

Von CCS zu CCU - Verfahrenswege zur CO₂-Nutzung

Philipp Biegger, Markus Ellersdorfer, Markus Lehner
Montanuniversität Leoben, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes,
8700 Leoben, Franz-Josef-Straße 18
philipp.biegger@unileoben.ac.at, markus.ellersdorfer@unileoben.ac.at,
markus.lehner@unileoben.ac.at

Kurzfassung

Im vorliegenden Artikel werden chemische und biologische Verfahren zur stofflichen Nutzung von CO₂ vorgestellt und hinsichtlich ihrer Umsetzbarkeit bewertet. Dabei kann vor allem die Methanisierung, d.h. Umsetzung von CO₂ mit Wasserstoff zu Methan als die am weitesten ausgereifte Technologie bezeichnet werden, weshalb diese eingehender dargestellt wird. Dabei folgt nach einer kurzen Betrachtung der Grundlagen der Methanisierung eine genauere Vorstellung der möglichen Verfahrensrouten und der einsetzbaren Katalysatoren. Abschließend wird der Einsatz der Methanisierung als eine Möglichkeit zur Speicherung und zum Transport elektrischer Energie behandelt, wodurch diese unter der Voraussetzung des Vorhandenseins von regenerativem Wasserstoff z.B. aus einer Elektrolyse mit Windkraft, über die reine CO₂-Verwertung hinaus einen Beitrag zur Lösung bestehender Probleme der Elektrizitätswirtschaft leisten kann.

Einleitung

Die Reduktion der Kohlendioxid-Emissionen und des CO₂-Gehaltes in der Atmosphäre basiert auf den drei Elementen Vermeidung, Speicherung und stofflicher Verwertung. Dabei nimmt die Vermeidung von CO₂-Emissionen eine vorrangige Stellung ein, da Maßnahmen zur Speicherung oder Verwertung zusätzliche Energie erfordern und damit, sofern diese Energie nicht aus CO₂-neutralen Quellen stammt, die Emission von zusätzlichem Kohlendioxid bedingt. Speicherverfahren werden unter dem Begriff „**Carbon Capture and Storage**“ (CCS) geführt und umfassen unter anderem die geologische Speicherung von CO₂ in Erdöl- und Erdgaslagerstätten oder Aquiferen. Nach der Umsetzung der EU-Richtlinie 2009/31/E, welche für die Speicherung in geologischen Formationen langfristige Monitoringkonzepte fordert, lässt die in Österreich laufende Gesetzgebung CO₂-Speicherstätten nur bis zu einer Kapazität von 100.000 Tonnen zu Forschungszwecken zu (BgbI. I/144/2011). Es kann daher erwartet werden, dass CCS für Österreich keine Option darstellt. Ähnliche Tendenzen sind in vielen europäischen Nachbarstaaten zu beobachten.

Unter diesem Gesichtspunkt werden weltweit erhebliche Anstrengungen zur stofflichen Verwertung von CO₂ über biologische und chemische Prozesse unternommen. Gegenüber den Speicheroptionen bietet die stoffliche Nutzung die Chance einer Wertschöpfung, die den gesamten Prozess wirtschaftlich selbsttragend machen kann. Mögliche Verwertungswege werden unter dem Begriff „**Carbon Capture and Utilisation**“ (CCU) zusammenfasst, wobei im Wesentlichen die Methanisierung, die Erzeugung von Synthesegas, die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe sowie die direkte Umsetzung, beispielsweise in photokatalytischen Reaktionen, als chemische Verfahren in Frage kommen. Im Bereich der biologischen Prozesse wird derzeit eine Vielzahl von Untersuchungen zum Einsatz von Mikroalgen durchgeführt.

Verfahren zur CO₂-Verwertung

Da Kohlendioxid mit einer freien Standardbildungsenthalpie von -393 kJ/mol thermodynamisch gesehen ein Endprodukt aus Verbrennungsprozessen darstellt, ist die Aktivierung, also Reduktion von CO₂, als Umkehrung der Verbrennung energetisch entsprechend aufwändig. Grundsätzlich kann Kohlendioxid auf chemischem Weg oder mittels biologischer Prozesse (Photosynthese) einer erneuten Nutzung zugeführt werden. Abbildung 1 gibt einen Überblick über die aktuell diskutierten chemischen Verfahren zur stofflichen CO₂-Nutzung.

