



Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂

Wilhelm Kuckshinrichs, Peter Markewitz, Jochen Linssen, Petra Zapp
(IEF-STE), Forschungszentrum Jülich

Martina Peters, Burkhard Köhler, Thomas E. Müller, Walter Leitner
(ITMC und CAT Catalytic Center), RWTH Aachen University

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Systemforschung und Technologische Entwicklung (IEF-STE)

Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂

Studie im Auftrag des Bundesministeriums
für Wirtschaft und Technologie (BMWi)

Projektnummer 25/08 Endbericht März 2010
AZ I D4 – 02 08 15

Wilhelm Kuckshinrichs, Peter Markewitz, Jochen Linssen, Petra Zapp
Institut für Energieforschung – Systemforschung und Technologische Entwicklung
(IEF-STE), Forschungszentrum Jülich

Martina Peters, Burkhard Köhler, Thomas E. Müller, Walter Leitner
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC und CAT Catalytic Center),
RWTH Aachen University

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi)

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 60

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-617-0

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhalt

Kurzfassung	I
I Einleitung	1
II Technologien für Abscheidung, Transport und Speicherung von CO ₂ (CCS)	5
II.1 CO ₂ -Abscheidung	5
II.1.1 CO ₂ -Abscheidung nach dem Verbrennungsprozess: Post-Combustion-Verfahren	7
II.1.2 Verbrennung in reinem Sauerstoff: Oxyfuel-Verfahren	14
II.1.3 Dekarbonisierung des Brenngases: Pre-Combustion-Verfahren	17
II.1.4 Einordnung von CO ₂ -Abscheideverfahren für Nachrüstung von Kraftwerken (Retrofitting)	21
II.2 CO ₂ -Transport	24
II.3 CO ₂ -Speicherung	28
II.4 Aspekte der CO ₂ -Reinheit für CCS-Technologien	33
III Einordnung von CCS als Klimaschutzoption	45
III.1 Energiewirtschaftliche Relevanz	46
III.2 Umweltseitige Relevanz	56
IV Technologien für Nutzung und Recycling von CO ₂	61
IV.1 Potenzial der stofflichen Nutzung und des Recyclings von CO ₂	61
IV.2 CO ₂ -Quellen und -Reinheit	62
IV.3 Bewertungskriterien für eine Nutzung von CO ₂	63
IV.4 Organisch-chemische Verwendung von CO ₂	64
IV.4.1 Synthese von Harnstoff	65
IV.4.2 Synthese von Methanol	69
IV.4.3 Synthese von Salizylsäure und p-Hydroxybenzoesäure	79
IV.4.4 Synthese von Ameisensäure	81
IV.4.5 Synthese cyclischer Carbonate	82
IV.4.6 Synthese von Dimethylcarbonat	84
IV.4.7 Direktsynthese von Polymeren über Copolymerisation mit CO ₂	85
IV.4.8 Herstellung weiterer Polymerbausteine	88
IV.4.9 Herstellung von Pharmazeutika und Feinchemikalien	89
IV.5 Herstellung anorganischer Stoffe	90
IV.5.1 Calcit	90
IV.5.2 Hydrotalcid	91
IV.5.3 Weitere Anwendungsgebiete	91
IV.6 Physikalische Nutzung	91
IV.6.1 Enhanced Oil Recovery / Enhanced Gas Recovery (EOR / EGR)	91
IV.6.2 Enhanced Coal Bed Methane (ECBM)	92
IV.6.3 Methoden für die reversible Adsorption von CO ₂	93
IV.6.4 Reversible chemische Fixierung von CO ₂	94
IV.6.5 Einsatz in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie	94
IV.6.6 Reinigungsmittel und Extraktionsmittel	95
IV.6.7 Verwendung als Imprägniermittel	95
IV.6.8 Inertgas	96
IV.6.9 Potenzial als Lösungsmittel und Substitution von VOC	97

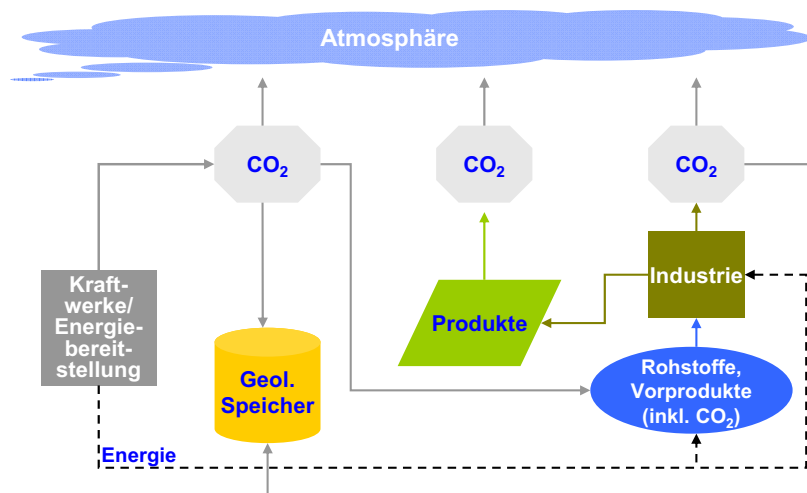
V	Weltweiter Entwicklungsstand von CCS, CO ₂ -Nutzung und -Recycling sowie Vergleich mit Deutschland	99
V.1	CCS	99
V.1.1	<i>Weltweit laufende und geplante CCS-Großprojekte</i>	99
V.1.2	<i>CCS-Aktivitäten in Deutschland</i>	102
V.2	CO ₂ -Nutzung und -Recycling	110
V.2.1	<i>Internationale industrielle und akademische Aktivitäten</i>	110
V.2.2	<i>CO₂-Nutzung in Deutschland</i>	110
VI	Beurteilung besonders innovativer Lösungsansätze	113
VI.1	CO ₂ -Abscheideverfahren der zweiten Generation	113
VI.1.1	<i>Membranbasierte Verfahren</i>	113
VI.1.2	<i>Redox-basierte Verfahren</i>	115
VI.2	CO ₂ -Nutzung und -Recycling	118
VI.2.1	<i>Stoffliche CO₂-Nutzung und innovative Produkte</i>	118
VI.2.2	<i>Innovative Technologien zur stofflichen CO₂-Nutzung</i>	121
VII	Nutzung und Recycling von CO ₂ : Förderempfehlungen	125
VII.1	Kriterien	125
VII.2	Allgemeine Förderempfehlungen	127
VII.3	Produkte und Technologien	127
VIII	Literatur	131

Kurzfassung

1. Motivation und Hintergrund

Die Emission von anthropogen erzeugtem Kohlendioxid (CO₂) beträgt derzeit weltweit ca. 29 Mrd. t/a. Die derzeitige Nutzung von CO₂ als Industriegas liegt demgegenüber bei ca. 20 Mio. t/a, als Chemierohstoff etwa bei 110 Mio. t/a. Beide Nutzungsbereiche leisten damit einen willkommenen, jedoch begrenzten Beitrag zur Reduktion der Kohlendioxidemission. Das Interesse an der Nutzung von Kohlendioxid (Carbon Capture and Re-use: CCR) liegt vielmehr darin begründet, dass mit CO₂ ein potenzieller Wertstoff mit einem interessanten Anwendungsprofil und Wertschöpfungspotenzial für die chemische Industrie vorliegt, dessen wirtschaftliche Verwendung sich auch positiv auf die Bewertung von Strategien zur Reduktion von CO₂-Emissionen mittels Abscheidung, Transport und Speicherung von CO₂ (CCS) auswirken kann. Auf diese Weise kann aus dem Treibhausgas CO₂ ein Rohstoff für die stoffliche Wertschöpfungskette werden (s. schematische Darstellung in Abbildung 1).

Abbildung 1: Schematische Darstellung von CO₂-Emission, CO₂-Abscheidung und -Speicherung sowie stofflicher Nutzung von CO₂



Quelle: eigene Darstellung

IEF-STE 2009

Hinsichtlich der Klimarelevanz einer Strategie von CCS und CO₂-Nutzung sind folgende Aspekte für eine Bewertung von hoher Bedeutung:

- Während die Speicherung von CO₂ in geologischen Formationen auf lange Zeiträume angelegt ist, ist die Fixierung von CO₂ in Produkten je nach Nut-

zungsart sehr unterschiedlich. Den Nutzungsmöglichkeiten mit kurzer CO₂-Fixierung kommt somit unter Klimaschutzgesichtspunkten nur dann Bedeutung zu, wenn sich diese Nutzung sehr schnell und sehr oft wiederholt und auch die Fixierungsmenge relevant ist. Längerfristige Fixierungen finden sich beispielsweise beim Einsatz von polymerbasierten Werkstoffen in Bauanwendungen.

- Für Abscheidung wie auch für Nutzung von CO₂ ist die Reinheit des CO₂-Stroms von hoher Bedeutung. Mit steigenden Anforderungen an den Reinheitsgrad wird die Abscheidung von CO₂ energetisch aufwendiger und teurer, während sich für Transport und Speicherung Vorteile hinsichtlich des notwendigen energetischen Aufwands und des Speichervolumens ergeben können. Für die verschiedenen Nutzungsmöglichkeiten sind unterschiedliche Reinheitsgrade des CO₂-Stroms notwendig.
- Für die Frage der Klimarelevanz sind nicht nur die chemische Fixierung und der Reinheitsgrad des CO₂-Stroms relevant. Alle chemischen Transformationen erfordern einen Energieaufwand, dessen Bereitstellung ggfs. mit Mehrmissionen an CO₂ einhergehen kann. Eine umfassende Bewertung erfordert daher produktbezogene vollständige Energie- und CO₂-Bilanzen, die sowohl die Bereitstellung von Energie als auch die Nutzung von CO₂ berücksichtigen.
- Die Technologien befinden sich auf einem zum Teil sehr unterschiedlichen technischen Entwicklungsstand. Dies gilt sowohl für CCS-Technologien als auch für die CO₂-Nutzung. Während einzelne Technologien bereits kommerziell eingesetzt werden (Enhanced Oil Recovery (EOR), Herstellung von Harnstoff), befinden sich andere im Pilotstadium oder an der Schwelle zur Demonstration (z.B. Oxyfuel, Herstellung von aliphatischen Polycarbonaten). Andere wiederum befinden sich in einer sehr frühen Phase der technischen Entwicklung oder in der Konzeptfindungsphase (Membrantechnik, künstliche Photosynthese).

2. Abscheidung, Transport und Speicherung von Kohlendioxid (CCS)

Kohlendioxid kann bereits mit heute verfügbarer Technik aus CO₂-haltigen Gasen abgeschieden werden. Diese Technik ist z.B. bei der Erdgasaufbereitung oder der Düngemittelproduktion im Einsatz. Die Innovation der CO₂-Abscheidung auf den Kraftwerksbereich ist jedoch mit vielen technischen Neuerungen insbesondere im Bereich Systemintegration (Energie- und Stoffstrommanagement, Einbindung in den Kraftwerksprozess) verbunden. Insbesondere führen der Abscheidprozess und die CO₂-Aufbereitung zu deutlichen Einbußen beim Wirkungsgrad des Kraftwerks, die es zu verringern gilt.

Die derzeit intensiv diskutierten Abscheidetechnologien können in folgende Prozessfamilien eingeteilt werden:

III

- **Post-Combustion:** CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgasstrom nach dem Verbrennungsprozess,
- **Oxyfuel:** Erhöhung der CO₂-Konzentration im Rauchgas durch eine sauerstoffgeblasene Verbrennung und
- **Pre-Combustion:** CO₂-Abscheidung aus dem reformierten Synthesegas einer Vergasungsanlage.

Ein zentraler Punkt laufender sowie zukünftiger Forschungsaktivitäten zu **Post-Combustion-Verfahren** ist die Entwicklung effizienterer Lösungsmittel. Ziel ist es, den Energieeinsatz für deren Regeneration zu reduzieren, die Lösungsmittelmenge zu verringern sowie Kosten zu senken. Hierzu gehört auch, entsprechende Erklärungsansätze für die auftretenden Degradationsmechanismen (Oxidative und thermische Degradation, Reaktion mit sauren Gasen, Nebenreaktionen mit CO₂) zu finden.

Wesentlicher Nachteil der aminbasierten Wäsche ist der hohe Energieaufwand für die Desorption des CO₂-beladenen Lösungsmittels. Wie laufende Forschungsarbeiten zeigen, scheint der Einsatz von sogenannten sterisch gehinderten oder tertiären Aminen¹ (mit Einsatz von Aktivatoren zur Reaktionsbeschleunigung) vielversprechend, da sie weniger Energie für die Desorption sowie für Pumpen und Verdichter benötigen. Darüber hinaus lässt sich die Korrosionsgefahr verringern. Allerdings weisen sie Nachteile beim eigentlichen Absorptionsprozess auf. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von Aminosäuresalzlösungen, die sich durch eine geringe Absorptionenthalpie und einen niedrigen Dampfdruck auszeichnen. Sie besitzen eine hohe Selektivität, eine geringe Degradation und einen hohen Stoffumsatz. Weiterhin lassen sich hohe Reinheiten des CO₂-Stroms erreichen.

Der Einsatz von Karbonaten stellt eine weitere interessante Option dar, da diese sich insbesondere durch eine hohe thermische Stabilität, die Beständigkeit gegenüber Sauerstoff sowie durch relativ niedrige Ab- und Desorptionswärmen auszeichnen. Nachteilig sind die relativ niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten, die aber durch die Zugabe von Additiven erhöht werden können. Im Mittelpunkt einiger Forschungsarbeiten steht auch das sogenannte „chilled ammonia“-Verfahren, bei dem das CO₂ mit Hilfe von Ammoniak und Wasser gebunden wird. Dieses zeichnet sich zum einen durch einen niedrigen Energieeigenbedarf für Ab- und Desorption aus. Zum anderen stellt Ammoniak ein im industriellen Maßstab kostengünstig herzustellendes Absorptionsmittel dar.

Für **Oxyfuel-Verfahren** liegt das Effizienzpotenzial neben der Optimierung des Gesamtsystems hauptsächlich bei der Sauerstoffbereitstellung. Durch prozesstechnische Verbesserungen des kryogenen Verfahrens (z.B. Drei-Säulen-Prozess) ließe

¹ aMDEA, MDEA, KS-1

sich der energetische Eigenbedarf für die Luftzerlegung um etwa 20 % senken. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zur Sauerstoffproduktion mit anderen Verfahren wie keramischen Membranen (zur Sauerstoffabtrennung aus der Luft) und Chemical Looping.

Für **Pre-Combustion-Verfahren** stellt der Einsatz des Brenngases in einer Gasturbine große Anforderungen an die Brenngasreinigung (z.B. Entstaubung). Hierfür sind verbesserte Techniken zu entwickeln. Die Nutzung von wasserstoffreichen Brenngasen (über 50 % Wasserstoffanteil) in Gasturbinen kleinerer Leistungsgrößen erfolgt derzeit hauptsächlich in Raffinerien. Die Nutzung von wasserstoffreichen Gasen in Gasturbinen der F-Klasse² (heavy-duty gas turbines) ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Die Machbarkeit der Verbrennung von wasserstoffreichen Gasen in Gasturbinen hat General Electric in einem großskaligen Demonstrator einer Brennkammer gezeigt. Verdichter/Turbinen- und Brennerdesign müssen jedoch weiter entwickelt und optimiert werden.

Die thermodynamisch optimale Integration der CO₂-Abscheidung in den Gesamtprozess ist derzeit Gegenstand von Pilotprojekten. Jedoch gilt es, in einem ersten Schritt die prinzipielle technische Machbarkeit von Kohlekombikraftwerken (IGCC) mit CO₂-Abscheidung zu belegen.

Auch für das IGCC-Kraftwerk ist der Einsatz von Sauerstoff für die Vergasung/Reformierung erforderlich, was sich in erhöhten Kosten und höheren Eigenverbräuchen der Anlagen niederschlägt. Eine energieeffizientere und integrierte Bereitstellung von Sauerstoff für die Pre-Combustion-Kraftwerke kann erheblich zur Verbesserung des Wirkungsgrades und zur Minderung der Betriebskosten beitragen. Längerfristig wäre der Einsatz von membranbasierten Trennverfahren möglich.

Der **Transport von CO₂** per Pipeline wird seit vielen Jahren insbesondere in den USA praktiziert. Die Erfahrungen in den USA weisen auf Sicherheitsstandards hin, die vergleichbar mit denen von Erdgastransporten sind. Der Transport kann als Stand der Technik interpretiert werden. Die langfristige und sichere **Speicherung von CO₂** in geologischen Formationen ist Voraussetzung für einen großtechnischen Einsatz von CO₂-Abscheidung als Klimaschutzoption. Aspekte der Langfristigkeit und Sicherheit der Speicherung von CO₂ sind derzeit Gegenstand einer Reihe von Forschungs- und Pilotvorhaben. Zahlreiche Experten gehen von einer Machbarkeit aus, auch wenn für Detailfragen noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht. Derzeit wird im Rahmen einiger Projekte die Speicherung erfolgreich demonstriert, so dass erste Erfahrungen vorliegen.

² Klassifizierungsschema für große Gasturbinen.

Anforderungen an die **CO₂-Reinheit** betreffen die gesamte CCS-Kette (Kraftwerk, CO₂-Abscheidung, -Behandlung, -Transport und -Speicherung) und darüber hinaus auch die CO₂-Nutzung. Je nach Reinheitsgrad und Zusammensetzung des CO₂-Stroms können unerwünschte Wirkungen wie hoher Energiebedarf für Verdichtung, Korrosionseffekte, abnehmende Dichte mit entsprechend höherem Bedarf an Speichervolumen, usw. verbunden sein. Der nach der Abscheidung vorliegende CO₂-Strom enthält neben Kohlendioxid auch geringe Bestandteile anderer Substanzen, die als Verunreinigungen bezeichnet werden. Über den CO₂-Transport und die CO₂-Speicherung sowie ggf. durch die CO₂-Nutzung werden im Prinzip Anforderungen an die CO₂-Reinheit gestellt; diese sind aber derzeit noch nicht abgestimmt spezifiziert. Daher ist die Vorgabe eines Reinheitsgrades für CO₂ derzeit nicht möglich. So fordert die CCS-Richtlinie der EU, dass das zu speichernde Gasgemisch überwiegend („overwhelmingly“) CO₂ enthalten soll. Mögliche Gefahrenaspekte werden insofern berücksichtigt, als die Konzentration der Substanzen im CO₂-Strom eine Höhe unterschreiten muss, welche die Integrität der Speicherstätte oder der Transportinfrastruktur beeinträchtigen würde und welche ein signifikantes Risiko für Umwelt und Gesundheit darstellen würde. Darüber hinaus ist die Angabe eines Reinheitsgrades nur ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium, da damit noch keinerlei Aussagen über die Zusammensetzung der Verunreinigungen getroffen wird, die letztendlich für unerwünschte Nebenwirkungen (z.B. Korrosionseffekte) verantwortlich sind. Da die eingesetzten Pipelinewerkstoffe bekannt sind und darüber hinaus langjährige Erfahrungen mit dem CO₂-Transport vorliegen, sind die technischen Anforderungen an das Material in Kombination mit den Verunreinigungen eindeutig spezifizierbar. Die Auswirkungen bei der CO₂-Speicherung sind noch Gegenstand der Forschung. Hier ist zu unterscheiden zwischen den möglichen Wechselwirkungen mit der geologischen Speicherumgebung sowie den Anforderungen, die aus der Speicherperipherie (z.B. Rohrmaterialien, Zement) in Kombination mit den Bedingungen der Injektionsumgebung resultieren. Hierzu laufen derzeit intensive Forschungsaktivitäten, im Rahmen derer beispielsweise Korrosionseffekte bei der Injektion unter Berücksichtigung der herrschenden Umgebungsbedingungen (z.B. Druckabhängigkeit) untersucht werden.

Generell gilt: Je stringenter die Reinheitsanforderungen für den CO₂-Strom definiert sind, umso größer sind der technische Aufwand und damit auch die Kosten für die CO₂-Abscheidung und -Aufbereitung. Es gilt daher, ein technisch, ökonomisch und ökologisch vertretbares Optimum über die gesamte Kette (Kraftwerk, CO₂-Abscheidung, -Behandlung, -Transport und -Speicherung sowie ggf. -Nutzung) zu finden.

Besonders innovative Lösungsansätze für CO₂-Abscheidung

Die nach Expertenmeinung derzeit aussichtsreichsten Techniken für eine langfristig angelegte großtechnische Umsetzung von CO₂-Abscheidung sind membranbasierte

Verfahren, die trockene Sorption von CO_2 (Carbonate Looping) sowie innovative Verfahren zur Sauerstoffherstellung (Chemical Looping). Alle Verfahren befinden sich noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium. Mit ihrem großtechnischen Einsatz ist erst langfristig zu rechnen. Sie werden daher auch häufig als CCS-Verfahren der „zweiten Generation“ bezeichnet.

