchgeführt. Die mit dem Modell berechneten Temperaturprofile werden mit den experimentell bestimmten verglichen. Die Simulationsresultate deuten auf schnelle Diffusion in der Gasphase und lokale Re-Adsorption von CO_2 und H_2O in den kalten Reaktorzonen hin. Das Risiko O_2 -induzierter Degradierung des Adsorptionsmaterials ist unter feuchten im Vergleich zu trockenen Bedingungen stark reduziert, da Luftrückstände durch co-desorbiertes H_2O aus dem Reaktor gespült werden, bevor kritische Temperaturen erreicht werden. Ausserdem wird die Reinheit des desorbierten CO_2 Stroms analysiert.

Im Ergebnis erweist sich der TVS Prozess als prinzipiell geeignet für die Abtrennung von konzentriertem CO_2 aus der Luft. Die gemessene Leistungsfähigkeit des Prozesses lässt darauf schliessen, dass sich dessen Energiebedarf prinzipiell im Bereich von $1'750 - 2'700\text{ kWh/t CO}_2$ ($280 - 430\text{ kJ/mol}_{\text{CO}_2}$) bewegen kann, was in etwa der aus einem nachgeschalteten Treibstoffsyntheseprozess zur Verfügung stehenden Abwärme entspricht. Aspekte, die in der Zukunft noch genauer untersucht werden sollten, sind detaillierte Gleichgewichts- und kinetische Modelle der Co-Adsorption von CO_2 und H_2O für DAC Bedingungen, insbesondere für die während der Desorption vorherrschenden Temperaturbereiche, eine Modellierung der Stofftransportvorgänge während der Adsorption und eine Analyse des TVS Prozesses für Adsorptionstemperaturen unter $0\text{ }^\circ\text{C}$.