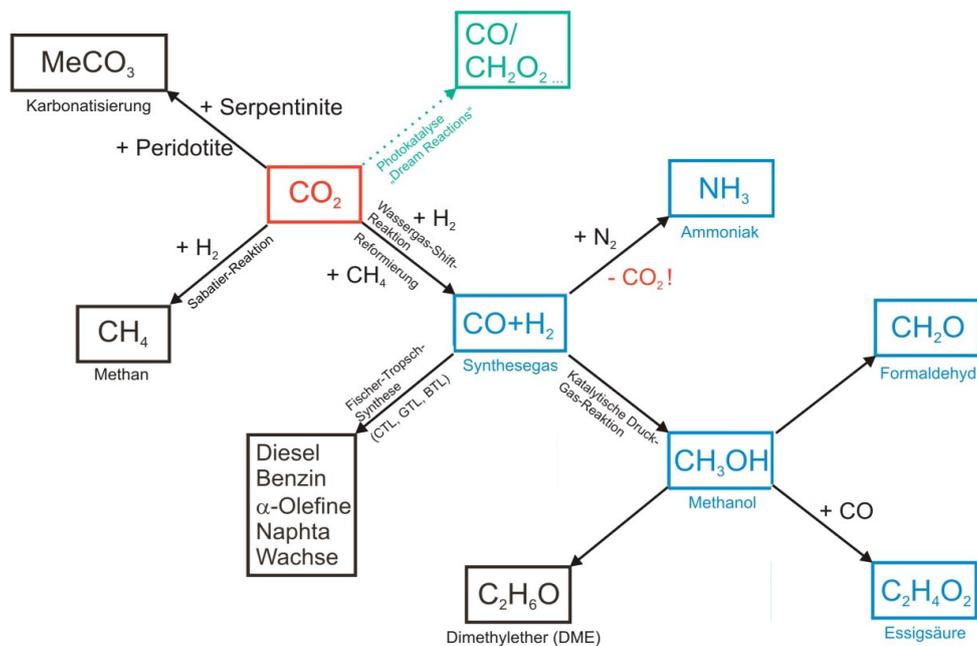


Abbildung 1: Ausgewählte chemische Verfahren zur CO₂-Verwertung [[1]]

So kann Kohlendioxid über die Sabatier-Reaktionen mit Wasserstoff zu Methan umgewandelt werden. Diese sog. **Methanisierung** ist im Sinne einer CO₂-Neutralität eng an das Vorhandensein von regenerativem Wasserstoff gebunden. Dieser könnte durch Elektrolyse mit Überschussstrom z.B. aus Windkraft erzeugt werden, womit die Methanisierung gleichzeitig die Möglichkeit zur Speicherung elektrischer Energie bieten würde. Eine genauere Betrachtung der Methanisierung als technischer Prozess der CO₂-Verwertung folgt im Abschnitt Methanisierung.

Als wesentlicher Ausgangsstoff chemischer Massenprodukte bietet sich mit der Erzeugung von **Synthesegas** über die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion eine weitere Form der CO₂-Verwertung an. Aus dem Synthesegas können über die Fischer-Tropsch-Synthese höherwertige Kohlenwasserstoffe erzeugt werden, welche als Treibstoff einsetzbar sind. Auch die Synthese von Harnstoff mit Ammoniak ist denkbar. Außerdem kann über den Zwischenschritt der Methanolsynthese der Weg zur Herstellung weiterer Chemierohstoffe geöffnet werden, beispielsweise die Herstellung von Formaldehyd und Essigsäure. Diese Stoffe sind wiederum Zwischenprodukte für eine umfangreiche Folgechemie.