Grundvoraussetzungen für einen großtechnischen Einsatz von **Membranverfahren** in Kraftwerken sind adäquate Membranwerkstoffe, eine optimale Verfahrensauslegung und eine ausreichende Standfestigkeit der Membranen. Alle Aspekte sind noch nicht hinreichend wissenschaftlich untersucht und befinden sich in einem frühen F&E-Stadium. Die derzeitigen Erkenntnisse geben jedoch Hinweise, dass Membranverfahren durch verbesserte Integration in den thermodynamischen Prozess des Kraftwerkes eine Reduktion der Wirkungsgradeinbußen erwarten lassen.

Das sogenannte **Carbonate Looping** (oftmals auch als trockene Sorption bezeichnet) zählt zu den Post-Combustion-Verfahren. Hierzu wird die Hochtemperaturreaktion der reversiblen, exothermen Karbonisierung von Calciumoxid (CaO) in Verbindung mit der endothermen Kalzinierung des Calciumcarbonats (CaCO_3) genutzt. Im Gegensatz zum klassischen Waschverfahren kann die Absorptionswärme im Kraftwerksprozess wieder genutzt werden. Der Vorteil einer geringeren Wirkungsgradeinbuße gegenüber konventionellen Waschverfahren ist signifikant. Das Verfahren ist prinzipiell auch als Nachrüstoption für bestehende Kraftwerke denkbar.

Das **Chemical Looping** bietet eine alternative Möglichkeit der Sauerstoffbereitstellung durch die Nutzung von z.B. Metalloxiden als O_2 -Träger für die Oxidation von Brennstoffen in einem Reaktor. Eine Vielzahl von potenziellen Sauerstoffträgern, insbesondere Metalloxide, wurde bereits untersucht. Die Anforderungen an die Reaktivität, die Konversionsrate und die Regenerierbarkeit in wiederholten Oxidations-Reduktions-Zyklen sind sehr hoch. Derzeit steht die unzureichende Stabilität der Metalloxide einer großtechnischen Umsetzung im Wege. Weltweit laufen Labor- und Pilotversuche zur Identifikation von geeigneten Materialien mit der notwendigen Langzeitstabilität.

3. Physikalische und chemische Nutzung von Kohlendioxid

Die **physikalische Nutzung** von Kohlendioxid reicht von der Verwendung als Kühl- und Kältemittel über Anwendungen in Feuerlöschern und Verwendung in Reinigungsprozessen bis hin zum Einsatz für die Erdöl- und Erdgasförderung (Enhanced Oil Recovery (EOR), Enhanced Gas Recovery (EGR)). In den letzten Jahren sind eine Reihe neuer Anwendungsfelder erschlossen worden bzw. werden intensiv untersucht. Hierzu zählen u.a. die Extraktion von Naturstoffen, die Verarbeitung und das Recycling von Kunststoff- und Kautschukprodukten sowie das Imprägnieren von Holz.

Die Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein (**chemische Nutzung**) bietet die Möglichkeit, das CO₂-Molekül dauerhaft oder zumindest für eine längere Zeit in Materialien und Produkte einzubauen, und beschreibt damit einen der Photosynthese ähnlichen anthropogenen Kohlenstoffkreislauf. Die thermodynamische Stabilität (Endprodukt der Verbrennung) und die kinetische Trägheit (geringe Reaktivität) lassen sich durch Kopplung mit energiereichen Ausgangsstoffen sowie durch geeignete Katalysatoren überwinden, wie bestehende industrielle Prozesse und vielfältige Forschungsergebnisse belegen.

Hinsichtlich des Reifegrades der Technologien und des stofflichen Volumens stellen sich die Optionen zur chemischen Nutzung von CO₂ sehr unterschiedlich dar. Kohlendioxid wird mit bereits **vorhandenen Technologien** in einer Reihe von bedeutenden chemischen Prozessen von sehr unterschiedlichem Volumen als Rohstoff eingesetzt. Die bedeutendsten Anwendungen sind derzeit die Produktion von Harnstoff (107 Mio t/a), die Herstellung von Methanol (2 Mio t/a), die Herstellung zyklischer Carbonate (0,04 Mio t/a) und die Herstellung von Salicylsäure (0,025 Mio t/a).

Eine Reihe von innovativen Technologien befindet sich an der **Schwelle zur Umsetzung**. Die Bildung von Carbonaten und Polycarbonaten aus CO₂ erlaubt einen unmittelbaren Zugang zu umfangreichen Märkten im Chemie- und Kunststoffsektor. Besonders attraktiv ist hierbei der Aspekt, dass CO₂ als Synthesebaustein unbegrenzt zur Verfügung steht. Für die technische Realisierung CO₂-basierter Prozesse ist der Einsatz von Katalysatoren notwendig. In den 90er Jahren und in jüngster Zeit wurden sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld erhebliche Fortschritte im Bereich der Katalysatorforschung gemacht.

Die Hydrierung von CO₂ zu wichtigen chemischen Produkten wie Methanol oder Ameisensäure und ihren Derivaten ist intensiv untersucht und effiziente Katalysatorsysteme für die in der Regel exothermen Reaktionen sind bekannt. Auch die Reverse Water Gas Shift-Reaktion (RWGS) ist im Prinzip eine denkbare Option für einen Einstieg in die chemische Wertschöpfungskette.

Da gegenwärtig Wasserstoff praktisch ausschließlich aus fossilen Rohstoffen gewonnen wird, wäre eine Reduktion der CO₂-Emission nur bei Verwendung von H₂ aus anderen Quellen (z.B. Biomasse) realisierbar. Der Einsatz z.B. für die Methanolproduktion müsste sich daran messen lassen.

Für die Nutzung von CO₂ ist die **Reinheit des CO₂-Stroms** ebenfalls von besonderer Bedeutung. Es gibt verschiedene Quellen zur stofflichen Nutzung von CO₂. In der chemischen Industrie fällt CO₂ mitunter in relativ reiner Form an. So entstehen bei der Ammoniak-Synthese jährlich ca. 120 Mio. t CO₂ als Nebenprodukt. Des Weiteren entsteht CO₂ bei der Ethylenoxid-Herstellung, in Raffinerien und bei der Erdgasreinigung. CO₂ entsteht als Nebenprodukt bei der Synthesegasherstellung sowie bei

Fermentationsprozessen. Der Reinheitsgrad des Kohlendioxids aus der Ammoniakproduktion und der Fermentation ist für praktisch alle Synthesezwecke ausreichend.

Aus Kraftwerken abgeschiedenes CO₂ kann ebenfalls stofflich genutzt werden. Aufgrund der möglichen kraftwerkstypischen Verunreinigungen des CO₂-Stroms kann es unter Umständen notwendig sein, das CO₂ vor einer stofflichen Nutzung zu reinigen. Verunreinigungen in Rauchgasen können unterschiedlicher Natur sein, so zum Beispiel O₂, N₂, H₂O, H₂S, CO, CO₂, SO₂, NO_x, Schwermetalle oder auch Kohlenwasserstoffe. Bei der Aufreinigung von CO₂-Strömen gilt es, bestimmte Kriterien zu beachten. Chemisch gesehen spielt die Stabilität der eingesetzten Katalysatoren gegenüber Katalysatorgiften eine besonders wichtige Rolle und muss überprüft werden. Da durch eine weitere Aufreinigung von CO₂ Kosten anfallen, ist ebenfalls eine ökonomische Betrachtung wichtig. Von einem ökologischen Standpunkt aus spielt der zusätzliche Energieaufwand für die CO₂-Aufreinigung ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Moderne Katalysatoren reagieren empfindlich auf Katalysatorgifte. So muss zum Beispiel in der Methanolsynthese der H₂S-Gehalt im CO₂ aus Verbrennungsprozessen auf unter 0,1 ppm reduziert werden. Für die anderen Synthesen erscheint der Reinheitsgrad des CO₂, der für den Pipeline-Transport eingestellt wird, ausreichend.

Die Art der Verunreinigung des CO₂ entscheidet über spätere Anwendungsgebiete der Produkte. Die Einsatzgebiete können sensitiv auf bestimmte Verunreinigungen sein (Beispiel: Harnstoff bezüglich Schwermetalle, eingesetzt als Dünger), oder es ergeben sich hohe Reinheitsanforderungen aus zulassungsrechtlichen Voraussetzungen wie bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen (Beispiel: Salizylsäure). Bei klassischen chemischen Synthesen folgen nach dem Einbau von CO₂ meist weitere Aufreinigungsschritte.

Weitaus wichtiger ist die CO₂-Reinheit bei der physikalischen Nutzung von CO₂. Da CO₂ oft ohne weitere Aufarbeitungsschritte in Gütern der Lebensmittel- oder Nahrungsmittelindustrie eingesetzt wird, können Verunreinigungen hier eine entscheidende Rolle spielen.

Zukunftstechnologien für CO₂-Nutzung

Für die Kopplung von Kohlendioxid mit ungesättigten Substraten wie Butadien oder Acetylen existieren eine Reihe aktiver Katalysatoren. Mit Ausnahme bestimmter Telomerisierungsreaktionen (Kurarayi-Verfahren) gibt es für die entstehenden Produkte jedoch keinen offensichtlichen Markt, so dass eine wirtschaftliche Verwertung sowohl die Herstellung als auch die Produktentwicklung beinhalten müsste.

Die direkte Carboxylierung von Kohlenwasserstoffen durch formale Insertion von CO₂ in die C-H Bindung von Alkanen, Aromaten oder Olefinen zählt zu den „dream reacti-

ons“ der modernen Katalyseforschung und würde einen eleganten Weg zur Herstellung von Feinchemikalein eröffnen. U.a. sind auf diese Weise die Umwandlungen von Methan und CO_2 zu Essigsäure, von Benzol und CO_2 zu Benzoesäure, und von Ethylen und CO_2 zu Acrylsäure denkbar. Obwohl die Prozesse in vielen Fällen thermodynamisch prinzipiell möglich sind und z.B. die metallorganische Grundlagenforschung wichtige Hinweise zur Möglichkeit katalytischer Kreisläufe gibt, existieren derzeit keine effizienten Lösungen für dieses Problem.

Die elektro- und insbesondere photokatalytische Reduktion von CO_2 wäre grundsätzlich die eleganteste Form der Kohlendioxid-Nutzung, da sie die Syntheseleistung der Natur in der Photosynthese imitiert. Sowohl heterogene (v.a. auf Basis von TiO_2 als Photosensitizer) als auch homogene (v.a. auf Basis von Ruthenium und Rhenium-Bipyridyl-Komplexen) Katalysatoren wurden und werden intensiv erforscht. Bisherige Systeme erfordern aber noch erhebliche Verbesserungen, bevor eine technisch verwertbare Effizienz erreicht wird.

3. Fazit

Wie aktuelle Energieszenarien zeigen, kommt CCS-Technologien im Rahmen weltweiter Klimagas-minderungsstrategien eine besondere Bedeutung zu. Während in einzelnen Bereichen CO_2 -Abscheidung heute schon kommerziell eingesetzt wird, z.B. bei der Erdgas-aufbereitung und der Düngemittelproduktion, hat der Einsatz der Technologien im Kraftwerksbereich diesen Reifegrad noch nicht erreicht. Insbesondere gilt es, die i.W. durch den Abscheideprozess und die CO_2 -Aufbereitung bedingten Wirkungsgradeinbußen sowie die Investitionskosten weiter zu reduzieren, um ökonomischen und umweltseitigen Anforderungen gerecht zu werden. Hier ist der Bau von Demonstrationsanlagen von besonderer Bedeutung, um in 10 bis 15 Jahren Marktreife zu erlangen. Darauf aufbauend werden membranbasierte Verfahren, Verfahren zur Sauerstoffherstellung (Chemical Looping) sowie die trockene Sorption von CO_2 (Carbonate Looping) als aussichtsreichste Kandidaten für eine längerfristige großtechnische Umsetzung von CO_2 -Abscheidung betrachtet. Alle Verfahren befinden sich noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium und mit einem großtechnischen Einsatz im Kraftwerksmaßstab ist erst langfristig zu rechnen. Sie werden daher auch häufig als CCS-Verfahren der „zweiten Generation“ bezeichnet.

Die technische und insbesondere chemische Nutzung von Kohlendioxid kann einen interessanten, aufgrund der im Vergleich zu globalen CO_2 -Emissionen unterschiedlichen Größenordnungen allerdings begrenzten Ansatz zur direkten Reduktion der globalen CO_2 -Emission bieten. Die einzelnen Verwendungen bieten dabei in unterschiedlichem Maß Möglichkeiten zur Nettoreduktion von Kohlendioxid. Von entscheidender Bedeutung hinsichtlich der Klimarelevanz sind die Fixierungsdauer und die Fixierungsmenge. Die Nutzung von Kohlendioxid ist dennoch in der Gesamtstrategie des anthropogenen „Carbon-Managements“ eine wichtige Option. Insbesondere bietet sie eine attraktive Alternative zur geologischen Speicherung von Kohlendioxid,

X

das als Wertstoff in vielfältigen Anwendungen wirtschaftlich genutzt werden kann. Die Erforschung der physikalisch-chemischen Grundlagen und insbesondere die Katalyseforschung bilden die entscheidende Basis für diese Entwicklung. Zur Umsetzung von Forschung in Innovation können dabei Forschungsnetzwerke entlang der Wertschöpfungskette (von der Quelle bis zum Nutzer) effiziente Strukturen bieten.

I Einleitung³

Techniken zu Abscheidung, Transport und Speicherung von CO₂ (CCS: Carbon Capture and Storage) wird ein großes Potenzial zur Minderung von CO₂-Emissionen zugemessen. Hinsichtlich der Abscheidung von CO₂ konzentrieren sich die Forschungs- und Entwicklungs-Aktivitäten (F&E) derzeit weltweit auf die drei Technologierouten⁴ „Post-Combustion“, „Oxyfuel“ und „Pre-Combustion“. Neben den Gasseparationsprozessen zur Abscheidung von Kohlendioxid gibt es noch weitere Möglichkeiten, CO₂ in Kraftwerken oder anderen großen industriellen Punktquellen wie z.B. Erdöl- und Erdgaswirtschaft oder Zementindustrie abzuscheiden. Langfristig wird dem Einsatz von Membranen große Bedeutung zugemessen, die heutige Waschverfahren sowie kryogene Luftzerlegungsverfahren ablösen könnten.

Ergänzend zu einer Speicherung in geologischen Formationen kommen stoffliche Nutzungen von CO₂ in Frage. Zur stofflichen Nutzung zählen z.B. der Einsatz für die Herstellung von Grund- und Bulkchemikalien⁵, aber auch eine verstärkte Nutzung für die Herstellung von Polymeren und Feinchemikalien; der Einsatz von CO₂ für die Erdöl- und Gaswirtschaft (Enhanced Oil Recovery (EOR), Enhanced Gas Recovery (EGR), Enhanced Coalbed Methane (ECBM)) zählt zu Nutzungen im Bereich der Energiebereitstellung.

Während die Speicherung von CO₂ in geologischen Formationen auf lange Zeiträume angelegt ist, ist die Fixierung von CO₂ in Produkten zeitlich sehr unterschiedlich. Den Nutzungsmöglichkeiten mit kurzer CO₂-Fixierung kommt somit unter Klimaschutzgesichtspunkten nur dann Bedeutung zu, wenn sich diese Nutzung sehr schnell und sehr oft wiederholt und auch die Fixierungsmenge relevant ist.

Für die Abscheidung wie auch für Nutzung von CO₂ ist die Reinheit des CO₂-Stroms⁶ von hoher Bedeutung. Mit steigenden Anforderungen an den Reinheitsgrad wird die Abscheidung von CO₂ energetisch aufwendiger und teurer, während sich für CO₂-Verdichtung, -Transport und -Speicherung Vorteile hinsichtlich des notwendigen energetischen Aufwands und des Speichervolumens ergeben können. Für die verschiedenen Nutzungsmöglichkeiten sind unterschiedliche Reinheitsgrade des CO₂-Stroms notwendig.

³ Wir danken Herrn R. Bongartz (IEF-STE) für die kritische Durchsicht des Manuskripts und die fachlichen Anregungen.

⁴ Darunter ist eine Reihe von Einzeltechniken zusammengefasst.

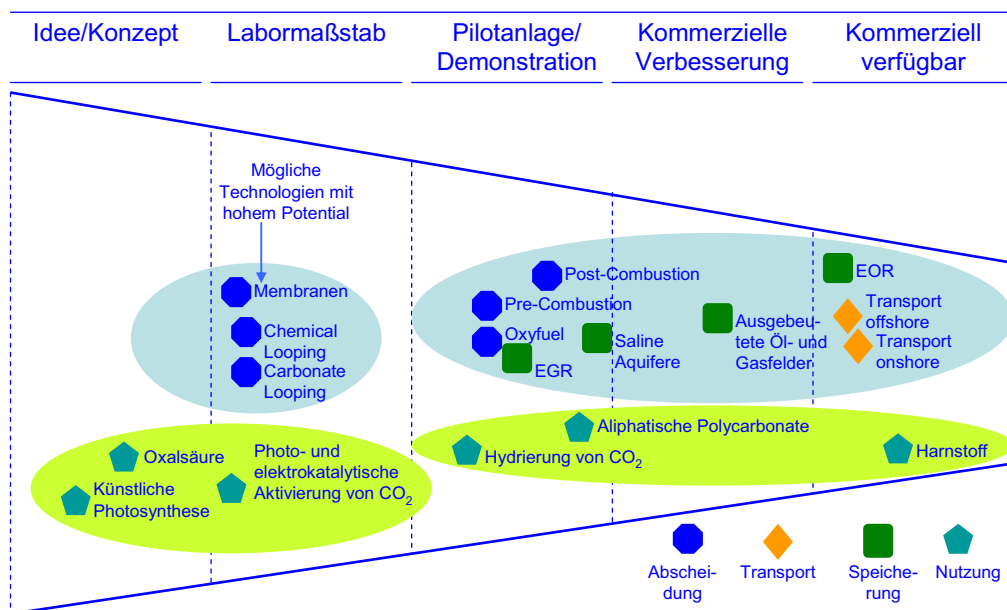
⁵ Bulkchemikalien sind Grundchemikalien, die in Mengen von mehr als 10.000 Tonnen pro Jahr hergestellt werden.

⁶ Mit CO₂-Strom ist hier das Gas nach der CO₂-Abtrennung bezeichnet. Es besteht überwiegend aus CO₂, kann aber auch weitere Bestandteile enthalten.

Für die Frage der Klimarelevanz sind nicht nur die chemische Fixierung und der Reinheitsgrad des CO₂-Stroms relevant. Alle chemischen Transformationen erfordern Energie, deren Bereitstellung ggfs. mit Mehremissionen an CO₂ einhergehen kann. Eine umfassende Bewertung erfordert daher produktbezogene vollständige Energie- und CO₂-Bilanzen, die sowohl die Bereitstellung von Energie als auch die Nutzung von CO₂ berücksichtigen.

Die Technologien befinden sich zum Teil in sehr unterschiedlichen Innovationsphasen. Dies gilt sowohl für CCS als auch für CO₂-Nutzung. Während einzelne Technologien bereits kommerziell eingesetzt werden (EOR, Herstellung von Harnstoff und Methanol), befinden sich andere im Pilotstadium oder an der Schwelle zur Demonstration (Oxyfuel, Herstellung von aliphatischen Polycarbonaten). Andere wiederum befinden sich in einer sehr frühen Phase der technischen Entwicklung oder in der Konzeptfindungsphase (CO₂-Membranen, künstliche Photosynthese) (Abbildung 2).

Abbildung 2: Schematische Darstellung von Innovationsphasen für Technologien zur Abscheidung, Transport und Speicherung sowie Nutzung von CO₂



Quelle: Überarbeitung von [McKinsey, 2008]

IEF-STE 2009

Die Studie untersucht den aktuellen Forschungs- und Entwicklungsstand sowie die vorhandenen Perspektiven der jeweiligen Technologien mit Schwerpunkt CO₂-Abscheidung und -Transport sowie Nutzung von CO₂. Dazu zählen:

- Erfassung des weltweiten Entwicklungsstandes von CCS-Technologien und Vergleich mit dem Entwicklungsstand in Deutschland,
- Beurteilung von besonders innovativen Lösungsansätzen bei CCS,
- Recherche zur Nutzung und zum Recycling von CO₂ und Bewertung entsprechender Perspektiven und Potenziale; der Fokus dieser Studie liegt auf der organisch-chemischen Verwendung von CO₂ als C1-Baustein⁷,
- Empfehlungen für zusätzliche Forschungsaktivitäten im Bereich Nutzung und Recycling von CO₂ in Deutschland.

Auftragsgemäß steht der Bereich CO₂-Speicherung nicht im Vordergrund der Studie. Der Vollständigkeit halber ist die Speicherung von CO₂ in einem kurzen Überblick dargestellt.