Ein weiteres Verwertungsverfahren ist die **Karbonatisierung**, bei der über natürliche Mineralien CO₂ in Form von Karbonaten abgebunden wird. Der Charme dieses Verfahrens liegt vor allem in der sicheren Bindung über lange (geologische) Zeiträume sowie im enormen Mengenpotential. Die Nachteile sind im Handling von sehr großen Mengenströmen, der energieintensiven Bereitstellung und Aufbereitung der Rohstoffe und daraus folgend den Kosten des Verfahrens zu sehen.

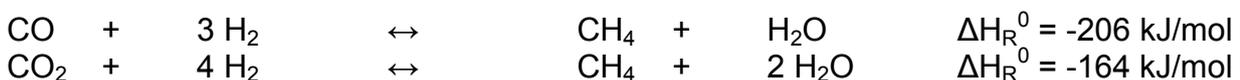
Abschließend können im Bereich chemischer Verwertungswege die **Photokatalyse** und die sogenannten „**Dream-Reactions**“ angeführt werden. An den Oberflächen von Photokatalysatoren wird unter der Einwirkung von Licht CO₂ über eine heterogene Photoreduktion zu Methan umgewandelt bzw. auch Wasser direkt zu Wasserstoff gespalten. Unter „Dream Reactions“ werden atomeffiziente Synthesen unter Beteiligung von CO₂ verstanden, z. B. die direkte Hydrierung mit Wasserstoff zu höheren Alkoholen oder die Copolymerisation mit Olefinen. Weltweit werden zu diesen Themen erhebliche Forschungsaktivitäten unternommen, die momentan allerdings noch vorwiegend in der Grundlagenforschung anzusiedeln sind.

In den Bereich der **biologischen Verwertungswege** fallen unter dem übergeordneten Begriff „CCU“ jene Verfahren, die unter „künstlicher“ Nutzung der Photosynthese mittels Mikroorganismen gezielt CO₂ aus Industrieprozessen abzutrennen und zu verwerten suchen. Dabei liegt der aktuelle Fokus auf dem Einsatz von Mikroalgen, welche CO₂ als direkte Kohlenstoffquelle für den Aufbau von Biomasse nutzen und dabei binden können, wobei sie Energie in Form von Sonnenlicht und Nährstoffe wie Stickstoff, Phosphor, Kalium und Schwefel benötigen. Mikroalgen zeichnen sich durch hohe Wachstumsraten im Vergleich zu Landpflanzen aus, weisen eine hohe Artenvielfalt auf und ermöglichen die Gewinnung hochwertiger Biomoleküle (Lipide, Farbstoffe usw.). Durch eine Anzucht in geschlossenen Reaktorsystemen ist zudem die Konkurrenzsituation zur landwirtschaftlichen Nutzung fruchtbarer Ackerflächen entschärft. Als problematisch sind vor allem der hohe Flächenbedarf für die Anzuchtssysteme sowie die hohen Betriebs- und Investitionskosten für Photobioreaktoren und die nachfolgende Erntetechnologie anzusehen. Aufgrund der verminderten solaren Einstrahlung sind solche Systeme in unseren Breiten nur schwer realisierbar.

Generell besteht bei allen angeführten Optionen die Notwendigkeit, eine ganzheitliche Betrachtung der Prozesse hinsichtlich ihrer Energie- und CO₂-Bilanz, der Bindungslänge sowie des Mengenpotentials anzustellen. Erst dann ist eine Beurteilung bzw. ein Vergleich der einzelnen Verfahren hinsichtlich ihrer ökonomischen und ökologischen Sinnhaftigkeit möglich. Von den angeführten Verfahren kann aus momentaner Sicht der Methanisierung das größte Potential zur CO₂-Verwertung in einem industriellen Maßstab eingeräumt werden, weshalb diese Verwertungsstrategie in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet werden soll.

Methanisierung

Die Herstellung von synthetischem Methan aus Kohlendioxid oder Synthesegas erfolgt als stark exotherme heterogen gas-katalytische Reaktion.



Bei der technischen Umsetzung sind weitere Reaktionen wie die Wasserstoffherstellung, das Boudouard-Gleichgewicht und die Wassergas-Shift-Reaktion zu beachten. Durch die hohe Exothermie der ablaufenden Reaktionen ist eine optimierte Prozessführung mit Abwärmenutzung unumgänglich. Zur Temperaturkontrolle wird häufig auf Reaktor-kaskaden, Gasrückführungen, Gaszwischenkühlungen oder Wärmeübertragereinbauten zurückgegriffen.

Methanisierungsverfahren

Seit bereits über 100 Jahren wird an der Methanisierung geforscht und es steht eine Reihe von möglichen Verfahren zur Verfügung. Die Lurgi-Methanisierung ist das zur Zeit einzige kommerziell genutzte Verfahren im Bereich der Kohletechnik. Dabei handelt es sich um ein Verfahren mit zwei in Serie geschalteten adiabaten Festbettreaktoren mit interner Gasrückführung und Gaszwischenkühlung. Eine großtechnische Anlage ist seit 1984 in North Dakota in der Great Plains Synfuels Plant in Betrieb. Weitere Festbettverfahren sind die Linde-Methanisierung, der RM-Prozess, der Conoco/BGC-Prozess, das TREMP- sowie das HICOM-Verfahren. Diese Verfahren befinden sich noch im Entwicklungs- bzw. Demonstrationsstadium. [2, 3]

Bei den Wirbelschichtkonzepten ist das COMFLUX-Verfahren hervorzuheben, da es bereits kommerziell eingesetzt wurde. Dieses Verfahren wurde von der Thyssengas und der Didier Engineering GmbH entwickelt und 1982 in Oberhausen realisiert. In Österreich wird das COMFLUX-Verfahren im Pilotmaßstab an der Biomasseanlage in Güssing eingesetzt. Weitere Entwicklungen sind der Bi-Gas-Prozess und der Synthane-Prozess. Generell sind die Wirbelschichtverfahren im Vergleich zu Festbettverfahren mit einem geringeren technischen Aufwand verbunden, da die Reaktion in einem einzelnen Reaktor stattfindet und kein zusätzlicher Shift-Reaktor benötigt wird. [1-3]

Die patentierte Liquid-Phase-Methanation ist das einzige fertig entwickelte Dreiphasen-Verfahren. Der Reaktor ist als Blasensäule realisiert in welcher die Flüssigkeit über Wärmeaustauscher im Kreis geführt wird. Die Vorteile liegen vor allem in der erleichterten Wärmeabfuhr und Wärmekontrolle. In einem aktuellen Forschungsprojekt der DVGW soll dieses Konzept weiterentwickelt und der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten geprüft werden. [4, 5]

Am Beijing Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology wird der Einsatz von Mikro-Reaktoren zur Methanisierung von Synthesegas untersucht. Der benötigte Katalysator wird dabei an der Innenseite des Kanals aufgebracht. [6]

Katalysatoren

Im Bereich der zur Methanisierung einsetzbaren Katalysatoren wird weltweit geforscht. Neben den benötigten hohen katalytischen Aktivitäten und der hohen Selektivität gegenüber Methan stellen Katalysatorvergiftung, Versinterung und Verkokung nach wie vor ein Problem dar. Die verwendeten Materialien sollen im optimalen Fall die Methanisierung von CO und CO₂ sowie die Wassergas-Shift-Reaktion katalysieren. Eingesetzt werden beispielsweise Metalle wie Nickel, Ruthenium, Rhodium, Kobalt, Platin und Eisen auf oxidischen Trägermaterialien wie TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂ und ZrO₂. Die Vielzahl der einsetzbaren katalytisch wirksamen Materialien, Promotoren und Substrate mit den unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden bieten ein großes Verbesserungspotential. [4, 6-11]

Die Katalysatoren werden als Pellets oder pulverförmig in die jeweiligen Reaktoren eingebracht. Im Forschungsprojekt „Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz – H₂O-Elektrolyse und Synthese von Gaskomponenten“ soll der Einsatz von Wabenkatalysatoren in einem Hordenreaktor untersucht werden. Die Vorteile von Wabenkatalysatoren sind im Bereich Stofftransport, Katalysatorbelastung und Wärmeabfuhr. [4, 10]