Die Studie ist wie folgt gegliedert: Nach Einleitung und Themenaufriß in Kapitel I werden für aus heutiger Sicht maßgebliche CCS-Technologien der Stand der Technik aufgezeigt, Defizite und Entwicklungsziele benannt und Lösungsansätze beschrieben (Kap. II). Danach folgt eine Einordnung von CCS als Klimaschutzoption (Kap. III). Hier werden die Relevanz von CCS als Option zur Minderung von energiebedingten CO₂-Emissionen im Kontext der Entwicklung des gesamten Energiesystems und umweltseitige Effekte von CCS aufgegriffen, die über eine reine Betrachtung des CO₂-Budgets hinausgehen. Für die Nutzung und das Recycling von CO₂ werden in Kapitel IV Anwendungen und zukünftige Perspektiven konkretisiert. Kapitel V fasst den weltweiten Entwicklungsstand für CCS und CO₂-Nutzung zusammen und gibt einen Überblick über die Situation in Deutschland. Besonders innovative Lösungsansätze, die zukünftig von Bedeutung sein können, werden in Kapitel VI diskutiert. Kapitel VII schließt ab mit einer Auswertung hinsichtlich Industrierelevanz von CO₂-Nutzung und einer Fokussierung der F&E-Belange für diesen Bereich.

⁷ CO₂ als C1-Baustein bezieht sich auf chemische Syntheserouten, in denen CO₂ als Kohlenstoffquelle genutzt wird.

II Technologien für Abscheidung, Transport und Speicherung von CO₂ (CCS)

II.1 CO₂-Abscheidung

Kohlendioxid kann bereits mit heute verfügbarer Technik aus CO₂-haltigen Gasen abgeschieden werden. Diese Technik ist im Bereich der Chemieverfahrenstechnik auch im großskaligen Bereich z.B. bei der Düngemittelproduktion im Einsatz. Die Übertragung der CO₂-Abscheidung auf den Kraftwerksbereich ist jedoch mit vielen technischen Neuerungen insbesondere im Bereich Systemintegration (Energie- und Stoffstrommanagement, Einbindung in den Kraftwerksprozess) verbunden. Für die CO₂-Abscheidung und die anschließende Aufbereitung bedarf es eines zusätzlichen hohen Energieaufwands mit der Folge einer deutlichen Wirkungsgradeinbuße des Kraftwerksprozesses.

Im Rahmen des vorliegenden Berichts stehen Entwicklungen und Techniklinien im Vordergrund, die nach derzeitiger Einschätzung das Potenzial für eine großtechnische Umsetzung in Kraftwerken aufweisen. Eine ausführliche und grundsätzliche Abhandlung der unterschiedlichen Verfahrenskonzepte ist nicht Gegenstand des Berichts. Hierzu sei auf die verfügbare Literatur wie zum Beispiel [BMW_i, 2003, BMW_i, 2007, IPCC, 2005] verwiesen.

Die derzeit intensiv diskutierten Verfahrensvarianten können in folgende Prozessfamilien eingeteilt werden:

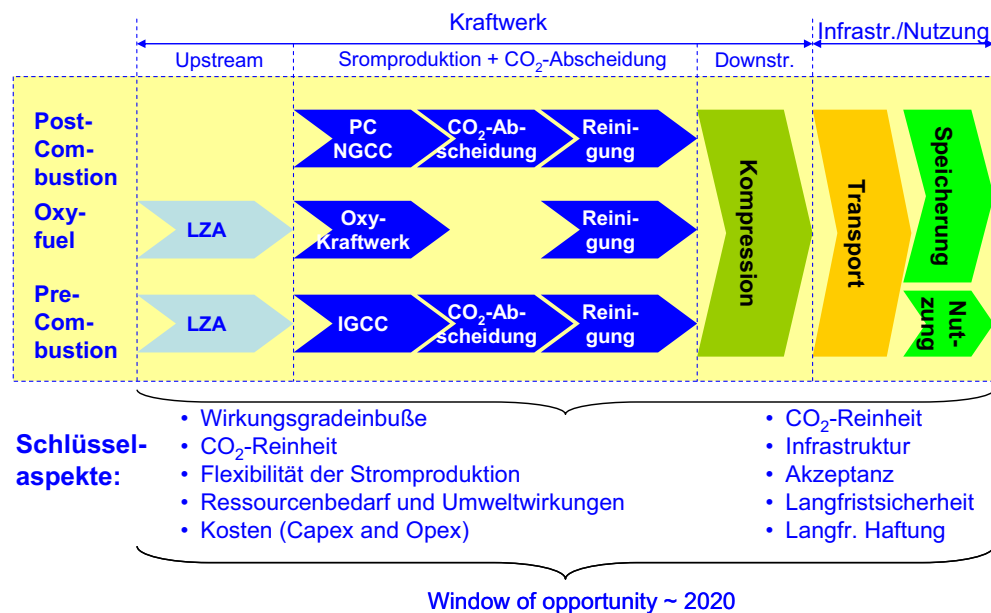
- **Post-Combustion:** CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgasstrom nach dem Verbrennungsprozess,
- **Oxyfuel:** Erhöhung der CO₂-Konzentration im Rauchgas durch eine sauerstoffgeblasene Verbrennung und
- **Pre-Combustion:** CO₂-Abscheidung aus dem reformierten Synthesegas einer Vergasungsanlage.

Die Abbildung 3 zeigt eine Übersicht der derzeit favorisierten unterschiedlichen Prozessfamilien. Allen Prozessfamilien ist gemein, dass ein zusätzlicher energetischer Aufwand für die Abscheidung, die Konditionierung und die Verdichtung/Verflüssigung des Kohlendioxids notwendig ist. Dieser additive Energieaufwand (energy penalty) schlägt sich in zum Teil deutlichen Wirkungsgradminderungen des Kraftwerks nieder.

Die Wirkungsgradeinbußen werden von Experten in einer Bandbreite von 10 bis 14 %-Punkte angegeben. Die Prozessfamilien weisen im Einzelnen Unterschiede auf. So werden derzeit für das Oxyfuel-Verfahren Wirkungsgradverluste von ca. 10 %-Punkten genannt [BMW_i, 2007]. Aktuelle Planungen der Pre-Combustion-Demonstrationsanlage von RWE gehen von ca. 14 %-Punkten Wirkungsgradverlust aus, wobei für Folgeanlagen ein Wirkungsgradverlust von 10 %-Punkten für möglich

gehalten wird [Weil, 2009]. Für Post-Combustion-Verfahren werden die Wirkungsgradverluste auf etwa 10 bis 12 %-Punkte beziffert [IPCC, 2005]. Für alle Technologien werden erhebliche Effizienzpotenziale gesehen. So ist davon auszugehen, dass gegenüber den Erstanlagen mit Demonstrationscharakter die Wirkungsgradeinbußen der nachfolgenden CCS-Anlagengeneration deutlich niedriger liegen. Mittel- bis langfristig rechnet man mit Wirkungsgradeinbußen in einer Bandbreite von 8 bis 10 %-Punkten. Darüber hinaus sind weitere Effizienzsteigerungen beispielsweise durch neue Trennprozesse denkbar. So könnte der Einsatz von Membranen konventionelle Wäschen sowie die kryogene Luftzerlegung ablösen. Alternative Verfahren zur Sauerstoffbereitstellung (z.B. Chemical Looping) werden ebenfalls als attraktive Wege gesehen. Allerdings befinden sich diese Verfahren noch im Laborstadium, und eine technische Reife für den großskaligen Einsatz ist in den nächsten zwei Dekaden nicht zu erwarten. Eine detailliertere Beschreibung dieser CCS-Techniken (CCS-Techniken der zweiten Generation) erfolgt im Kapitel VI.

Abbildung 3: Derzeit favorisierte CCS-Prozessfamilien



LZA: Luftzerlegungsanlage

Quelle: eigene Darstellung nach [ZEP, 2008]

IEF-STE 2009

Derzeit werden weltweit erhebliche Forschungsaktivitäten unternommen, um einen zukünftigen Einsatz von CCS-Technik zu ermöglichen. Auf nationaler Ebene sind die

F&E-Programme COORETEC⁸ mit dem Schwerpunkt CO₂-Abscheidung und Geotechnologien⁹ mit dem Schwerpunkt CO₂-Speicherung zu nennen. In vielen anderen Ländern gibt es vergleichbare F&E-Programme zu CCS (vgl. [IEA GHG, 2009]). Zu den großen europäischen F&E-Programmen zählen auch das englische CATs, das holländische CATO und das norwegische CLIMIT¹⁰, international darüber hinaus das australische Forschungsprogramm CO2CRC sowie die amerikanische Forschungsinitiative FutureGen. Neben den Forschungsprogrammen wurden für den wissenschaftlichen Diskussions- und Abstimmungsprozess Netzwerke mit großer Sichtbarkeit installiert. Bei den internationalen Netzwerken ist auf die Aktivitäten der Internationalen Energieagentur (IEA) im Rahmen ihrer Implementing Agreements Greenhouse Gas R&D und Clean Coal Center, das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) und auf das Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) hinzuweisen. Sie stellen internationale Plattformen dar, mit deren Hilfe die Ausrichtung und die Bündelung von Forschungsarbeiten ermöglicht und der wissenschaftliche Informationsaustausch gewährleistet werden sollen. Zusätzlich hat sich auf Initiative der Europäischen Kommission, Industrie, Wissenschaft und NGOs die European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP) gebildet, die ein EU-Programm zur Demonstration von CCS entworfen hat [ZEP, 2008]. Im April 2009 wurde das Global Carbon Capture and Storage Institute mit Sitz in Australien mit dem Ziel gegründet, die technologische Entwicklung von CCS weltweit zu forcieren und eine Plattform für einen entsprechenden Informationsaustausch zu bieten. Deutschland zählt zu den Gründungsmitgliedern des Instituts.

II.1.1 CO₂-Abscheidung nach dem Verbrennungsprozess: Post-Combustion-Verfahren

Entwicklungslinie

Wird die CO₂-Abscheidung nach dem Verbrennungsprozess inklusive der nachgeschalteten Rauchgasreinigung (Entstaubung, Entschwefelung, Entstickung) vorgenommen, spricht man von Post-Combustion-Verfahren. Die aus heutiger Sicht aussichtsreichsten Verfahren sind sogenannte chemische Absorptionsverfahren, die auch oftmals als chemische Wäschen bezeichnet werden. Als Lösungsmittel werden derzeit aminbasierte, ammoniakhaltige oder alkalihaltige Lösungen favorisiert.

Nach der Absorption wird das CO₂ durch einen Regenerationsprozess aus dem Lösungsmittel entfernt. Die Regeneration des Lösungsmittels wird durch einen Temperatur- und/ oder Druck-Wechsel angeregt. Das Lösungsmittel wird dem Kreislauf

⁸ BMWi

⁹ BMBF

¹⁰ Für eine vergleichende Programmdarstellung siehe [Kuckshinrichs, 2008].

wieder zugeführt und das abgeschiedene CO₂ für den Transport und die anschließende Speicherung aufbereitet.

Die Absorption in flüssigen Lösungsmitteln ist eine industriell erprobte, weit verbreitete CO₂-Abtrenntechnik, mit der hohe Reinheiten und Abtrenngrade erreicht werden können. Mögliche Lösungsmittel können organischer oder auch anorganischer Natur sein. Bei den anorganischen Lösungen handelt es sich um Alkalilösungen. Derzeit am weitesten entwickelt ist das aminbasierte Abscheideverfahren, das im industriellen Bereich heute schon kommerziell eingesetzt wird. Eine weitere technische Variante ist der Einsatz von Aminosäuresalzen. Aus der großtechnischen Anwendung in der Chemie haben sich die Monoethanolamine (MEA) als Lösungsmittel bewährt. In Verbindung mit den verschiedenen Kraftwerksprozessen und Rauchgaszusammensetzungen wird derzeit eine Reihe weiterer möglicher Waschflüssigkeiten untersucht. Eine weitere Option bietet der Einsatz einer ammoniakbasierten Wäsche. Auf dem Gebiet der Lösungsmittel sind Arbeiten der Industrieunternehmen Fluor, Mitsubishi Heavy Industries, Dow Chemical und BASF hervorzuheben. Im Vordergrund der Arbeiten stehen die Verbesserung der Stabilität von Lösungsmitteln sowie die Senkung der Kosten.

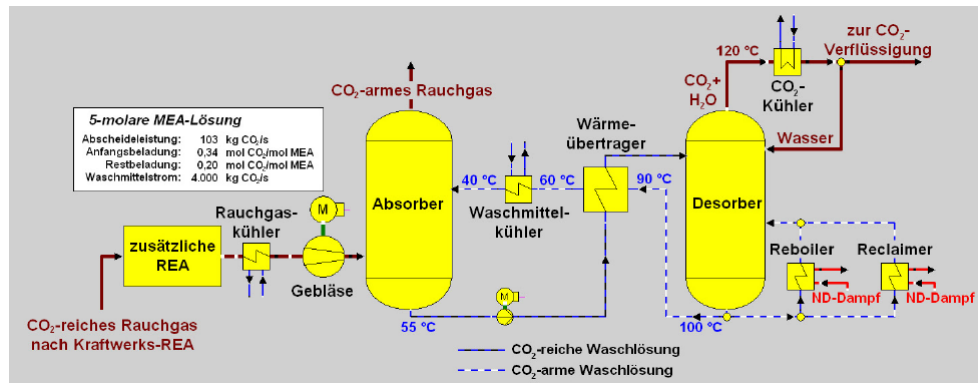
Abbildung 4 zeigt ein mögliches Verfahrensschema einer Post-Combustion-Abscheidung. Nach der Kühlung des Rauchgases erfolgt die Absorption bei einem Temperaturniveau zwischen 40 und 60°C. Die mit CO₂ beladene Flüssigkeit wird danach einem Regenerator (Stripper) zugeführt. Der Dampf für den notwendigen Temperaturwechsel für die Regeneration der Waschflüssigkeit wird dem Kraftwerksprozess bei einem Temperaturniveau von etwa 100 – 140°C in Form von Niederdruckdampf entnommen und steht daher für die Stromerzeugung nicht mehr zur Verfügung, was maßgeblich zu erheblichen Wirkungsgradeinbußen führt.

Wichtige technische Parameter für den Betrieb einer Post-Combustion-Abscheidung sind:

- Rauchgasvolumenstrom (dieser bestimmt maßgeblich die Größe und damit die Investitionskosten eines Absorbers),
- CO₂-Gehalt des Rauchgases sowie der Partialdruck des CO₂ (der Partialdruck des CO₂ liegt in einem Bereich von 3 bis 15 kPa. In diesem Bereich stellt die chemische Absorption das geeignete Verfahren dar),
- Grad der CO₂-Abscheidung (typische Abscheidegrade betragen etwa 80 bis 95 %. Höhere Abscheidegrade erfordern eine größere Dimensionierung der Abscheider und bewirken einen höheren Wirkungsgradverlust und höhere Kosten),
- Lösungsmittelvolumenstrom (bestimmt wesentlich die Dimensionierung der hinter der eigentlichen Absorption befindlichen Komponenten),

- Reinheit des abgeschiedenen CO₂.

Abbildung 4: Verfahrensschema einer CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgas (Post-Combustion)



Quelle: [Hein & Fischer, 2002, Korkmaz et al., 2008]

IEF-STE 2009

Stand der Technik

Weltweit wurden im Rahmen von kleineren Versuchsprojekten und ersten kommerziellen Anwendungen bereits einige Kraftwerke mit CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgas errichtet. Eine der weltweit größten CO₂-Wäschen in Verbindung mit einem Kraftwerksprozess (320 MW_{el}) wird in Shady Point (Oklahoma, USA) zur Gewinnung von CO₂ für die Lebensmittelindustrie betrieben. Die aminbasierte chemische Wäsche erreicht eine Abscheideleistung von 800 t pro Tag, was etwa 15 % der gesamten CO₂-Menge des Kraftwerks entspricht. Ein weiteres Beispiel für die chemische Absorption auf Basis von Aminen ist das Slepner-Projekt in Norwegen. Auf der in der Nordsee befindlichen Erdgasförderplattform wird mit Hilfe einer chemischen Wäsche pro Jahr etwa 1 Mio. t CO₂ aus dem geförderten Erdgas abgeschieden und in einen geologischen Speicher verpresst.

Folgende Absorptionswäschen sind bereits heute kommerziell verfügbar:

- Kerr-McGee/ABB Lummus Crest-Prozess: MEA-Lösung (Gewichtsanteil von MEA: 15 %),
- Fluor Daniel ECONAMINE-Prozess (Gewichtsanteil von MEA: 30 %),
- Mitsubishi Heavy Industries, KEPCO/MHI-Prozess (sterische Amine, KS-1),
- BASF (aMDEA).

Technisch-wissenschaftliche Herausforderung

Die Hauptprobleme für chemische Waschverfahren mit Monoethanolamin (MEA) und anderen Lösungsmitteln beziehen sich auf folgende Punkte, die insgesamt zu hohen Betriebs- und Kapitalkosten sowie auch zu unerwünschten Umweltwirkungen führen:

- *Zersetzung der Lösungsmittel in Anwesenheit von Sauerstoff und anderen Fremdstoffen (Staub)*

Die Anforderungen an die heute in der chemischen Industrie eingesetzten chemischen Wäschen sind wegen der einfacheren Rauchgaszusammensetzung sehr viel niedriger als für Waschlösungen, die für die Reinigung von Kraftwerksabgasen gedacht sind. Der relativ hohe Sauerstoffgehalt in Kraftwerksabgasen führt zu einem Abbau der Amine, der mit dem Zusatz von sogenannten Inhibitoren verhindert werden kann.

Reststaubgehalte können möglicherweise Verstopfungen der Füllkörper verursachen und damit maßgeblich den Betrieb der betreffenden Anlagenkomponenten beeinträchtigen.

- *Hohe Raten der Lösemitteldegradierung durch Reaktionen mit Schwefeldioxid oder Stickoxid aus dem Rauchgas*

Amine bilden durch Reaktion mit SO_x und NO_x Salze, die mit zusätzlichem Aufwand in speziellen Apparaten (Reclaimer) bei hohen Temperaturen abgeschieden werden müssen. Dies kann vermieden werden, indem der SO_2 -Gehalt des Rauchgases weiter reduziert wird. Nach [Rao & Rubin, 2002] lässt sich die Salzbildung bei etwa 10 ppm (SO_2) vermeiden. Dieser Wert liegt jedoch weit unter den gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerten (Neuanlagen: 70 ppm bzw. 200 mg/m^3). Ob dieser mit herkömmlichen Kalkwäschen einzuhalten ist, ist derzeit Gegenstand von Forschungsarbeiten (z.B. REAPlus Kraftwerk Niederaußem). Sollte dies nicht gelingen, müsste gegebenenfalls auf andere Entschwefelungsverfahren (z.B. Wellmann-Lord) zurückgegriffen werden.

- *Hoher Energiebedarf für die Regenerierung des Lösungsmittels*

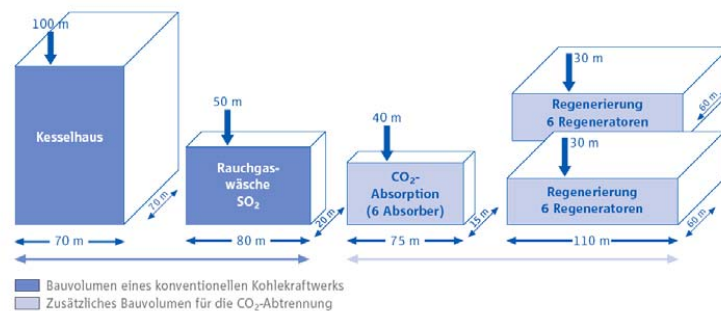
Der für die Regenerierung des Lösungsmittels erforderliche Energieeinsatz ist maßgeblich für die Wirkungsgradeinbußen des Post-Combustion-Verfahrens mit chemischen Wäschen. Die Energieverbräuche (Niederdruckdampf) der ersten Post-Combustion-Anlagen lagen bei etwa 4 GJ je abgeschiedene Tonne CO_2 ; etwa 40 bis 50 % des gesamten Niederdruckdampfes wurden für die Regeneration benötigt [Irons et al., 2007]. Es wird vermutet, dass durch die Verwendung effizienterer Waschflüssigkeiten der Energieverbrauch halbiert werden kann. Weitere Potenziale bestehen in der optimalen Schaltung und

thermodynamischen Auslegung der einzelnen Anlagenkomponenten sowie des Gesamtsystems.

- *Großer Bauflächen- und Bauraumbedarf*

Gegenüber einem Kraftwerk ohne CO₂-Abscheidung ist der zusätzliche Platzbedarf für eine Post-Combustion-Wäsche erheblich. Abbildung 5 zeigt den zusätzlichen Platzbedarf für ein 660 MW Steinkohlekraftwerk. Nach Abschätzungen der RWE Power AG ist der Platzbedarf für Absorber und Stripper sogar größer als der für das Kesselhaus incl. Rauchgaswäsche. Dies bedeutet, dass bei einem Capture Ready-Kraftwerk (siehe Kap.II.1.4) eine große Fläche für die nachträgliche Errichtung einer CCS-Anlage vorzuhalten ist.

Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung der Bauvolumen von Komponenten eines Steinkohlekraftwerks mit nachgeschalteter CO₂-Wäsche (660 MW)



Quelle: [RWE Power, 2005]

IEF-STE 2009

Lösungsansätze

Ein zentraler Punkt laufender sowie zukünftiger Forschungsaktivitäten ist die Entwicklung effizienterer Lösungsmittel. Ziel ist es, den Energieeinsatz für die Regeneration zu reduzieren, den Lösungsmiteleinsatz zu verringern sowie Kosten zu senken. Hierzu gehört auch, entsprechende Erklärungsansätze für die auftretenden Degradationsmechanismen (Oxidative und thermische Degradation, Reaktion mit sauren Gasen, Nebenreaktionen mit CO₂) zu finden.