Methanisierung als Speicheroption für regenerativ erzeugte elektrische Energie

Der angestrebte Ausbau von erneuerbarer Energieerzeugung durch Photovoltaik oder Windkraft bringt eine starke zeitliche und räumliche Fluktuation der zur Verfügung stehenden Energiemenge mit sich. Um die Grundlast durch regenerative Stromerzeugung abdecken zu können, müssen Möglichkeiten zur Speicherung des Überschussstromes gefunden werden. [1, 12]

Die Methanisierung stellt derzeit eine vielversprechende Option der Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie dar. Die größten Vorteile liegen in der bereits vorhandenen Infrastruktur, den bekannten Verfahren sowie den großen Speichermöglichkeiten. [1] Ein Schema zur Speicherung von Strom aus regenerativen Energiequellen ist in Abbildung 2 gezeigt. Aufgrund von Wirkungsgradüberlegungen sollte zunächst der im Rahmen einer Elektrolyse erzeugte Wasserstoff direkt verwertet (Metallurgie, Ammoniaksynthese) oder dem Erdgasnetz beigemischt werden (bis 5 Vol.-% technisch möglich). Sind diese Möglichkeiten erschöpft bzw. nicht vorhanden, kann eine Methanisierung und Einspeisung ins Erdgasnetz die Lösung der Stromspeicherung und -übertragung bringen. Eine Umstellung des Energieversorgungssystems auf eine reine Wasserstoffinfrastruktur ist in den nächsten Jahrzehnten jedenfalls nicht zu erwarten, vor allem da Wasserstoff im Vergleich zu Methan eine deutlich niedrigere volumetrische Energiedichte sowie eine erschwerte Lagerung mit sich bringt.

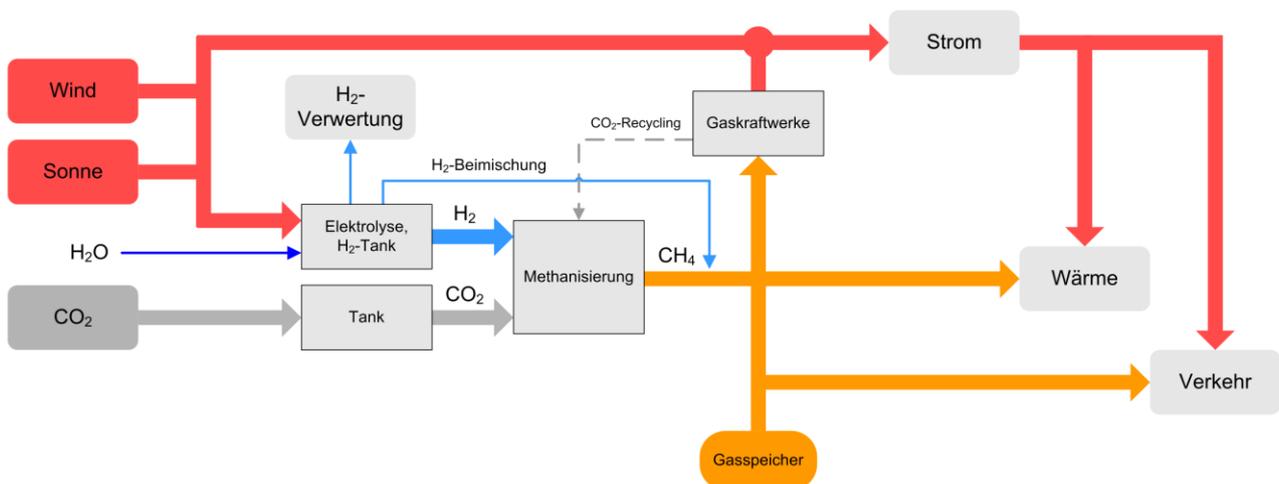


Abbildung 2: Schema der Speicherung von Strom aus erneuerbaren Energiequellen [13]