Wesentlicher Nachteil der aminbasierten Wäsche ist der hohe Energieaufwand für die Desorption des CO₂-beladenen Lösungsmittels. Wie laufende Forschungsarbei-

ten zeigen, scheint der Einsatz von sogenannten sterisch gehinderten oder tertiären Aminen¹¹ (mit Einsatz von Aktivatoren zur Reaktionsbeschleunigung) vielversprechend, da sie weniger Energie für die Desorption sowie für Pumpen und Verdichter benötigen. Darüber hinaus lässt sich die Korrosionsgefahr verringern. Allerdings weisen sie Nachteile beim eigentlichen Absorptionsprozess auf. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von Aminosäuresalzlösungen, die sich durch eine geringe Absorptionenthalpie und einen niedrigen Dampfdruck auszeichnen. Darüber hinaus besitzen sie eine hohe Selektivität, eine geringe Degradation und einen hohen Stoffumsatz. Weiterhin lassen sich hohe Reinheiten des CO₂-Stroms erreichen [Jockenhövel et al., 2009].

Der Einsatz von Karbonaten stellt eine weitere interessante Option dar, da diese sich insbesondere durch eine hohe thermische Stabilität, die Beständigkeit gegenüber Sauerstoff sowie durch relativ niedrige Ab- und Desorptionswärmen auszeichnen. Nachteilig sind die relativ niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten, die aber durch die Zugabe von Additiven erhöht werden können. Im Mittelpunkt einiger Forschungsarbeiten steht auch das sogenannte „chilled ammonia“-Verfahren, bei dem das CO₂ mit Hilfe von Ammoniak und Wasser gebunden wird. Dieses zeichnet sich zum einen durch einen niedrigen Energieeigenbedarf für Ab- und Desorption aus. Zum anderen stellt Ammoniak ein im industriellen Maßstab kostengünstig herzustellendes Absorptionsmittel dar [Görner, 2008, Kozak et al., 2008, Schimkat, 2008].

Die Optimierung von Post-Combustion-Anlagen hinsichtlich Auslegung, Fahrweise sowie die optimale thermodynamische Integration in den eigentlichen Kraftwerksprozess stellen weitere Herausforderungen dar.

Ausgewählte F&E-Projekte, Versuchsanlagen

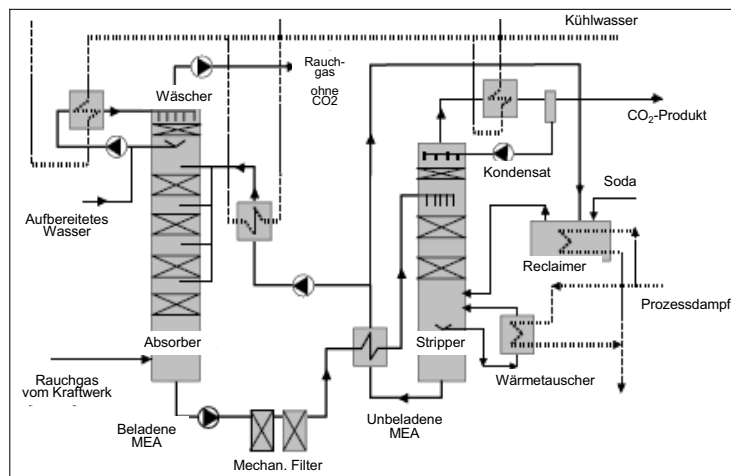
Im Rahmen des Europäischen Forschungsprojekts CASTOR (Capture and Geological Storage of CO₂) wird derzeit am Steinkohlekraftwerk in Esbjerg (Dänemark) eine Versuchsanlage auf der Basis einer Aminwäsche (MEA, 30 Gewichtsprozent) betrieben, die einen Teilstrom des Rauchgases reinigt. Die Abscheideleistung beträgt ca. 1 t CO₂/h bei einem MEA-Volumenstrom von etwa 40 m³/h. Die Anlage umfasst alle erforderlichen Komponenten inklusive Reclaimer und wird seit dem Jahr 2006 betrieben (s. Abbildung 6) [Feron, 2007].

Ziel ist es, mit der in Esbjerg befindlichen Versuchsanlage Erfahrungen zu sammeln, um vorhandene Effizienzpotenziale verfügbar machen zu können. Die Aktivitäten streben einen Wärmeverbrauch von 2 GJ/tCO₂-Abscheidung, eine Abscheiderate von 90 % sowie Abscheidkosten von 20-30 €/tCO₂ an. Nach etwa 1000 h Anlagenbetrieb (davon 500 h im Dauerbetrieb) liegen erste Erfahrungen vor, die sich im We-

¹¹ aMDEA, MDEA, KS-1

sentlichen auf das Zusammenspiel der Anlagenkomponenten sowie den Einfluss von SO_2 konzentrieren. Bei den ersten Testläufen lag der Energieverbrauch der Versuchsanlage bei etwa $4,4 \text{ GJ/tCO}_2$ und die benötigte Lösungsmittelmenge bei $2,4 \text{ kg/tCO}_2$. Im Rahmen des CASTOR-Projekts ist weiterhin geplant, verschiedene Waschflüssigkeiten und darüber hinaus kombinierte Membran-/Waschverfahren zu untersuchen. An dem im Rahmen des 6. EU Forschungsrahmenprogramms initiierten Projekt waren wissenschaftliche Einrichtungen sowie Industrieunternehmen (z.B. RWE, Siemens und BASF) beteiligt [Feron, 2007, Knudsen et al., 2006].

Abbildung 6: MEA-Versuchsanlage am Kraftwerk Esbjerg (Dänemark)



Quelle: [Feron, 2007]

IEF-STE 2009

Aktuell ist weltweit eine steigende Anzahl von Post-Combustion-Versuchsanlagen zu verzeichnen. Hierbei wird es wichtig sein, die mit diesen Versuchsanlagen gewonnenen Erfahrungen auf Demonstrationsanlagen zu übertragen. Zwar werden bereits heute schon aminbasierte CO_2 -Wäschen im industriellen Maßstab eingesetzt, ohne aber die für ein Kraftwerk notwendige Größe zu erreichen. Eine wesentliche Herausforderung stellt demzufolge neben der optimalen thermodynamischen Auslegung und Einbindung in den Kraftwerksprozess das „up scaling“ solcher Anlagen dar. Die in heutigen Versuchsanlagen behandelten Rauchgasvolumenströme sind nur sehr gering im Vergleich zum gesamten Rauchgasvolumenstrom eines Kraftwerkes und entsprechen Leistungen von unterhalb 1 MW_{el} . Nach Expertenmeinung ist davon auszugehen, dass in einem nächsten Schritt der Bau von Demonstrationsanlagen in einem Leistungsbereich von $>10 \text{ MW}_{\text{el}}$ bis $250 \text{ MW}_{\text{el}}$ erfolgen muss, bevor auf heute

übliche Kraftwerksgrößen (500 bis 1000 MW_{el}) übergegangen werden kann (siehe Kapitel VI).

II.1.2 Verbrennung in reinem Sauerstoff: Oxyfuel-Verfahren

Entwicklungslinie

Unter der Bezeichnung Oxyfuel-Verfahren wird die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen mit reinem Sauerstoff verstanden. Nach der Rauchgasreinigung und -wäsche besteht das Rauchgas im Wesentlichen aus einem Kohlendioxid- Wasserdampf-Gemisch. Gegenüber herkömmlichen Kraftwerken, bei denen der CO₂-Gehalt im Rauchgas zwischen 12 und 15 Vol.-% beträgt, liegt er bei Oxyfuel-Anlagen bei etwa 89 %. Durch Auskondensation des Wasserdampfes erhält man ein CO₂-reiches Rauchgas, das nach der Entfeuchtung, der Trocknung und der Kompression über eine Pipeline zum Speicherstandort transportiert werden kann.

Die Bereitstellung von Sauerstoff für den Verbrennungsprozess erfolgt derzeit mit kryogenen Luftzerlegungsanlagen, in denen Sauerstoff durch Kondensation bei tiefen Temperaturen (< -182°C) aus der Luft abgeschieden wird. Dieses Verfahren wird bereits großtechnisch in der Stahlindustrie und in Gas-to-Liquid-Anlagen (Kraft- und Brennstoffherstellung aus Erdgas) weltweit genutzt. Die Sauerstoffmengen der derzeit größten geplanten Anlagen liegen im Bereich von 800.000 m³/h [Beysel, 2004]. Zum Vergleich: Ein steinkohlebefeuerter Kraftwerksblock mit einer elektrischen Leistung von 500 MW und einem Wirkungsgrad von 43 % benötigt bei stöchiometrischer Verbrennung eine Sauerstoffmenge von ca. 270.000 m³/h. Eine Verbrennung mit Sauerstoffüberschuss (heutige Luftzahlen von Großanlagen liegen bei etwa 1,15) erhöht die benötigte O₂-Menge entsprechend. Selbst mit diesen Luftzahlen stellt die Größe der erforderlichen kryogenen Anlage kein Problem dar.

Wird Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt, liegt die Verbrennungstemperatur deutlich höher als bei einer konventionellen Verbrennung und erfordert aufgrund anderer wärme- und strömungsspezifischer Randbedingungen eine Modifikation des Dampferzeugers sowie Maßnahmen zur Begrenzung der Verbrennungstemperatur. Daher wird ein großer Teil des CO₂-reichen Verbrennungsgases (etwa zwei Drittel des Rauchgasvolumenstroms) in den Feuerungsraum zurückgeführt, um die Verbrennungstemperatur wegen der begrenzten Warmfestigkeit der eingesetzten Werkstoffe zu senken. Weiterhin wird nicht umgesetzter Sauerstoff erneut dem Oxidationsprozess zugeführt und der Restsauerstoffgehalt im Rauchgas gesenkt. Die Verbrennung mit reinem Sauerstoff führt zu deutlich reduzierten Rauchgasmengen und einem veränderten Strahlungswärmeübergang der Rauchgase (aufgrund veränderter CO₂- und H₂O-Konzentrationen) und macht eine Neuauslegung von Wärmetauscherflächen, Brennraumgeometrien sowie die Implementierung eines optimierten Rauchgaskanalsystems erforderlich.

Stand der Technik

Die Verbrennung mit reinem Sauerstoff in Kraftwerken wurde bisher in einzelnen Versuchsanlagen verwirklicht. Das Unternehmen Vattenfall hat im September 2008 die weltweit größte Oxyfuel-Anlage mit einer Feuerungswärmeleistung von 30 MW in Betrieb genommen. Die Versuchsanlage umfasst einen Dampferzeuger, eine Luftzerlegungsanlage, eine Rauchgasreinigung sowie Vorrichtungen für die CO₂-Aufbereitung. Aufbauend auf den Erfahrungen mit der Versuchsanlage soll ein aus zwei Kesseln bestehender Kraftwerksblock von 500 MW_{el} mit CCS-Technik am Kraftwerksstandort Jämschwalde ausgerüstet werden. Hierfür wird je ein Kessel mit Post-Combustion-Technologie nachgerüstet und einer mit Oxyfuel-Technologie neu gebaut, um beide Verfahren weiter zu erforschen. Eine Machbarkeitsstudie zu diesem Vorhaben befindet sich derzeit in Arbeit. Die Inbetriebnahme ist für das Jahr 2015 geplant (siehe Kap. VI).

Technisch-wissenschaftliche Herausforderung

Die Rückführung eines erheblichen Teils des Rauchgasstroms in die Brennkammer sowie der veränderte Luftüberschuss werfen eine Vielzahl von Problemen auf, die es zu lösen gilt. So bewirkt beispielsweise der verringerte Sauerstoffüberschuss Ausbrandprobleme und Korrosion an den Brennkammerwänden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die optimale thermodynamische Einbindung der CO₂-Aufbereitung in den eigentlichen Kraftwerksprozess, mit der eine weitere Wirkungsgradsteigerung bewirkt werden könnte. Hierunter ist beispielsweise die optimale energetische Einbindung mehrstufiger CO₂-Verdichter zu verstehen.

Weitere wichtige Herausforderungen sind nach [Sekkapan et al., 2006, Strömberg et al., 2006, Vagani et al., 2006]:

- *Luftzerlegungsverfahren*

Die Luftzerlegung erfordert einen hohen Energieaufwand, der maßgeblich die Wirkungsgradeinbußen des Oxyfuel-Kraftwerks prägt. Die Erhöhung der Effizienz ist daher eine wichtige Zielgröße. Die geforderte Reinheit des benötigten Sauerstoffs beträgt etwa 99,5 Vol.-% (Rest: N₂, Ar). Auch bei weiterer Effizienzerhöhung der Luftzerlegung ist dieser Standard einzuhalten. Eine geringere Reinheit führt zu höheren Restgasgehalten, die wiederum einen höheren Energieaufwand der nachgelagerten Komponenten (z.B. CO₂-Verflüssigung) bedeuten (siehe Einleitung). Insofern gilt es ein Optimum für den Gesamtprozess zu finden.

- *Dampferzeuger*

Generell gilt, den Sauerstoffüberschuss bei der Verbrennung gering zu halten. Heutige Kraftwerke fahren mit einem Luftüberschuss von etwa 15 % und mehr, um eine ausreichende Verbrennung zu gewährleisten und um Korrosi-

onsprobleme zu vermeiden [Nazarko et al., 2007]. Ein zu hoher Rest-Sauerstoffgehalt nach der Verbrennung wirkt sich allerdings negativ auf den Energieaufwand der nachgelagerten CCS-Komponenten aus. Ein weiteres Problem stellt das Eindringen von Falschluff¹² dar, das mitunter mehrere Prozent (2-4 %) des gesamten Rauchgasvolumens betragen kann und sich mit zunehmender Lebensdauer des Kraftwerks erhöht. Dies kann bei einer Oxy-fuel-Anlage dazu führen, dass die geforderte CO₂-Reinheit nicht mehr erreicht werden kann und ein zusätzlicher Energieaufwand notwendig wird.

- *Entstickung und Entschwefelung*

Für die Bildung von Stickoxiden ist der im Brennstoff enthaltene Stickstoff verantwortlich. Durch die niedrigeren Rauchgasvolumenströme (Luftstickstoff entfällt) liegen die Stickoxidgehalte höher als bei einem konventionellen Kraftwerk. Während herkömmliche braunkohlegefeuerte Kraftwerke die NO_x-Grenzwerte (200 mg/m³) mit Hilfe von Primärmaßnahmen (z.B. unterstöchiometrische Verbrennung) einhalten, ist ein Einsatz von Sekundärmaßnahmen (DENOX-Anlagen) in braunkohlegefeuerten Kraftwerken mit CCS-Technik u.U. notwendig.

Gegenüber heutigen Kohlekraftwerken sind die Rest-SO₂-Gehalte (Grenzwert für heutige Neuanlagen: 200 mg/m₃) noch einmal deutlich abzusenken, um der Degradation von MEA-Lösungsmitteln vorzubeugen. Ob dies mit den üblichen Kalkwaschverfahren möglich ist, ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten (vgl. Kap. VI).

Lösungsansätze

Die Herstellung von reinem Sauerstoff mit herkömmlichen kryogenen Verfahren verringert den Kraftwerkswirkungsgrad um ca. 7 %-Punkte. Die Abscheidung sowie die Aufbereitung des für den Transport vorgesehenen CO₂ kosten zusätzlich 3 %-Punkte. Neben der Optimierung des Gesamtsystems liegt das Effizienzpotenzial somit hauptsächlich bei der Sauerstoffherstellung. Aus heutiger Sicht bieten sich hierzu folgende Möglichkeiten:

- Durch die prozesstechnische Verbesserung des kryogenen Verfahrens (z.B. Drei-Säulen-Prozess) ließe sich der Energiebedarf für die Luftzerlegung um etwa 20 % senken [Leifeld, 2008].
- Sauerstoffproduktion mit anderen Verfahren:

¹² Als Falschluff wird der unerwünschte Eintrag aus Umgebungsluft bezeichnet, der aufgrund von Undichtigkeiten des Dampferzeugers erfolgt.

- Entwicklung und Einsatz von keramischen Membranen (z.B. Perovskit) zur Sauerstoffabtrennung aus der Luft
- Chemical Looping.

Ausgewählte F&E-Projekte, Versuchsanlagen

Die von Vattenfall in Bau befindliche Versuchsanlage Jämschwalde ist derzeit eines der weltweit größten Oxyfuel-Projekte. Eingebunden sind eine Vielzahl von wissenschaftlichen Einrichtungen (TU Hamburg-Harburg, TU Dresden etc.). Die F&E-Arbeiten sind im Rahmen der COORETEC-Forschungsinitiative über das Verbundprojekt ADECOS (Advanced Development of the Coal Fired Oxyfuel Process with CO₂ Separation) eingebettet.

Oxyfuel-Verfahren bilden im Rahmen des EU-Projekts ENCAP (Enhanced Capture of CO₂) einen wichtigen Forschungsschwerpunkt. Über ENCAP sind eine Vielzahl von Industrieunternehmen (z.B. ALSTOM, Siemens, Air Liquide, Vattenfall etc.) eingebunden. Darüber hinaus ist eine Vielzahl von Oxyfuel-Aktivitäten in das IEA-Netzwerk Oxyfuel Combustion Network integriert. In Europa werden derzeit weitere Oxyfuel-Versuchsanlagen in den Niederlanden (2,5 MW_{th}) sowie Großbritannien (3 MW_{th}) betrieben.

Weitere wichtige Forschungsarbeiten zu Oxyfuel werden außerhalb der EU derzeit in Kanada (CANMET-Projekt, 0,3 MW_{th}), Japan (1,2 MW_{th}) und den USA (1,5 MW_{th}) durchgeführt. Darüber hinaus läuft seit dem Jahr 2006 das australische Forschungsprojekt Callide. Die Arbeiten an der Versuchsanlage (2 MW_{th}) sind abgeschlossen. Derzeit wird der Bau einer Oxyfuel-Anlage im Kohlekraftwerk Callide (Block A) vorbereitet. Die geplante Anlage mit einer Leistung von etwa 30 MW_{el} soll 2011 in Betrieb gehen und 4 bis 5 Jahre betrieben werden. Danach ist der Bau eines Demonstrationskraftwerks mit einer Leistung von 250 MW_{el} geplant.

II.1.3 Dekarbonisierung des Brenngases: Pre-Combustion-Verfahren

Entwicklungslinie

Das Verfahren zur CO₂-Abscheidung aus dem Brenngas nutzt die Kombination aus Umwandlung des Brennstoffes in ein wasserstoffreiches Synthesegas und Abscheidung des entstandenen CO₂ aus dem Brenngas. Das dekarbonisierte Brenngas wird anschließend einem Gas- und Dampfturbinen-Prozess (GuD) zur Erzeugung elektrischer Energie zugeführt. Die CO₂-Abscheidung findet nach der Brenngaserzeugung und der Konvertierung des Kohlenmonoxids zu CO₂ und H₂ statt, so dass der nachfolgende wasserstoffbefeuerte GuD-Prozess weitgehend emissionsfrei betrieben werden kann.

Die Umwandlung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe in Synthesegas erfolgt durch partielle Oxidation in einem Vergasungsprozess. Die Nutzung von Kohle oder Öl erfordert eine Reinigung des Gases, um Aschepartikel, Alkali- und Schwefel-Verbindungen sowie weitere Verunreinigungen aus dem Synthesegas zu entfernen. Durch eine nachgeschaltete katalytische Konvertierung wird das Kohlenmonoxid mit Wasserdampf als Oxidationsmittel zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt (CO-Shift-Reaktion).

Da das nach dem CO-Shift vorliegende Brenngas auf einem erhöhten Druckniveau bei hohen H₂-Anteilen vorliegt, ist die CO₂-Abscheidung mit Hilfe von physikalischen Lösungsmitteln vorteilhaft. Diese Art der Gasseparation zeichnet sich durch moderate Wirkungsgradeinbußen und Kosten aus. Sie wird in einigen Chemiebereichen kommerziell eingesetzt und ist somit Stand der Technik [IEA, 2006].

Dem Vergasungsprozess wird eine Luftzerlegungsanlage vorgeschaltet, um den Umsatz des Vergasungsschrittes zu erhöhen, den Stickstoff der Luft aus dem Synthesegasprozess fern zu halten und die Volumenströme und somit auch die Anlagenbestandteile klein zu halten. Das so erzeugte Brenngas besteht nach der Konvertierung des CO fast ausschließlich aus den Bestandteilen Kohlendioxid und Wasserstoff (Abbildung 7).

Stand der Technik

Kraftwerke mit integrierter Kohlevergasung (IGCC) sind bereits in den achtziger Jahren geplant und zum Teil auch gebaut worden. Das IGCC-Verfahren ohne CO₂-Abscheidung wird bereits in einigen mit Kohle, Rückstandsöl und Petrolkoks betriebenen Anlagen in kommerziellem Maßstab angewandt. Seit Mitte der neunziger Jahre werden im spanischen Puertollano sowie im niederländischen Buggenum kohlegefeuerte IGCC-Kraftwerke betrieben. Als Brennstoffe werden in Puertollano Petrolkoks (Rückstand aus der Petrochemie beim Cracken und Destillieren von Erdöl) und Steinkohle eingesetzt. Allerdings wies die Anlage in Puertollano keine langen und kontinuierlichen Nutzungszeiten auf und die technische Verfügbarkeit unterschritt marktübliche Werte. Hauptursache für die technischen Ausfälle der Anlage war die Vergasungseinheit mit knapp 50 % Fehlerhäufigkeit [Casero, 2007]. Demgegenüber weist die Anlage in Buggenum ausreichende Verfügbarkeiten auf.

Großtechnisch werden zur Vergasung von Kohlen weltweit derzeit Vergasertypen nach dem Festbettverfahren eingesetzt. Der Festbettvergasungsprozess nach dem Sasol-Lurgi-Verfahren besitzt derzeit einen Marktanteil von über 75 % [Turna, 2007]. Für den Betrieb eines IGCC-Kraftwerkes sind Wirbelschicht- und Flugstromvergaser geeignet. Insbesondere Flugstromvergaser erlauben höhere Kohledurchsätze, was den Bau größerer Leistungseinheiten ermöglicht. Darüber hinaus ist die Nutzung eines breiten Kohlenartenspektrums (z.B. Braunkohle und Steinkohle) möglich. Mögli-

zur Erhöhung der Leistung und zur Begrenzung der Arbeitstemperaturen mit Stickstoff aus der Luftzerlegungsanlage oder mit Prozessdampf verdünnt. Damit wird der Bildung von Stickoxiden entgegengewirkt [Payrhuber, 2007].

Technisch-wissenschaftliche Herausforderung

Verglichen mit konventionellen Dampfkraftwerken wird IGCC-Kraftwerken ein größeres Wirkungsgradpotenzial zugeschrieben. Allerdings konnten mit einigen bestehenden IGCC-Anlagen die geforderten Verfügbarkeiten nicht erreicht werden. Darüber hinaus ist die Komplexität solcher Anlagen größer und die Investitionskosten liegen deutlich über denen konventioneller Kraftwerke. Dies führte in der Vergangenheit dazu, dass nur wenige kohlegefeuerte IGCC-Kraftwerke (weltweit sechs Anlagen) gebaut und viele geplante Anlagen nicht realisiert wurden. Wesentliche Herausforderungen sind daher die Verbesserung der Betriebskontinuität (Verfügbarkeit) sowie die Reduzierung von Kosten.

Gegenüber konventionellen Kraftwerken mit CCS-Technik könnte die höhere Produktflexibilität ein Vorteil sein. So könnte das Synthesegas auch zur Herstellung von Chemikalien oder Kraftstoffen (z.B. Methanol) genutzt werden oder der produzierte Wasserstoff in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Die Möglichkeit, neben Elektrizität und Wärme auch andere Produkte erzeugen zu können (Polygeneration), könnte auch zu einer höheren Anlagenausnutzung und -flexibilität führen.

Lösungsansätze

Der Einsatz des Brenngases in einer Gasturbine stellt große Anforderungen an die Brenngasreinigung (z.B. Entstaubung). Hierfür sind verbesserte Techniken zu entwickeln. Die Nutzung von wasserstoffreichen Brenngasen (über 50 % Wasserstoffanteil) in Gasturbinen kleinerer Leistungsgrößen erfolgt derzeit hauptsächlich in Raffinerien [Scholz & Payrhuber, 2009]. Die Nutzung von wasserstoffreichen Gasen in Gasturbinen der F-Klasse¹³ (heavy duty gas turbines) ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Die Machbarkeit der Verbrennung von wasserstoffreichen Gasen in Gasturbinen hat General Electric in einem großskaligen Demonstrator einer Brennkammer gezeigt. Verdichter-, Turbinen- und Brennerdesign müssen jedoch weiter entwickelt und optimiert werden [IEA, 2006].

Die thermodynamisch optimale Integration der CO₂-Abscheidung in den Gesamtprozess ist derzeit Gegenstand von Pilotprojekten. Jedoch gilt es, in einem ersten Schritt die prinzipielle technische Machbarkeit von IGCC-Kraftwerken mit CO₂-Abscheidung zu zeigen. Vor diesem Hintergrund ist auch das von der RWE AG geplante IGCC-Kraftwerk mit CCS-Technik zu sehen.

¹³ Klassifizierungsschema für große Gasturbinen.

Auch für das IGCC-Kraftwerk ist der Einsatz von Sauerstoff für den Vergasungsprozess erforderlich, was sich in erhöhten Kosten und höheren Eigenverbräuchen der Anlage niederschlägt. Eine energieeffizientere integrierte Bereitstellung von Sauerstoff für die Pre-Combustion-Kraftwerke kann erheblich zur Verbesserung des Wirkungsgrades und zur Minderung der Betriebskosten beitragen. Längerfristig wäre der Einsatz von membranbasierten Trennverfahren möglich (siehe Kapitel VI).

Ausgewählte F&E-Projekte und Versuchsanlagen

RWE plant derzeit den Bau einer Demonstrationsanlage mit einer Bruttoleistung von 450 MW_{el}, die ursprünglich im Jahr 2015 in Betrieb genommen werden sollte, derzeit aber aufgrund aktueller Förderentscheidungen der Europäischen Kommission zurückgestellt wurde (siehe Kap. V). Innerhalb des COORETEC-Programms beschäftigt sich eine Arbeitsgruppe mit der Entwicklung von solchen Kohlekombikraftwerken. Hier werden die nationalen F&E-Arbeiten koordiniert. Auch im Ausland finden Kohlekombikraftwerke mit CCS-Technik großes Interesse. In der konkreten Planung befindet sich seit dem Jahr 2002 ein IGCC-Kraftwerk mit CO₂-Abscheidung (275 MW_{el}) in den USA, das im Rahmen des FutureGen-Programms realisiert werden soll. Hierbei sollen auch Möglichkeiten der Polygeneration untersucht werden. Die endgültige Bauentscheidung soll im Jahr 2010 erfolgen. Als weiteres Projekt ist eine IGCC-Anlage in Killinghome (Großbritannien) geplant. Das kohlegefeuerte IGCC-Kraftwerk soll eine Leistung von 450 MW_{el} besitzen; derzeit wird eine Machbarkeitsstudie erstellt. Eine weitere IGCC-Anlage ist in China geplant, deren Leistung in einem ersten Schritt etwa 250 MW_{el} betragen soll. In einem weiteren Schritt ist der Ausbau auf 650 MW_{el} geplant. Die Anlage soll auch zur Methanolproduktion eingesetzt werden. Der Bau einer Demonstrationsanlage mit einer Leistung von 270 MW_{el} ist in Kanada geplant. Die Inbetriebnahme dieser Anlage ist für das Jahr 2015 geplant.

II.1.4 Einordnung von CO₂-Abscheideverfahren für Nachrüstung von Kraftwerken (Retrofitting)

Es wird heute davon ausgegangen, dass die CCS-Technik frühestens ab dem Jahr 2020 kommerziell zur Verfügung steht. Die bis zum Jahr 2020 gebauten Kraftwerke werden zwar höchste Wirkungsgrade aufweisen, jedoch über keine CCS-Technik verfügen. Vor diesem Hintergrund wird derzeit die Möglichkeit diskutiert, Bestandskraftwerke mit CCS-Technik nachzurüsten („Retrofitting“). Um die nachrüstungsbedingten Wirkungsgradeinbußen sowie die zusätzlichen Kosten möglichst gering zu halten, wird derzeit die Möglichkeit einer vorsorglichen CCS-Konzeption für Kraftwerke diskutiert, die in Kürze gebaut werden (capture ready-Konzept). Hierunter wird verstanden, dass für eine spätere CCS-Nachrüstung schon im Planungsprozess bestimmte Anlagenkomponenten entsprechend ausgelegt werden (vgl. hierzu [IEA, 2007]).

Generell ist die Effizienz einer nachgerüsteten Anlage erfahrungsgemäß schlechter als die einer optimal ausgelegten Neuanlage. Vor diesem Hintergrund und in Anbetracht der mit CCS ohnehin verbundenen erheblichen Wirkungsgradeinbußen ist die Entscheidung für eine CCS-Nachrüstung durch Rentabilitäts Gesichtspunkte bestimmt und eher bei relativ neuen Bestandsanlagen lohnend. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist der zusätzliche Platzbedarf, der für die Installation von CCS-Anlagen benötigt wird. So wird beispielsweise geschätzt, dass für eine MEA-Wäsche inklusive der Komponenten für die nachgeschaltete CO₂-Aufbereitung (Verflüssigung und Verdichtung) zusätzlich etwa 50 % der ursprünglichen Gesamtfläche benötigt werden [Fischedick et al., 2006]. Inwieweit eine CCS-Nachrüstung die Leistungsdynamik ändert und somit ein Abweichen von der optimalen Fahrweise eines Kraftwerks bedeutet, stellt aus der Sicht eines Kraftwerksbetreibers eine wichtige Frage dar, die derzeit noch nicht beantwortet werden kann. Die hohe Wirkungsgradeinbuße bewirkt bei einer Nachrüstung eine Verringerung des ursprünglichen Leistungsangebots. Vor diesem Hintergrund hat ein Energieversorger zu entscheiden, ob er neue Kraftwerkskapazität baut oder die ausfallende Leistung am Markt einkauft.

Von den aussichtsreichsten CCS-Kraftwerkslinien wird derzeit für eine Nachrüstung nur das Post-Combustion-Verfahren (MEA-Wäsche) als geeignet angesehen. Dies ist auch damit begründet, dass für andere Techniklinien praktisch keine Betriebserfahrungen vorliegen bzw. grundlegende technische Probleme erst noch gelöst werden müssen. Eine Eignung des Oxyfuel-Verfahrens für eine Nachrüstung ist derzeit noch nicht geklärt. Erste modellgestützte Simulationen (vgl. [Tigges, 2008]) zeigen, dass ein Kraftwerksbetrieb mit Sauerstoff und Luft möglich sein könnte. Allerdings ist unbekannt, inwieweit mögliche Effekte von Hochtemperaturkorrosion oder Aufkohlungseffekte des Kesselmaterials die Funktionsfähigkeit oder auch die Lebensdauer eines Kessels beeinträchtigen können. Ein kompletter Austausch eines Dampferzeugers, der eines der investitionsträchtigsten Bauteile darstellt, käme einem Kraftwerksneubau gleich. Da die Pre-Combustion-Variante im Vergleich zum konventionellen Dampfkraftwerk eine völlig andere Techniklinie darstellt, scheidet sie für eine Nachrüstung ohnehin aus. Die CCS-Nachrüstung von bestehenden IGCC-Anlagen wird international zwar diskutiert, spielt aber aufgrund der geringen Zahl weltweit vorhandener Anlagen derzeit keine Rolle. Im Folgenden wird daher lediglich die Nachrüstung mit Post-Combustion-Verfahren diskutiert.

Wie bereits zuvor ausgeführt, bewirken zu hohe SO₂-Restgehalte im Rauchgas eine Degradation der heute üblichen aminbasierten Lösungsmittel. Darüber hinaus ist noch unklar, welchen Reinheitsgrad das für den Transport und Speicherung vorgesehene CO₂ aufweisen muss. Die SO₂-Gehalte sind somit deutlich über das heutige Niveau hinaus abzusenken, was eine Vergrößerung der SO₂-Abscheideleistung zur Folge hat. Für eine bestehende Anlage bedeutet dies, dass die bestehende Rauchgasentschwefelungsanlage modifiziert oder mitunter auf ein neues Rauchgasent-

schwefelungsverfahren (z.B. Wellmann-Lord-Verfahren) zurückgegriffen werden muss. Eine Alternative besteht darin, dass degradierte Lösungsmittel häufiger auszu-tauschen. Da jedoch die derzeitigen Kosten für Lösungsmittel relativ hoch sind, wird diese Möglichkeit nicht in Erwägung gezogen.

Für die Desorption der mit CO₂ beladenen Aminflüssigkeit werden große Mengen von Niederdruckdampf benötigt, die nicht mehr für die Stromerzeugung zur Verfügung stehen und deren Entnahme maßgeblich für die hohen Wirkungsgradeinbußen verantwortlich ist. Thermodynamische Rechnungen [Ploumen, 2006] zeigen, dass etwa 65 % des kompletten Niederdruckdampfs eines Kohledampfkraftwerks für den Desorptionsprozess benötigt werden. Eine Nachrüstung erfordert Modifikationen des Niederdruckturbinenteils, der Vorwärmerstrecke (Wärmetauscher), des Kondensators sowie der Kühlwasserpumpen. Da der Niederdruckteil der Turbine nur noch mit einem Drittel des Dampfes beaufschlagt werden kann, können zwei Stufen einer dreistufig ausgelegten Niederdruckdampfturbine nicht mehr eingesetzt werden. Ein anderes Problem stellt der Teillastbetrieb dar. Teillastfahrweise bedeutet eine Reduktion des Dampfstromes einhergehend mit einem niedrigeren Turbineneintrittsdruck im Niederdruckteil. Für die Regeneration der beladenen Aminflüssigkeit ist nach Angaben der Firma Fluor ein Druck von etwa 3,2 bar notwendig. Dieser wird bei Teillastfahrweise mitunter unterschritten, so dass der erforderliche Dampf aus dem Mitteldruckteil der Turbine bei einem sehr viel höheren Druckniveau entnommen werden muss, was wiederum zu zusätzlichen Wirkungsgradeinbußen führt [Ploumen, 2006].

Nach [Ploumen, 2006] führt eine MEA-Nachrüstung zu einem Kühlwasserbedarf, der etwa 30 % über dem eines konventionellen Kraftwerks ohne CCS liegt. Der höhere Wasserverbrauch ist im Wesentlichen auf die Komponenten Aminwäsche, Rauchgaskühlung sowie CO₂-Kompression zurückzuführen. Insbesondere die Rauchgaskühlung vor dem Absorber bewirkt eine deutliche Zunahme der insgesamt abzuführenden Wärmelast. Welche capture ready-Maßnahmen hierfür zu treffen sind, hängt von dem Kühlwassersystem des Kraftwerks ab. So ist bei einem geschlossenen Kühlkreislauf zusätzlicher Platz für Kühltürme vorzuhalten. Bei einer Frischwasserkühlung ist sicher zu stellen, dass eine zusätzliche Entnahme von Frischwasser entsprechend den gesetzlichen Auflagen möglich ist [Irons et al., 2007].

Etwa 25 % der gesamten Wirkungsgradeinbußen lassen sich auf die für den Transport notwendige CO₂-Aufbereitung zurückführen [Ploumen, 2006]. Für die Verbesserung der Energiebilanz durch Verminderung der Wirkungsgradeinbußen besitzt die Einbindung der bei der Kompression des für den Transport vorgesehenen CO₂ entstehenden Wärme große Bedeutung. Ob und inwieweit dies bei einer Nachrüstung möglich ist, hängt von den individuellen Gegebenheiten jedes einzelnen Kraftwerks ab.

Ein Vorteil von MEA-Anlagen besteht darin, dass im Fall einer Störung der Wäsche das Kraftwerk weiter betrieben werden kann. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit,

über das Erfassen von CO₂-Teilströmen schrittweise in die CO₂-Abscheidung einzusteigen oder hierdurch jeweils im Zeitverlauf konstante Rauchgasströme einzustellen [Fischedick et al., 2006]. Weiterhin wird auf die Möglichkeit einer besseren Flexibilität von Kraftwerken mit waschflüssigkeitsbasierten CCS-Verfahren hingewiesen. Im Kontext eines liberalisierten Strommarktes mit den entsprechenden Strompreisschwankungen könnte die Regenerierung der Waschflüssigkeiten in Zeitphasen verlegt werden, in denen die Strompreise relativ gering sind, wodurch die Wirtschaftlichkeit der Anlagen beträchtlich erhöht werden könnte [Gibbins, 2004].

Eine vorsorgliche Komponentenauslegung ist jedoch mit großen Unsicherheiten verbunden, da der Entwicklungsverlauf und -erfolg heutiger CCS-Projekte sehr schwer abzuschätzen ist. Zudem besteht die wirtschaftliche Frage, Zusatzinvestitionen vorzuziehen, deren Amortisation erst in fernerer Zukunft zu erwarten wäre [Fischedick et al., 2006]. Neben dem vorzusehenden Platzbedarf und dem Kriterium der Speicherungsverfügbarkeit (s. II.3) umfasst die Konzeption die Turbinenauslegung, größere Kühlwasserpumpen (wegen größerer Wassermengen), Wärmetauscherauslegungen, die Einbindung der Kompressionswärme in den Wärmehaushalt sowie die REA-Auslegung. In Arbeiten von [Gibbins, 2004] werden Randbedingungen und Prüfkriterien formuliert, ob ein Kraftwerk für eine CCS-Nachrüstung geeignet ist. Detaillierte und belastbare Angaben über Einzelheiten der Komponentenauslegung sowie daraus resultierenden zusätzlichen Kosten liegen derzeit nicht vor. Berechnungen von [Irons et al., 2007] zeigen, dass der Wirkungsgradgewinn bei der Nachrüstung einer Capture Ready-Anlage gegenüber einem nicht vorbereiteten Kraftwerk etwa bis zu 1,5 %-Punkte betragen kann.

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie [Vagani et al., 2006] wurden die Mehrkosten einer Nachrüstung abgeschätzt. Gegenüber einem neuen optimierten, mit MEA ausgestatteten Kraftwerk liegen die zusätzlichen spezifischen Gestehungskosten einer mit MEA nachgerüsteten Anlage um über 20 % höher.

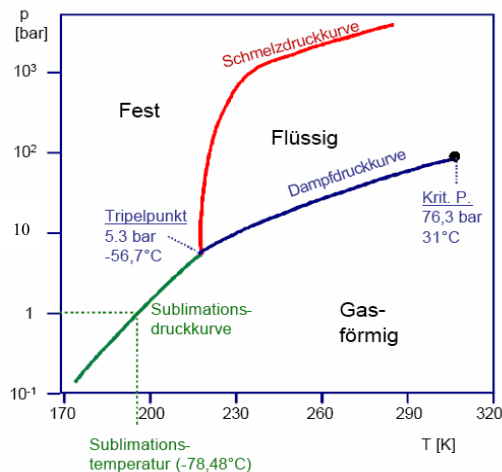
Für capture ready-Anlagen bietet der TÜV Nord eine Zertifizierung an (Climate Change Standard TN-CC006). Der Standard TN-CC 006 enthält Anforderungen insbesondere an die technologische und standortspezifische Realisierbarkeit der Nachrüstung einer Abscheide-Anlage am Anlagenstandort, die Verfügbarkeit der benötigten Fläche, die Realisierbarkeit des CO₂-Abtransportes und der CO₂-Speicherung sowie die möglichen Auswirkungen auf Anlagensicherheit und Umwelt. Nach erfolgreicher Überprüfung wird ein Zertifikat für die Gültigkeitsdauer von 2,5 Jahren vergeben, das nach Ablauf der Gültigkeitsdauer durch eine Folgeprüfung um den gleichen Zeitraum verlängert werden kann.

II.2 CO₂-Transport

Für einen Transport von CO₂ aus dem Kraftwerk kommt aus logistischen und wirtschaftlichen Gründen nur der Transport bei hohen Dichten in Frage. Abbildung 8

zeigt das Phasendiagramm mit Schmelz- und Dampfdruckkurve von reinem CO₂. Da z.B. CO₂-Pipelines in der Regel nicht aktiv gekühlt werden, ist neben dem Pipeline-Druck auch die Umgebungstemperatur für den Aggregatzustand des Kohlendioxids während des Transportes entscheidend. Oberhalb der kritischen Temperatur von 304,2 K (31,2°C) liegt das CO₂ im überkritischen Zustand vor und ähnelt in seiner Dichte und Fließverhalten einer Flüssigkeit. Im überkritischen Zustand weist CO₂ ein hohes Lösevermögen für viele wasserabweisende (hydrophobe) Stoffe auf und wird technisch als Lösungsmittel z. B. bereits in der Lebensmittelindustrie oder in der Petrochemie eingesetzt (siehe Kapitel IV). Unter Normdruck und -temperatur lösen sich ca. 0,9 l gasförmiges CO₂ in einem Liter Wasser in Form von Kohlensäure.

Abbildung 8: Phasendiagramm von reinem CO₂



Quelle: eigene Darstellung

IEF-STE 2009

Stand der Technik

Derzeit realisiert ist der Transport per Pipeline und per Schiff. Für kleine Transportmengen (bis zu einigen zehn kt CO₂ pro Jahr) und kurze Transportentfernungen ist auch der Transport in Druckkessel-LKW denkbar. Kriterien für die Auswahl geeigneter Transporttechnik sind nicht nur Kosten und Kapazitäten sondern auch geographische Gegebenheiten, Fragen der Sicherheit und Art der Speicherung.