In Deutschland wird die Gasspeicherkapazität der derzeit vorhandenen Poren- und Kavernenspeicher auf knapp 21 Mrd. m³ geschätzt. Diese kann in absehbarer Zeit auf 36 Mrd. m³ erhöht werden. Umgerechnet entspricht dies einer heute verfügbaren Speicherkapazität an chemischer Energie von 230 TWh Methan oder 74 TWh Wasserstoff. [4]

Die oft erwähnte Energiespeicherung durch Pumpspeicherkraftwerke kann mit 0,04 TWh (Deutschland) den Bedarf bei weitem nicht decken. Lediglich in Norwegen sind große Kapazitäten mit geschätzten 85 TWh vorhanden. Die benötigte Leitungskapazität von 42-64 GW wird mit derzeit 1,4 GW nicht erreicht. [10]

Zusammenfassung

Die breite Palette der möglichen Verfahren zur CO₂-Nutzung zeigt einerseits die weltweiten Anstrengungen, die in diesem Bereich unternommen werden, andererseits hat sich bisher kein Verfahren herauskristallisiert, welches als uneingeschränkt geeigneter Prozess einen wesentlichen Beitrag zur CO₂-Minderung leisten kann. Einzig die Methanisierung kann zum jetzigen Zeitpunkt als industriell ausgereifte Technologie mit durchaus hohem Speicherpotential für CO₂ genannt werden.

Insgesamt wird auch CCU genauso wie CCS alleine bei weitem nicht ausreichen, um die Reduktionsziele für CO₂ zu erreichen. Trotzdem liefern einige Prozesse einen wirtschaftlich interessanten und technisch aussichtsreichen Weg zur stofflichen Verwertung von CO₂. Für die meisten Verwertungswege sind allerdings noch weitere Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen notwendig. Dazu gehört auch die Entwicklung einer Methode zur systematischen ökologischen und ökonomischen Gesamtbewertung der Verwertungsoptionen.

Literatur

- [1] Lehner, M., et al., *Carbon Capture and Utilization (CCU) - Verfahrenswege und deren Bewertung*. BHM, 2012. **157**(2): p. 63-69.
- [2] Rönsch, S. and A. Ortwein, *Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen*. Chemie Ingenieur Technik, 2011. **83**(8): p. 1200-1208.
- [3] Kopyscinski, J., T.J. Schildhauer, and S.M.A. Biollaz, *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 1763-1783.
- [4] Götz, M., D. Buchholz, and S. Bajohr, *Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz*. bbr Sonderheft: Neue Leitungsnetze - Netzausbau, 2011: p. 14-19.
- [5] Blum, D.B., M.B. Sherwin, and M.E. Frank, *Liquid Phase Methanation of High Concentration CO Synthesis Gas*. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1974. **19**(3): p. 44-56.
- [6] Liu, Z., et al., *Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor*. Fuel, 2012. **95**(0): p. 599-605.
- [7] Kern, C. and A. Jess, *Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren*. Chemie Ingenieur Technik, 2006. **78**(8): p. 1033-1048.
- [8] Rostrup-Nielsen, J.R. and K. Pedersen, *Sulfur poisoning of Boudouard and methanation reactions on nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 1979. **59**(3): p. 395-404.
- [9] Pan, Z. and D.B. Bukur., *Fischer-Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst-Effect of pretreatment procedure*. Applied Catalysis A: General, 2011. **404**(1-2): p. 74-80.
- [10] Bajohr, S., et al., *Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur*. gwf-Erdgas, 2011: p. 200-210.
- [11] Sharma, S., et al., *CO₂ methanation on Ru-doped ceria*. Journal of Catalysis, 2010. **278**(2): p. 297-309.
- [12] Sterner, M. and M. Specht, *Erneuerbares Methan*. Solarzeitalter, 2010(1): p. 51-58.
- [13] ForschungsverbundErneuerbareEnergien(Hrsg.). *Energiekonzept 2050 - Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100% erneuerbaren Energien*. 2010 [cited 07.07.2011]; Available from: http://www.fvee.de/fileadmin/politik/10.06.vision_fuer_nachhaltiges_energiekonzept.pdf.