Aktuell erfolgt der Transport großer CO₂-Mengen (z.B. für EOR) nur mit Hilfe von Pipelines. Mit Blick auf die Quellen und Senken von CO₂ und deren langfristige Verfügbarkeit bleibt anzumerken, dass der ortsgebundene Pipeline-Transport hinsichtlich Flexibilität dem Schiffs-/LKW-Transport unterlegen ist. Jedoch muss für den diskonti-

nuierlichen Schiffs-/LKW-Transport von CO₂ und die kontinuierliche Abscheidung von CO₂ aus dem Kraftwerk eine Zwischenspeicheroption vorgesehen werden, die zu einer Kostenerhöhung führt.

Derzeit existieren weltweit CO₂-Pipelinenetze von über 4.000 km Länge (vornehmlich in den USA und Kanada), die jedoch von ihren Flächendeckungen und Vernetzungen nicht vergleichbar sind mit Erdgas- oder Erdöl-Pipelinenetzen. Die existierenden CO₂-Pipelines, von denen eine Vielzahl Anfang der 80er Jahre gebaut wurden, transportieren überwiegend CO₂, das zur Erdölförderung genutzt wird. Der Pipelinebetrieb, der in einigen Fällen seit über zwei Dekaden erfolgt, hat sich technisch bewährt und ist somit Stand der Technik.

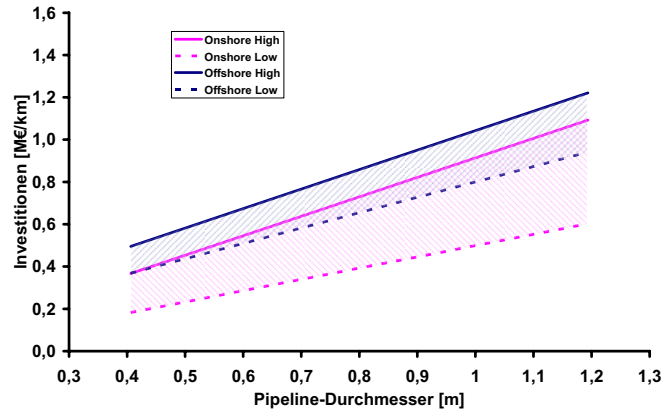
Aus den bereits gewonnenen Erkenntnissen der in Betrieb befindlichen Pipelines lassen sich die Kosten für neue Pipelines abschätzen. Auf Basis der Arbeiten von [IEA, 2008a, IEA, 2008b, Odenberger & Svensson, 2003] wurden Kosten für unterschiedliche Transportkapazitäten und Umgebungsbedingungen (On-/Offshore) abgeleitet. Eine Abschätzung der Bandbreiten der spezifischen Investitionen für Pipelines zeigt Abbildung 9.

Die in Abbildung 10 dargestellten Kosten für den CO₂-Pipelinetransport berücksichtigen den finanziellen Aufwand für Zwischenverdichtung und Wartung, nicht jedoch die Kosten für die Verflüssigung/Kompression im Kraftwerk. Unter den getroffenen Annahmen liegt der Onshore-Transport zwischen ca. 0,1 und 7 Euro pro Tonne CO₂ und 100 km bzw. Offshore zwischen ca. 0,2 und knapp 11 Euro pro Tonne und 100 km (Abbildung 10). Die Kosten werden jedoch entscheidend durch die Auslastung beeinflusst, so dass ein möglichst hoher Durchsatz nahe der Kapazitätsgrenze angestrebt werden sollte.

Fremdgase im Kohlendioxid verschieben den Dichteverlauf, so dass der energetische Aufwand für Verdichtung und Verflüssigung tendenziell ansteigt. Die verschiedenen Abscheideverfahren unterscheiden sich wesentlich bezüglich ihrer erreichbaren Reinheiten des abgeschiedenen Kohlendioxids (siehe Kapitel II.3).

Potenziale zur Kostensenkung bestehen auf der Materialseite und bei der Anwendung von neuen Verlegungstechniken insbesondere im Offshore-Bereich. Da ein signifikanter Teil der Kosten auf planerische Maßnahmen entfällt, kann durch die Wahl von optimierten Pipelinerouten z. B. entlang von bereits vorhandenen Infrastrukturtrassen ein Kostensenkungspotenzial erschlossen werden.

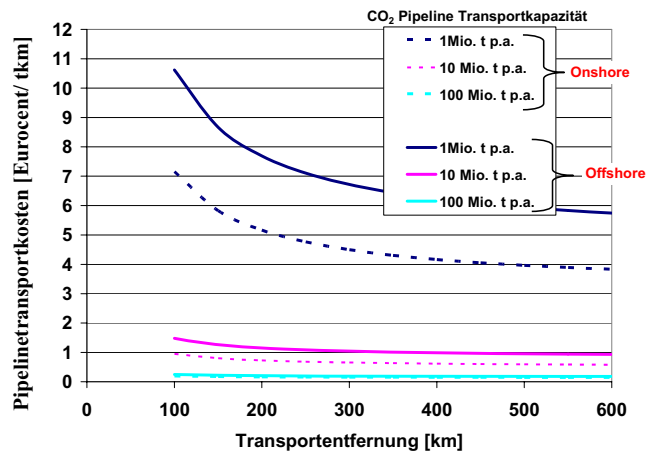
Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle die Langfristigkeit von Pipelinebauten, deren Bauzeit im Wesentlichen durch planerische und genehmigungsrechtliche Verfahren bestimmt wird. Beim Aufbau eines CO₂-Transportnetzes muss daher mit langen Vorlaufzeiten geplant werden, um zeitliche Hemmnisse für den parallelen Aufbau einer CCS-Kraftwerksgeneration zu vermeiden.

Abbildung 9: Investitionskosten für CO₂-Pipelines

Wechselkurs \$/€ = 1,25

Quelle: [IEA, 2008a, IEA, 2008b]

IEF-STE 2009

Abbildung 10: Kosten für CO₂-Transport in Abhängigkeit von Entfernung und Kapazität

Wechselkurs \$/€ = 1,25

Quelle: [IEA, 2008a, IEA, 2008b, Odenberger & Svensson, 2003], eigene Berechnungen

IEF-STE 2009

Zur Sicherheit von Pipelines wurde von [Gale & Davison, 2004] eine vergleichende Analyse für amerikanische CO₂-, Erdgas- und Flüssigkeitspipelines auf der Basis von Schadensstatistiken durchgeführt (Tabelle 1). Im Gegensatz zu Erdgaspipelines hat es keine schweren Unfälle beim CO₂-Pipelinebetrieb gegeben. Auch die monetären

Schäden der insgesamt 10 Störungen sind vergleichsweise sehr gering. Hinsichtlich eines Vergleichs mit der Situation in Deutschland ist einschränkend anzumerken, dass die amerikanischen CO₂-Pipelines weit entfernt von Städten und dicht bewohnten Gebieten liegen und dass ggf. andere Sicherheitsstandards einzuhalten sind. Dies gilt insbesondere auch für den Vergleich von Gaspipelines. Ein Vergleich mit der Schadens- und Unfallstatistik der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches (DVGW) belegt, dass die Sicherheit deutscher Gaspipelines sehr viel höher ist. Die Ursachen der US-CO₂-Pipelineschäden sind Probleme mit Überdruckventilen und Dichtungen, fehlerhafte Schweißnähte sowie Korrosionsschäden. Schadensursachen bei den Erdgaspipelines sind hauptsächlich Korrosionsschäden (32 %) sowie externe Schäden (z.B. Baggerarbeiten), die einen Anteil von 35 % ausmachen.

Tabelle 1: Schadensvorfälle an Pipelines in den USA

Pipeline	Erdgas (1986 – 2001)	Gefährliche Flüssigkeiten (1986 – 2001)	CO ₂ (1990 – 2001)
Vorfälle	1287	3035	10
Todesfälle	58	36	0
Verletzte	217	249	0
Eigentumsschäden (Mio. \$)	285	764	0,469
Vorfälle/1000 km/Jahr	0,17	0,82	0,32
Eigentumsschäden/1000 km/Jahr (\$)	37.000	205.400	15.200

Quelle: [Gale & Davison, 2004]

IEF-STE 2009

II.3 CO₂-Speicherung¹⁴

Um das abgeschiedene Kohlendioxid dauerhaft und sicher der Atmosphäre zu entziehen, müssen Speicheroptionen identifiziert werden. Derzeit werden intensiv die Optionen der geologischen Speicherung diskutiert. Die Speicherung im Wasserkörper der Ozeane ist lokal mit negativen Auswirkungen auf die Meeresflora und -fauna verbunden. Diese Form der Speicherung ist nach völkerrechtlichen Vereinbarungen (OSPAR, London Convention) verboten. Daher werden diese Option und damit verbundene mögliche globale Auswirkungen international derzeit kaum erforscht.

¹⁴ Wir danken Herr Dr. F. May, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), für die fachlichen Anregungen zum Kapitel CO₂-Speicherung.

Bei der geologischen Speicherung wird CO₂ durch gasdichte Gesteinsschichten eingeschlossen. Diskutiert werden im nationalen/europäischen Raum folgende geologische Speicheroptionen:

- tief gelegene ungenutzte Sole-führende Gesteinsschichten, sowohl an Land als auch unter dem Meeresgrund,
- nahezu entleerte Erdgas- und Erdöllagerstätten. Durch CO₂-Injektion lässt sich die Restfördermenge erschöpfter Lagerstätten steigern (EGR / EOR)¹⁵, sowie
- Kohleflöze. Bei dieser Option lässt sich die CO₂-Speicherung mit der Förderung von Flözgas verbinden (ECBM)¹⁶.

Zur dauerhaften Speicherung im Untergrund tragen Adsorptionsvorgänge an Kohle, Lösung in Formationswässern, und Kapillarkräfte in den Poren der Gesteine bei. Weiterhin kann Kohlendioxid mit Gesteinen reagieren und in Form von Karbonaten mineralisch gebunden werden.

National und international werden die größten geologischen CO₂-Speicherpotenziale den tief gelegenen, Sole-führenden, porösen Gesteinsschichten, den so genannten salinaren Aquiferen, zugeschrieben. Die Poreninhalte dieser Gesteinsschichten sind aufgrund hoher Salzgehalte für die Trinkwassergewinnung wirtschaftlich nicht nutzbar.

Die Speicherung des CO₂ erfolgt durch den strukturellen Einschluss unterhalb eines gasdichten Barrieregesteins (z. B. Tonstein oder Salz) mit konvexer Struktur oder ohne strukturellen Einschluss in weit ausgedehnten Speichern. Bei den Drücken und Temperaturen in den tiefen Aquiferen ist die Dichte des CO₂ geringer als die des umgebenden Formationswassers. Aufgrund der Auftriebskraft erfolgt der Einschluss der CO₂-Phase unter der konvexen, gasdichten Gesteinsschicht. Bei weit ausgedehnten Speichern ohne strukturellen Einschluss setzt man darauf, dass mittelfristig eine umfangreiche Lösung des Kohlendioxids im Formationswasser und langfristig dessen Mineralisierung stattfindet. Auf Grund der Druck- und Temperaturverhältnisse im Untergrund Mitteleuropas kommen für eine effiziente Speicherung lediglich Speicherstätten in mehr als ca. 800 m Tiefe infrage.

Tiefe salzwasserführende Aquifere haben bis dato kein oder nur geringes wirtschaftliches Interesse erfahren. Daher ist in jedem Fall vor der Nutzung von Aquiferspeichern eine gründliche Standortuntersuchung erforderlich. Prozesse, die nach Einspeisung des Kohlendioxids im Formationswasser und in den Gesteinsschichten stattfinden, sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten.

¹⁵ EGR: Enhanced Gas Recovery, EOR: Enhanced Oil Recovery

¹⁶ ECBM: Enhanced Coal Bed Methane

Aufgrund der komplexen Struktur der geologischen Formationen ist eine Identifikation und Verifizierung von geeigneten Speichern mit hohem Aufwand verbunden. Denn der strukturelle Einschluss von reinem CO₂ in Sole-führenden Gesteinschichten ist mit Unsicherheiten behaftet. Durch Störungen im Deckgebirge kann u. U. eine teilweise Freisetzung des eingepressten CO₂ möglich sein. Eine geologische Prüfung und Risikoabschätzung für jede Speicherstätte ist somit unabdingbar. Durch ein entsprechendes Erkundungsprogramm ist die Speichereignung nachzuweisen, so dass die Unsicherheiten bei Speichern, die sich im Betrieb befinden, vorab geklärt sind. Geophysikalisch Verfahren wie z.B. Verfahren der Seismik sind Stand der Technik in der Speichererkundung und auch ein wichtiges Werkzeug für die langfristige Überwachung von Speicherstätten.

Der bisher größte in Betrieb befindliche CO₂-Speicher in einem Aquifer befindet sich unterhalb der Nordsee. Oberhalb des Sleipner-Erdgasfeldes im Norwegischen Sektor werden pro Jahr ca. 1 Mio. t CO₂ in den etwa 1000 m tief liegenden Utsira-Sandstein injiziert. Neben der technischen Demonstration und der Wirtschaftlichkeit stehen auch Methoden zur Überwachung des eingespeisten CO₂ im Fokus der begleitenden Forschungen. Das CO₂ wird bei diesem Projekt als unerwünschter Nebenbestandteil vom geförderten Erdgas abgetrennt und in den Aquifer unter dem Meeresboden injiziert.

Die Einspeicherung von Gasen in "geschlossenen" geologischen Strukturen wie z. B. in ausgebeuteten Erdgas- oder Erdölfeldern entspricht dem Stand der Technik. Dabei kann weltweit auf eine langjährige Erfahrung bei der unterirdischen Erdgasspeicherung zurückgegriffen werden. Die Geologie des Speichers und des Deckgebirges und das Speicherverhalten von entleerten Erdgas-/öllagerstätten sind gut bekannt. Diese Daten sind eine wertvolle Grundlagen für die Untersuchung der möglichen Eignung und eventuellen Nutzung dieser Lagerstätten als CO₂-Speicher. Jedoch: In ausgeförderten Kohlenwasserstofflagerstätten existieren meist viele alte Bohrlöcher, die die Dichtigkeit des Speichers und somit auch die Speichersicherheit beeinflussen können. Bei der Nutzung der Speicher für die Speicherung von CO₂ müssen diese potentiellen Schwachstellen langfristig sicher abgedichtet werden.

Das bessere Verständnis der geochemischen Prozesse im Untergrund, die nach Einspeisung des CO₂ in die Lagerstätte stattfinden, und die Erstellung von Langzeitprognosen zur Abschätzung von Speichersicherheiten sind noch Gegenstand aktueller Forschung, zudem sind sie auf jeden Fall standortspezifisch zu untersuchen.

Weltweit wird daran gearbeitet konventionell erschöpfte Erdgas-/ Erdöllagerstätten nicht nur als CO₂-Speicher zu nutzen, sondern mithilfe der Befüllung noch zusätzliche Kohlenwasserstoffe durch die CO₂-Injektion zu fördern (EGR/EOR). Das CO₂ wird heute bereits vielfach in noch nicht gänzlich ausgebeutete Öllagerstätten eingepresst. Das überkritische CO₂ mobilisiert die verbleibenden Kohlenwasserstoffe in

der Lagerstätte und erhöht gleichzeitig den Druck in der Lagerstätte. Beide Vorgänge führen zu einer erhöhten Ölausbeute.

Kohlenwasserstofflagerstätten haben die Dichtigkeit ihrer Fallenstrukturen per se bewiesen, da sonst keine Ansammlung von Kohlenwasserstoffen über geologisch lange Zeiträume möglich gewesen wäre. Da zahlreiche Gaslagerstätten anteilig CO₂ enthalten bzw. sogar reines CO₂ führen können, wird davon ausgegangen, dass die Dichtigkeit für CO₂ damit generell für die meisten Gaslagerstätten vorausgesetzt werden kann. Technische Betriebsmittel wie Bohrlöcher, Bohrplätze, eventuell auch Pipeline-Anbindungen, etc. können unter Umständen bei der Umwandlung der Lagerstätten in CO₂-Speicher weiter genutzt werden. Da ein Teil des eingespeicherten Kohlendioxids mit dem Öl wieder an die Oberfläche zurück gefördert wird, wird dieses abgetrennt und der erneuten Injektion zugeführt.

Die Steigerung der Ausbeute von Erdgaslagerstätten durch die Injektion von CO₂ und demzufolge eine Erhöhung des Lagerstättendrucks wird derzeit nur in wenigen Pilotprojekten getestet. Dagegen ist die Anzahl von EOR-Projekten größer.

Tabelle 2 fasst verschiedene Literaturangaben zu nationalen, europäischen und globalen CO₂-Speicherpotenzialen zusammen. Die Bandbreiten der Speicherpotenziale sind sehr hoch. Die Unsicherheit der Extrapolationen auf der Grundlage begrenzt verfügbarer Untergrundinformationen erfordert je nach Datengrundlage unterschiedliche Methoden zur Abschätzung von Speicherkapazitäten. Die Speicherkapazität für CO₂ ist durch rein physikalische Eigenschaften bestimmt. Die nutzbare Speicherkapazität kann aber auch von sozioökonomischen Faktoren abhängen. All diese Effekte spiegeln sich in den Abschätzungen von Speicherpotenzialen wider. Eine konsistente Quantifizierung von Potenzialen der einzelnen Regionen ist bisher aufgrund der unterschiedlichen Datendichten in verschiedenen Regionen gelungen.

Die Speicherkapazitäten sind nur bei uneingeschränktem Zugang realisierbar, und es wird erwartet, dass die wirtschaftlichen Potenziale z. B. aufgrund von Transport oder aufwändiger Erschließung geringer ausfallen.

Die dargestellten Speicherkapazitäten machen deutlich, dass in Deutschland neben den Erdgasfeldern nur die Speicherung in tiefliegenden wasserführenden Schichten eine Option mit ausreichenden Kapazitäten für eine großtechnische Abscheidung und Speicherung von CO₂ darstellt. Legt man die heutigen CO₂-Emissionen der deutschen Kraftwerke zugrunde, reicht das Speicherpotenzial in Deutschland unter der Annahme von Anlagenlebensdauern von ca. 40 Jahren für bis zu zwei Kraftwerksgenerationen aus. Weltweit gesehen stellen auch erschöpfte Erdgas- und Erdölfelder ein erhebliches Potenzial dar. Allerdings werden weder alle Kraftwerke zeitgleich CO₂ abscheiden, noch werden alle Speicher gleichzeitig erschlossen werden. Die Nutzung des Potenzials wird sich also über einen längeren Zeitraum erstrecken.

Tabelle 2: Schätzungen regionaler CO₂-Speicherkapazitäten (Mrd. t CO₂)

Speicherstätte	Global [IEA, 2008a]	Europa [McKinsey, 2008]	Deutschland [May, 2005]
Erdöl- / Ergasfelder	600 - 1200	10 - 15	3
Tiefe saline Aquifere	1.000 - 10.000	30 - 500	12 - 28
Nicht-erschließbare Kohleflöze/ ECBM	3 - 200	k.A.	0,4 - 1,7
k.A.: keine Angaben			
Quelle: [IEA, 2008a, McKinsey, 2008, May, 2005]			IEF-STE 2009

Bisher wird nur ein sehr geringer Teil des Porenvolumens von Speichergesteinen in der Erdgaswirtschaft zum Ausgleich saisonaler Schwankungen beim Erdgasbedarf sowie zur strategischen Bevorratung eingesetzt. Auch die Gewinnung geothermischer Energie und die CO₂-Speicherung (bisher lediglich für Forschungszwecke) nehmen nur einen geringen Teil der Speichergesteine in Anspruch. Die zunehmend zu erwartende Inanspruchnahme poröser Gesteinsschichten, u. a. durch die CO₂-Speicherung als neues Element der Energiewirtschaft, könnte in Zukunft zu Nutzungskonkurrenzen führen, aber auch Synergien ermöglichen. Daher sollte rechtzeitig über die Einführung einer unterirdischen Raumordnung nachgedacht werden.

Die Tabelle 3 enthält eine weltweite Auswahl laufender CO₂-Speicherprojekte. Die jährlich eingespeicherten CO₂-Mengen schwanken in Bereichen von einigen Tausend Tonnen bis über eine Millionen Tonnen CO₂ pro Jahr (zum Vergleich: Ein 500 MW Steinkohleblock neuer Bauart emittiert ca. 2,4 Millionen Tonnen CO₂ pro Jahr).

Tabelle 3: Einordnung realisierter und geplanter Speicherprojekte

Projekt/ Speicherort	CO ₂ -Quelle	Speicherart	CO ₂ -Menge	
			Jährlich	Gesamt
In Salah (Algerien)	CO ₂ -Abtrennung aus Erdgas	Erdgaslagerstätte/ salinärer Aquifer	1.200 kt/a (seit 2004)	
Sleipner (Norwegen - offshore)	CO ₂ -Abtrennung aus Erdgas	salinärer Aquifer im marinen Bereich	1.000 kt/a (seit 1996)	
Weyburn (Canada/USA)	Kohle	Erdöllagerstätte -EOR-	1.000 kt/a seit 2000	
K12b (Niederlande)	CO ₂ -Abtrennung aus Erdgas	Erdgaslagerstätte -EGR-	100 kt/a (seit 2004)	
Otway (Australia)	Erdgas-Abtrennung	entleertes Erdgasfeld	50 kt/a (Start 2007)	
Snohvit (Norwegen - offshore)	CO ₂ -Abtrennung aus Erdgas	Erdgaslager / salinärer Aquifer	0,75 kt/a (seit 2007)	
Permian Basin (USA)	Natürliches Vorkommen, Industrie	Mehrere Erdöllagerstätten -EOR-		500.000 kt (seit 1972)
Gorgon (Australien - offshore)	CO ₂ -Abtrennung aus Erdgas	Salinärer Aquifer		129.000 kt (2008-2010)
Lacq (Frankreich)	Oxyfuel-Kraftwerk	entleertes Erdgasfeld		150 kt in zwei Jahren (2009)
Altmark (Deutschland)	Oxyfuel-Pilotanlage	EGR		100 kt geplant (ab 2010)
Ketzin (Deutschland)	Externe Anlieferung	Salinärer Aquifer		60 kt geplant (Start 2007)
Nagaoka (Japan)	industrielle Herstellung	Salinärer Aquifer		10 kt (2004-2005)
Frio Brine (USA)	Industrielle Herstellung	Salinärer Aquifer		3 kt (2005-2006)
Quinshu (China)	Industrielle Herstellung	ECBM (Pilotprojekt)		200 t

Quelle: [IEA, 2008a, IEA, 2008b]

IEF-STE 2009

II.4 Aspekte der CO₂-Reinheit für CCS-Technologien

Der nach der CO₂-Abscheidung vorliegende Rauchgasstrom enthält neben Kohlendioxid auch geringe Bestandteile anderer Substanzen, die als Verunreinigungen bezeichnet werden. Über den CO₂-Transport und die CO₂-Speicherung sowie ggf. durch die CO₂-Nutzung können Anforderungen an die CO₂-Reinheit gestellt werden;

diese sind aber derzeit noch nicht abgestimmt spezifiziert. Daher ist die Vorgabe eines Reinheitsgrades für CO₂ derzeit nicht möglich. Dies manifestiert sich nicht zuletzt in der aktuellen CCS-Richtlinie der EU, in der gefordert wird, dass das zu speichernde Gasgemisch überwiegend („overwhelmingly“) CO₂ enthalten soll. Mögliche Gefahrenaspekte werden insofern berücksichtigt, als die Konzentration der Substanzen im CO₂-Strom eine Höhe unterschreiten muss, welche die Integrität der Speicherstätte oder der Transportinfrastruktur beeinträchtigen würde und welche ein signifikantes Risiko für Umwelt und Gesundheit darstellen würde. Darüber hinaus ist die Angabe eines Reinheitsgrades nur ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium, da damit noch keinerlei Aussagen über die Zusammensetzung der Verunreinigungen getroffen wird, die letztendlich für unerwünschte Nebenwirkungen (z.B. Korrosionseffekte) verantwortlich sind. Da die eingesetzten Pipelinewerkstoffe bekannt sind und darüber hinaus langjährige Erfahrungen mit dem CO₂-Transport vorliegen, sind die technischen Anforderungen an das Material in Kombination mit den Verunreinigungen eindeutig spezifizierbar. Die Auswirkungen bei der eigentlichen CO₂-Speicherung sind noch Gegenstand der Forschung. Hier ist zu unterscheiden zwischen den möglichen Wechselwirkungen mit der geologischen Speicherumgebung sowie den Anforderungen, die aus der Speicherperipherie (z.B. Rohrmaterialien, Zement) in Kombination mit den Bedingungen der Injektionsumgebung resultieren. Hierzu laufen derzeit intensive Forschungsaktivitäten, im Rahmen derer beispielsweise Korrosionseffekte bei der Injektion unter Berücksichtigung der herrschenden Umgebungsbedingungen (z.B. Druckabhängigkeit) untersucht werden.

Generell gilt: Je stringenter die Reinheitsanforderungen, umso größer der technische Aufwand und damit auch die Kosten für CO₂-Abscheidung und die Aufbereitung. Es gilt daher, ein technisch und ökonomisch vertretbares Optimum über die gesamte Kette (Kraftwerk, CO₂-Abscheidung, -Behandlung, -Transport und -Speicherung) zu finden, das Sicherheit bei Speicherung und Transport gewährleistet.

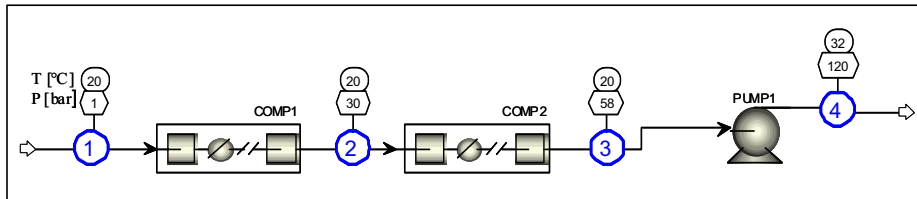
Reinheitsgrad und Abgasaufbereitung

Wie sich die Verunreinigungen auf den energetischen Aufwand der Abgasbehandlung (Kompression) auswirken, hängt von den jeweiligen Komponenten der Verunreinigungen ab. Dies wird im Nachfolgenden mit Hilfe eines vereinfachten Vergleichs von reinem Kohlendioxid und einem Kohlendioxidstrom mit Verunreinigungen gezeigt. Die angenommenen CO₂-Reinheiten wurden exemplarisch gewählt, um die prinzipiellen Auswirkungen einzelner Verunreinigungen auf die Kompressionsarbeit zu analysieren. Die gewählten Zusammensetzungen lassen jedoch keine direkten Rückschlüsse auf die derzeit diskutierten CCS-Technologielinien zu.

Es wird angenommen, dass das zu speichernde Kohlendioxid auf einen Druck von 120 bar komprimiert wird. Dies geschieht mit Hilfe eines zweistufigen Verdichters mit Zwischenkühlung, der das Kohlendioxid in mehreren Stufen auf 58 bar verdichtet.

Das vollständig kondensierte Kohlendioxid wird danach mit Pumpen auf ein Druckniveau von 120 bar angehoben (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12).

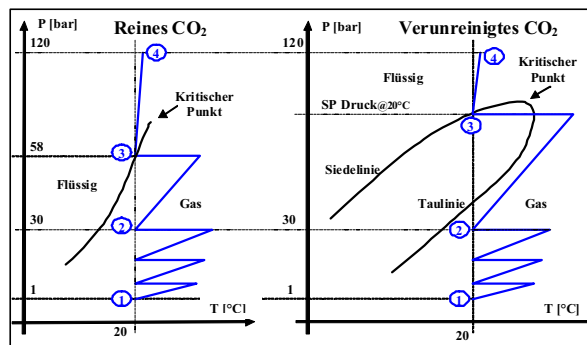
Abbildung 11: Vereinfachtes CO₂-Kompressionssystem



Quelle: eigene Darstellung

IEF-STE 2009

Abbildung 12: Kompression eines reinen und verunreinigten CO₂-Stroms



Quelle: eigene Darstellung

IEF-STE 2009

Die jeweiligen Zustandspunkte (1, 2, 3, 4) sind in beiden Abbildungen enthalten. Die erforderliche Kompressionsarbeit für die Druckerhöhung des reinen Kohlendioxids beträgt 0,089 kWh/kg. Die Dichte des komprimierten CO₂ errechnet sich zu 564 kg/m³. Im Fall des verunreinigten Kohlendioxids gestaltet sich die Berechnung komplizierter, da aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften (kritischer Druck und kritische Temperatur) der Einzelkomponenten ein höherer Kompressions- bzw. Pumpaufwand notwendig ist und bei der Kompression ein Zwei-Phasen-Gebiet zu durchlaufen ist. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist sicherzustellen, dass vor der Druckerhöhung durch die Pumpe das Gemisch vollständig kondensiert sein muss. Da die Einzelkomponenten unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zum Kohlendioxid besitzen, ist der Kompressionsaufwand von der Zusammensetzung der Verunreini-

gungen abhängig. Wie sich einzelne Elemente auswirken, wird im Nachfolgenden gezeigt.

Je nach Kraftwerkstyp (Kohlevergasung, Dampfkraftwerk) kann die Zusammensetzung der Verunreinigungen sehr unterschiedlich sein. Im Folgenden werden Verunreinigungen von 5 % und 10 % exemplarisch angenommen, um die Zusammenhänge stärker zu verdeutlichen. Aktuelle Projekte in Deutschland weisen auf geringere Verunreinigungen hin (1 - 2%). Tabelle 4 enthält die Liste möglicher Verunreinigungs-komponenten. Um die Auswirkungen der einzelnen Stoffe erkennen zu können, wird angenommen, dass die jeweilige Verunreinigung aus jeweils einem Stoff besteht.

Tabelle 4: Siededrucke sowie Molmassen von CO₂-Gemischen (90 % und 95 % Reinheit)

		Verunreinigung							
		H ₂	CH ₄	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂	SO ₂
Molmasse	kg/kmol	2	16	28	28	32	40	44	64
95 % CO₂ – 5 % Verunreinigung									
Molmasse-Gemisch	kg/kmol	41,9	42,6	43,2	43,2	43,4	43,8	44,0	45,0
Siededruck	bar	127	67	79	77	72	72	58	53
90 % CO₂ – 10 % Verunreinigung									
Molmasse-Gemisch	kg/kmol	39,8	41,2	42,4	42,4	42,8	43,6	44,0	46,0
Siededruck	bar	143	75	94	91	84	83	58	50

Quelle: [Castillo, 2009]

IEF-STE 2009

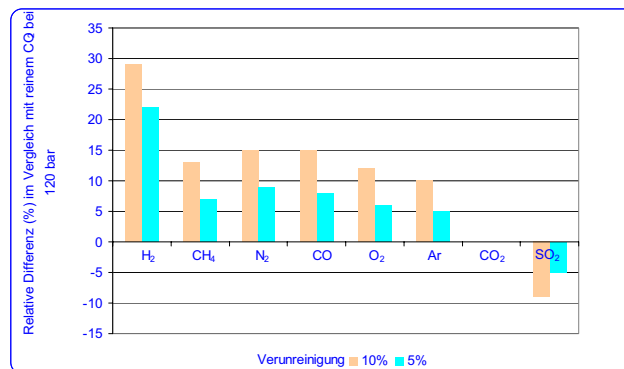
Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse dieser Analyse. Dargestellt ist der Mehrverbrauch an Kompressionsarbeit verglichen mit dem oben erläuterten Fall eines reinen Kohlendioxidstroms. Besteht die Verunreinigung z.B. vollständig aus Stickstoff, liegt die Kompressionsarbeit aufgrund des höheren Siedepunktes um 9 % (5 %-Verunreinigung) bzw. 15 % (10 %-Verunreinigung) höher (Abbildung 13).

Das Vorhandensein von Verunreinigungen hat auch Auswirkungen auf die Dichte des Gasgemisches (Abbildung 14). Eine geringere Dichte bedeutet, dass mehr Speichervolumen benötigt wird. Im Fall der N₂-Verunreinigung von 5 % bzw. 10 % kann bei einem gegebenen Speichervolumen etwa knapp 30 % bzw. über 40 % weniger

Kohlendioxid gespeichert werden als dies im Fall reinen Kohlendioxids möglich ist. Der Mehrbedarf an Speichervolumen ist entsprechend

Wie in der Abbildung 14 dargestellt bewirken alle betrachteten Verunreinigungs-komponenten eine Verringerung der Dichte und somit der Speicherkapazität. Ausnahme ist Schwefeldioxid, da es gegenüber Kohlendioxid einen niedrigeren Siedepunkt aufweist und demzufolge auch weniger Kompressionsarbeit zu leisten ist.

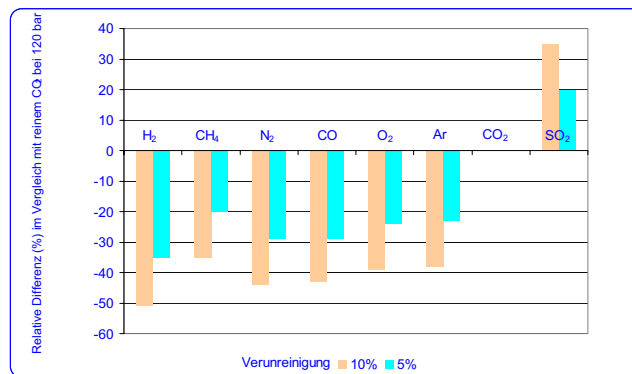
Abbildung 13: Einfluss von Verunreinigungen auf die Kompressionsarbeit



Quelle: [Castillo, 2009]

IEF-STE 2009

Abbildung 14: Einfluss von Verunreinigungen auf die Speicherdichte



Quelle: [Castillo, 2009]

IEF-STE 2009

Während zuvor die Auswirkungen der einzelnen Verunreinigungs-komponenten analysiert wurden, wird im Nachfolgenden der Einfluss von Verunreinigungsgemischen

abgeschätzt, die aus mehreren Komponenten bestehen. Die Gemische (Tabelle 5) sind exemplarisch zu sehen und dienen der Veranschaulichung des Einflusses von Verunreinigungen auf den Kompressionsaufwand. Sie sind nicht gleichzusetzen mit Gemischen, wie sich sie derzeit für einige CCS-Demonstrationsanlagen einstellen.

Tabelle 5: Angenommene Zusammensetzung von Rauchgasen (trocken) nach der Abscheidung

Gemisch	Bestandteile [Vol.-%]								Molare Masse [kg/kmol]	SP Druck [bar]
	CO ₂	Ar	N ₂	H ₂	CH ₄	CO	SO ₂	O ₂		
Reines CO ₂	100,0	-	-	-	-	-	-	-	44,0	58
Gemisch A1	89,3	5,7	0,3	-	-	-	1,6	3,1	43,7	82
Gemisch A2	92,3	0,1	2,9	4,1	0,5	0,1	-	-	41,7	100

Quelle: [Castillo, 2009]

IEF-STE 2009

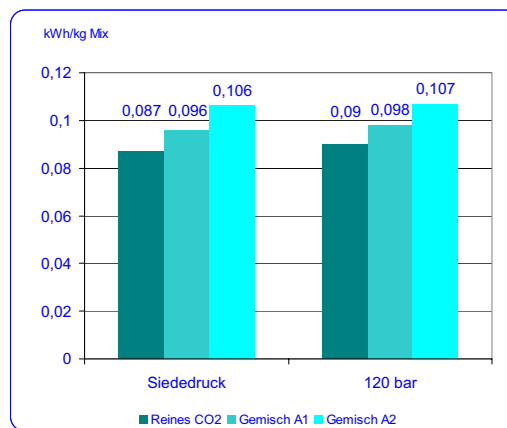
Obwohl die Reinheit des Gemisches A1 niedriger ist, ist die spezifische Kompressionsarbeit geringer als im Fall des Gemisches A2 mit einer Reinheit von etwa 92,3 Vol.-% (Abbildung 15). Dies ist maßgeblich auf die unterschiedlichen Bestandteile und deren Konzentration zurückzuführen. Darüber hinaus zeigt Abbildung 15, dass der Energiebedarf für die Kompression maßgeblich durch die Verdichterarbeit bestimmt wird.

Abbildung 16 zeigt für die beiden Gemische auch die unterschiedlichen Dichten, die beide deutlich unter der von reinem Kohlendioxid liegen und bei gleichem Volumen höhere nachgefragte Speicherkapazität bedeuten.

Mit den vorherigen Analysen, die mit Hilfe vereinfachter Annahmen durchgeführt wurden, wird der prinzipielle Einfluss von Verunreinigungen und deren Zusammensetzungen gezeigt. In der verfahrenstechnischen Praxis ist die Konzeption der Anlage sehr viel komplizierter, was an den zuvor erläuterten Grundzusammenhängen nichts ändert. Allerdings wird in der Praxis versucht, die Komponenten der Verunreinigung vor der Flüssigkeitspumpe durch kryogene Verfahren (Flash, Destillation) zu separieren, um technische Probleme zu vermeiden. Dies wiederum wirkt sich nachteilig auf den Energieverbrauch, jedoch positiv auf die Reinheit des zu speichernden Kohlendioxids aus, die dann in einer Bandbreite von 93 bis 98 % liegt. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass bei solchen kryogenen Verfahren auch ein Anteil des CO₂ entfernt wird. Dies wiederum ist von Nachteil, da es den gesamten CO₂-Abscheidegrad des Kraftwerks verschlechtert [Castillo, 2009]. Insofern gilt es, für den

Gesamtprozess ein Optimum hinsichtlich Reinheit, Abscheidegrad und Energieaufwand zu finden, das sowohl ökonomischen Kriterien genügt als auch Sicherheit gewährleistet. Wesentlich hierfür ist, welche Reinheitsanforderungen durch die Speicherung definiert und somit vorgegeben werden.

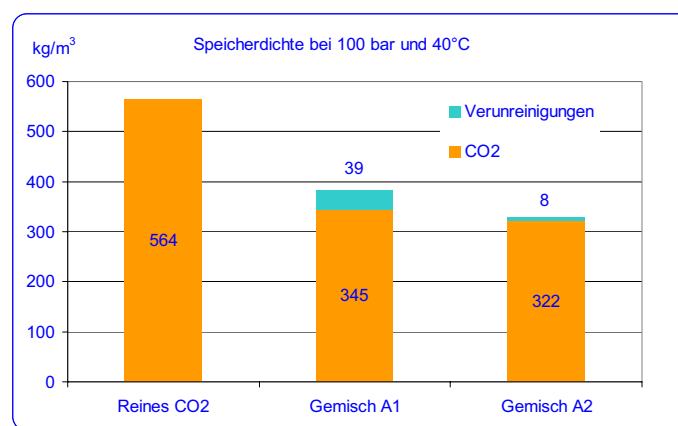
Abbildung 15: Auswirkungen von Verunreinigungen von Rauchgasen (CO₂-Gemische) auf die Kompressionsarbeit



Quelle: [Castillo, 2009]

IEF-STE 2009

Abbildung 16: Auswirkungen von Rauchgasverunreinigungen auf die Speicherdichte



Quelle: [Castillo, 2009]

IEF-STE 2009

Reinheitsgrad und CO₂-Transport

Wie bereits ausgeführt, hängt die Zusammensetzung des gereinigten Rauchgases sowohl von dem eigentlichen Kraftwerksprozess als auch vom jeweiligen CO₂-Abscheideverfahren ab. Tabelle 6 enthält die wesentlichen typischen Verunreinigungen für die jeweiligen Technologierouten unterschieden nach Energieträgern. Die Unterschiede der einzelnen Verfahren sind signifikant. Während bei Oxyfuel-Verfahren aufgrund von Luftfeinbrüchen der Anteil von Argon und Stickstoff dominiert, resultieren die Verunreinigungen (CH₄, und H₂) beim Pre-Combustion-Verfahren aus dem eigentlichen Vergasungsprozess.

Tabelle 6: Typische Verunreinigungen von Rauchgasen

Kraftwerkstyp	Komponente	Kohle (Vol.-%)	Erdgas (Vol.- %)
Post-Combustion	SO ₂	< 0,01	< 0,01
	NO _x	< 0,01	< 0,01
	N ₂ /Ar/O ₂	0,01	0,01
Pre-Combustion	H ₂ S	0,01 - 0,6	< 0,01
	H ₂	0,8 – 2,0	1
	CO	0,03 – 0,4	0,04
	CH ₄	0,01	2
Oxyfuel	SO ₂	0,5	< 0,01
	NO _x	0,01	< 0,01
	N ₂ /Ar/O ₂	3,7	4,1

Quelle: [IEA, 2004, Seevam et al., 2008]

IEF-STE 2009

Tabelle 7 enthält für eine Auswahl amerikanischer CO₂-Pipelines die Zusammensetzung der transportierten Gase. Maßgeblichen Einfluss auf die Verunreinigungsbestandteile haben die Herkunft sowie die Verwendung des Gases. Bei den anthropogenen Quellen handelt es sich um Synthesegasproduktion, was insbesondere den H₂S-Gehalt sowie den Anteil leichter Kohlenwasserstoffe erklärt. Vergleicht man die Zusammensetzungen aus Tabelle 6 und Tabelle 7, so fällt auf, dass sich die Zusammensetzung der Verunreinigungen unterscheidet. So findet sich in den Kraftwerksrauchgasen SO₂, NO_x, Ar und O₂ wieder, was einen Einfluss auf das Pipeline-design sowie die Materialauswahl haben kann.

Generell gilt, dass die Verunreinigungen je nach Zusammensetzung einen höheren Transportdruckverlust verursachen als dies bei einem Transport mit reinem CO₂ der Fall ist. Abbildung 17 verdeutlicht diese Abhängigkeit, indem für verschiedene Gaszusammensetzungen der Druckverlust über die Transportlänge dargestellt ist. Auf-

grund der verschiedenen Eigenschaften der unterschiedlichen Bestandteile fällt der Druckverlust sehr unterschiedlich aus. In der Praxis bedeutet dies, dass der Druck zu Anfang des Transports sehr viel höher liegen muss, als dies für die eigentliche CO₂-Speicherung nötig ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zusätzliche CO₂-Pumpen oder ggfs. -Verdichter entlang des Pipelineverlaufs zu integrieren.

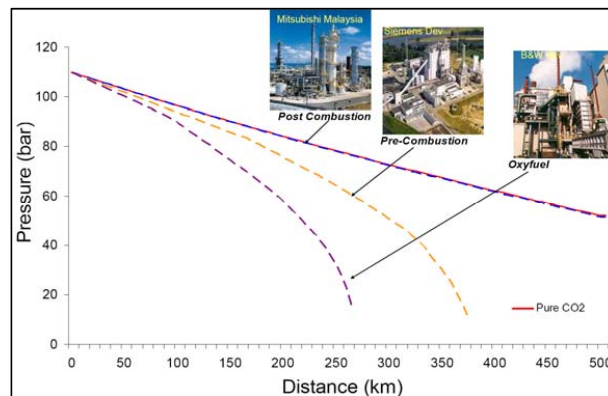
Tabelle 7: Gaszusammensetzungen existierender Pipelines

	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ S	C ₂ H _n	CO	O ₂	Quelle
Canyon Reef	95 %	5 %	<0,5 %	100 ppm	-	-	-	Anthr.
Central Basin	98,5 %	0,2 %	1,3 %	-	-	-	-	Natürl.
Sheep Mountain	96,8 %	1,7 %	0,9 %	-	0,6 %			Natürl.
Bravo Dome	99,7 %	-	0,3 %	-	-	-	-	Natürl.
Weyburn	96 %	0,7%	<300 ppm	0,9 %	2,3 %	0,1 %	<50 ppm	Anthr.

Quelle: [Seevam et al., 2008]

IEF-STE 2009

Abbildung 17: Druckverluste beim Pipelinetransport für typische CO₂-Gemische



Quelle: [Seevam et al., 2008]

IEF-STE 2009

Qualitätskriterien für den Pipelinetransport

Das US-Unternehmen Kinder Morgan, das in den USA CO₂-Pipelines baut und betreibt, hat für die zu transportierenden CO₂-Gemische Standards gesetzt und Bandbreiten für Verunreinigungen vorgegeben (siehe Tabelle 8). Die Gründe für die Fest-

legung der Kriterien sind sehr unterschiedlich. So wird eine Mindestreinheit von 95 % CO₂ gefordert, um die Löslichkeit mit Erdöl zu gewährleisten. Der Löslichkeitsdruck wird auch durch Verunreinigungen beeinflusst. So wirken sich Substanzen wie Schwefel, Stickstoff und Stickoxide negativ auf den Löslichkeitsdruck aus, während H₂S und leichte Kohlenwasserstoffe sich positiv auswirken. Dies erklärt auch den relativ hohen Grenzwert für Kohlenwasserstoffe. Weitere Ursachen für die Begrenzung der Verunreinigungsbestandteile sind material-, korrosions- oder sicherheitstechnischer Natur.

Tabelle 8: Qualitätsanforderungen für CO₂-Pipelines in den USA

Komponente	Konzentration	Minimum/Maximum	Kriterium
CO ₂	95 %	Minimum	Löslichkeitsdruck
N ₂	4 %	Maximum	Löslichkeitsdruck
C _m H _n	5 %	Maximum	Löslichkeitsdruck
H ₂ O	480 mg/m ³	Maximum	Korrosion
O ₂	10 ppm	Maximum	Korrosion
H ₂ S	10-200 ppm	Maximum	Sicherheit
Glykol	0,04 ppmv	Maximum	Betrieb
Temperatur	50°C	Maximum	Material

Quelle: [Visser et al., 2007]

IEF-STE 2009

Diese Standards sind nur mit Einschränkungen auf den Transport von CO₂-Gemischen zu übertragen, die aus Kraftwerksprozessen stammen. Im Rahmen des EU-Projekts „DYNAMIS“¹⁷ wurde versucht, Standards für CO₂-Pipelines zu definieren, die mit Kraftwerks-CO₂-Gemischen (aus Pre-Combustion- oder Post-Combustion-Anlagen) betrieben werden. Hierbei wurden technische, sicherheitsspezifische und gesundheitsrelevante Kriterien in den Blick genommen. Tabelle 9 enthält die vorgeschlagenen Richtwerte für den Pipelinebetrieb.

Die Gründe für die Begrenzung der einzelnen Substanzen finden sich ebenfalls in Tabelle 9. So wirkt sich ein zu hoher Wassergehalt im CO₂-Gemisch nachteilig auf den Pipelinetransport aus, da hierdurch Korrosion und die Bildung von Hydraten ermöglicht werden. Bei der Ansammlung von festen Hydraten besteht die Gefahr von Verstopfungen und Beschädigungen der Pipelineperipherie (z.B. Ventile etc.). Korro-

¹⁷ www.dynamis-hypogen.com

sionsgefahr besteht zum einen durch die Bildung von Kohlensäure und in Verbindung mit anderen Bestandteilen (z.B. SO₂, H₂S). Besonders nachteilig ist die Bildung von (freiem) Wasser, da hierdurch die Korrosionsgefahr extrem steigt. Ein zu hoher Wasserstoffanteil ist generell unerwünscht, da er die Energieeffizienz des Gesamtprozesses reduziert. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass die Eigenschaften des Pipelinematerials (Kohlenstoffstähle) z.B. durch Versprödung negativ beeinflusst werden. Ebenso unerwünscht ist Sauerstoff als Verunreinigungs-komponente, da es in Verbindung mit Wasser oxidierende Reaktionen beschleunigen kann, die zu Korrosionsschäden führen können. Darüber hinaus ist anzumerken, dass je nach Druck, Temperatur und Verunreinigungsbestandteil die zuvor beschriebenen Effekte in unterschiedlichem Ausmaß auftreten können [Doctor, 2000, Gale & Davison, 2004, Visser et al., 2007].

Tabelle 9: Empfohlene Qualität für CO₂-Ströme für den Pipelinetransport

Component	Concentration	Limitation
H ₂ O	500 ppm	Technical: below solubility limit of H ₂ O in CO ₂ . No significant cross effect of H ₂ O and H ₂ S, cross effect of H ₂ O and CH ₄ is significant but within limits for water solubility
H ₂ S	200 ppm	Health and safety considerations
CO	2000 ppm	Health and safety considerations
O ₂	Aquifer < 4 Vol.-%, EOR 100-1000 ppm	Technical: range for EOR, because lack of practical experiments on effects of O ₂ underground
CH ₄	Aquifer < 4 Vol.-%, EOR < 2 vol%	As proposed in ENCAP project
N ₂	< 4 Vol.-% (all condensable gases)	As proposed in ENCAP project
Ar	< 4 Vol.-% (all condensable gases)	As proposed in ENCAP project
H ₂	< 4 Vol.-% (all condensable gases)	Further reduction of H ₂ is recommended because of its energy content
SO _x	100 ppm	Health and safety considerations
NO _x	100 ppm	Health and safety considerations
CO ₂	> 95,5 %	Balanced with other compounds in CO ₂

Quelle: [Visser et al., 2007, Visser et al., 2008]

IEF-STE 2009

III Einordnung von CCS als Klimaschutzoption

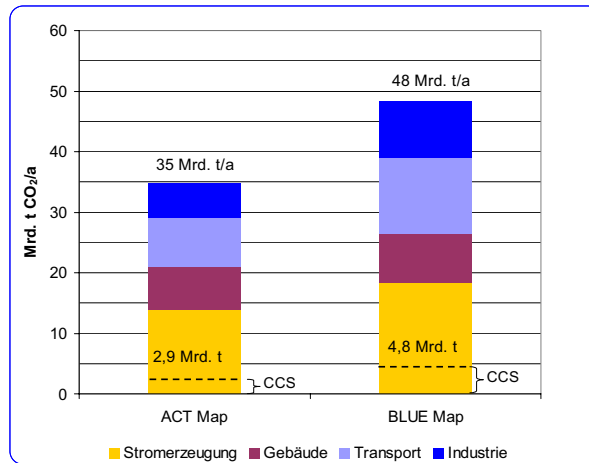
Stringente Klimagas-minderungsziele erfordern ein weites Spektrum von Klimagas-minderungsmaßnahmen, das alle Energiesektoren als auch Industrie, Gewerbe, Verkehr sowie Haushalte umfasst. Über 40 % der weltweiten CO₂-Emissionen werden durch die Stromerzeugung in fossil befeuerten Kraftwerken verursacht. Ihr kommt daher im Kontext von Klimagas-minderung eine besondere Bedeutung zu. Maßnahmen im Bereich fossil befeuerter Kraftwerke umfassen die Substitution kohlenstoffreicher durch kohlenstoffarme Energieträger, die Steigerung von Wirkungsgraden sowie die CO₂-Abscheidung mit anschließender Speicherung, welche einhergehen mit einer Erneuerung des Kraftwerksparks.

Wie aktuelle Energieszenarien der Internationalen Energieagentur (IEA) zeigen, kommt CCS-Technologien im Rahmen weltweiter Klimagas-minderungsstrategien eine besondere Bedeutung zu.¹⁸ Die IEA projiziert einen Anstieg der CO₂-Emissionen im Business as usual-Szenario von heute gut 29 Mrd. t CO₂/a auf etwa 62 Mrd. t CO₂/a bis zum Jahr 2050 [IEA, 2008b]. Dies ginge einher mit einem Anstieg der CO₂-Konzentration der Atmosphäre auf ca. 550 ppm und einem mittleren Temperaturanstieg von 3 bis 4°C. Die IEA stellt zwei Minderungsszenarien zur Diskussion, deren Zeithorizont ebenfalls bis zum Jahr 2050 reichen. In dem ersten Szenario (ACT Map-Szenario) wird eine deutliche CO₂-Reduzierung erreicht, so dass bis zum Jahr 2050 im Vergleich zum Business as usual-Szenario etwa 35 Mrd. t CO₂/a weniger emittiert werden. Hierdurch würde in 2050 in etwa die heutige Menge an CO₂-Emissionen gehalten werden, was einer CO₂-Konzentration von etwa 485 ppm entspräche (Abbildung 18).

Noch weiter geht das zweite IEA-Reduktionsszenario (BLUE Map-Szenario) mit einer um 48 Mrd. t CO₂/a niedrigeren CO₂-Emission in 2050. Dies entspräche einer Minderung gegenüber dem Business as usual-Szenario von etwa 77 % und ginge einher mit einer CO₂-Konzentration von etwa 445 ppm im Jahr 2050.

Abbildung 18 verdeutlicht die Reduktionsbeiträge der einzelnen Sektoren in den beiden Szenarien. In beiden Fällen leistet die Stromerzeugung den höchsten Beitrag. CCS stellt bei der Stromerzeugung in beiden Szenarien die Einzelmaßnahme dar mit den größten Minderungsbeiträgen. Der CCS-Anteil an der gesamten CO₂-Reduktion der Stromerzeugung beträgt im ACT Map-Szenario ca. 21 % und im BLUE Map-Szenario ca. 26 %. Die Ergebnisse verdeutlichen die Bedeutung der CCS-Technologie im globalen Kontext und zeigen, dass mit zunehmenden Reduktionsbemühungen CCS an Attraktivität gewinnt.

¹⁸ Für eine Übersicht globaler Energie- und CO₂-Szenarien siehe [Wagner et al., 2009].

Abbildung 18: Globale CO₂-Reduktion in den Szenarien der IEA für 2050

Quelle: eigene Darstellung nach [IEA, 2008b]

IEF-STE 2009

III.1 Energiewirtschaftliche Relevanz

Die CO₂-Minderungsziele der Bundesregierung liegen bei 40 % für 2020 und 80 % für 2050. Aktuelle Szenarien zur Reduktion von Klimagasen in Deutschland zeigen, dass CCS-Technologien auch im Rahmen nationaler Klimagas-minderungsstrategien bei Vorgabe stringenter Minderungsziele eine bedeutende Rolle spielen können. Analysen zeigen, dass bei CO₂-Minderungszielen ab 35 % (für das Jahr 2030) der Einsatz von Kraftwerken mit CCS eine aus volkswirtschaftlicher Sicht attraktive Minderungsmaßnahme darstellen kann. Sensitivitätsrechnungen hinsichtlich Investitionskosten, Energieträgerpreise etc. verdeutlichen, dass es sich auch um eine robuste Minderungsmaßnahme handelt [Linszen et al., 2006].

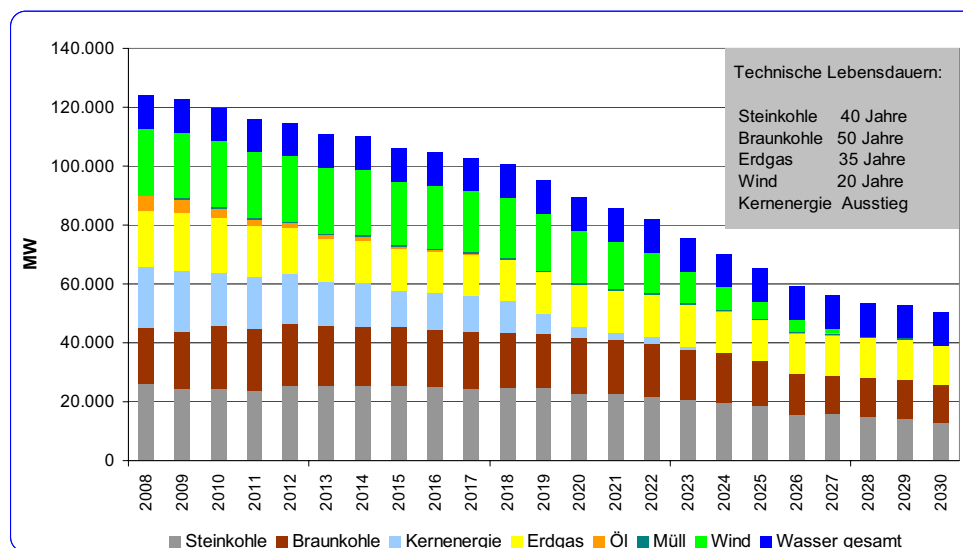
Neben der CO₂-Reduktion gibt es weitere ambitionierte Ziele in der deutschen Energie- und Klimapolitik. Dazu zählen die Erhöhung der Energieeffizienz und der Ausbau der Erneuerbaren Energien. Diese Ziele bzw. deren Erreichung sind für die Projektionen von Kapazitäten fossiler Kraftwerke zu berücksichtigen.

Abbildung 19 zeigt die Kapazitätsentwicklung des heutigen Kraftwerksbestandes bis zum Jahr 2030 unter der Annahme von typischen technischen Lebensdauern und ohne weiteren Neubau. Demnach sind im Jahr 2030 noch 50 % der heute installierten steinkohlegefeuerten Kraftwerke und gut 60 % der heutigen Braunkohlenkraftwerksleistung in Betrieb. Der Neubaubedarf würde demzufolge im Falle gleich bleibenden Strombedarfs c.p. im Wesentlichen durch den Ersatz veralteter Anlagen bestimmt. Darüber hinaus könnten eine Zunahme der Stromnachfrage sowie ein Sub-

stitutionsbedarf bedingt z.B. durch einen Kernenergieausstieg¹⁹ einen deutlich höheren Neubaubedarf zur Folge haben. Die genannten Kernelemente der deutschen Energie- und Klimapolitik -Erhöhung der Energieeffizienz und Ausbau der Erneuerbaren Energien- oder ein Rückgang der Nachfrage würden im Erfolgsfall gegenläufig wirken und einen stromnachfrage-bedingten Zubau von Kraftwerken ggf. unnötig machen.

Derzeit gehen Bestrebungen dahin, CCS-Technologien etwa ab dem Jahr 2020 kommerziell zur Verfügung stellen zu können. Allerdings ist in Deutschland derzeit eine Reihe von Kraftwerken in Planung bzw. im Bau, was die Notwendigkeit einer möglichen Nachrüstung von Anlagen, die vor 2020 gebaut werden, unterstreicht. Die derzeitigen Vorstellungen laufen daraus hinaus, jetzt neu zu bauende Anlagen mit CCS-Technologie nachzurüsten. Die europäische CCS-Richtlinie unterstellt bei der künftigen Nutzung von CCS-Technologien ein mögliches Szenario mit der CCS-Nachrüstung von Kraftwerken mit mehr als 300 MW elektrischer Leistung für Anlagen, deren Bau ab 2009 begonnen worden ist.

Abbildung 19: Kapazitätsentwicklung des Kraftwerksbestandes ohne weiteren Neubau



Quelle: [Markewitz et al., 2009]

IEF-STE 2009

¹⁹ Zum Zeitpunkt der Erstellung der Studie galten die Kernenergieausstiegsbeschlüsse, für die aber im Rahmen der Koalitionsvereinbarungen der neuen Regierung im Herbst 2009 Änderungen in Aussicht gestellt wurden.

Der weitere Neubau bzw. Zubau von CCS-Kraftwerken hängt von den energiewirtschaftlichen und -politischen Rahmenbedingungen ab, die die Investitionsentscheidungen der Energieversorgungsunternehmen maßgeblich beeinflussen. Als Rahmenbedingungen sind z.B. die weitere Ausgestaltung des Emissionshandels sowie weiterer Gesetze (z.B. EEG, KWKG), die zukünftige Entwicklung der Primärenergie-trägerpreise etc. zu nennen. Darüber hinaus spielt die gesellschaftliche Akzeptanz von Technologien eine wesentliche Rolle. Eine Prognose dieser Rahmenbedingungen gestaltet sich schwierig, was nicht zuletzt auch für die Rolle kohlegefeuerter Kraftwerke und damit auch für den Einsatz von CCS-Technologien gilt.

In welchem Ausmaß ein Substitutionsbedarf von Kernkraftwerken besteht, hängt darüber hinaus maßgeblich von der Änderung des Kernenergieausstiegsbeschlusses ab. Derzeit wird die Ausgestaltung der Laufzeitverlängerung für Kernkraftwerke in Deutschland diskutiert. Wesentliche Aspekte sind die Dauer der Verlängerung (Laufzeit in Jahren bzw. umgerechnet in MWh) und die Allokation der ermöglichten zusätzlichen Wertschöpfung. Die Sichtweisen der beteiligten Akteure hierzu sind noch heterogen.

Die in den letzten Jahren veröffentlichten Energieszenarien (Energiegipfelszenarien, BDEW Szenarien, BMU-Leitszenario) spiegeln ein sehr heterogenes Bild wider, was letztlich auf die genannten Unsicherheiten zurückzuführen ist. So wird im BMU-Leitszenario eine sukzessive Substitution der Stromerzeugung von Kohle- und Kernkraftwerken durch die vermehrte Stromproduktion von Erneuerbaren unterstellt. Folgt man dieser Projektion, ist der Einsatz von CCS-Technik ohne große Bedeutung, da die Stromerzeugung zum Ende des Betrachtungszeitraums fast ausschließlich auf der Basis von Erneuerbaren Energien erfolgt. Im Gegensatz hierzu wird in einigen Szenarien des BDEW von einer deutlichen Zunahme der Kohleverstromung ausgegangen, was den Bau von neuen Kraftwerken mit CCS-Technologien sowie adäquate Nachrüstungs- und auch Brennstoffbeschaffungsstrategien erfordern würde. Auch die Energieszenarien, die im Rahmen der Energiegipfelgespräche im Auftrag der Bundesregierung erstellt wurden, komplettieren das eher heterogene Bild unterschiedlichster Energiezukünfte. Allgemein gültige und akzeptierte szenario-basierte Projektionen von CCS-Technologien für die Energieversorgung lassen sich somit nicht ableiten.

Bei einem möglichen Einsatz von CCS-Technologien sind die Wirkungsgradeinbußen gegenüber konventionellen Kraftwerken auch hinsichtlich des Brennstoffbedarfs von Bedeutung. Dies gilt auch unter Berücksichtigung der Entwicklungsmöglichkeiten der Wirkungsgrade von Kraftwerken mit CCS und der daraus resultierenden Verringerung der Wirkungsgradeinbußen. Entscheidend für den Brennstoffmehrbedarf einer Anlage ist das Verhältnis der Wirkungsgrade ohne und mit CCS. Der Wirkungsgrad einer Anlage mit CCS ist immer kleiner als derjenige ohne CCS. Die für die Kompensation benötigte zusätzliche Leistung ergibt sich aus dem Verhältnis der Wir-

kungsgrade ohne (η_{alt}) und mit CCS (η_{neu}): Die zusätzlich benötigte Leistung beträgt $[(\eta_{\text{alt}} / \eta_{\text{neu}}) - 1] \cdot 100$ (in %). Im Fall eines beispielhaften Steinkohlekraftwerks mit einem Wirkungsgrad $\eta_{\text{alt}} = 46\%$ und einer Post-Combustion-Anlage mit Wirkungsgrad-einbußen von 12%-Punkten ergibt sich hieraus ein Brennstoffmehrbedarf von ca. 35%. Gelingt es, die Wirkungsgradeinbuße auf 8%-Punkte zu reduzieren, verringert sich der Brennstoffmehrbedarf auf ca. 21%.

Dies verdeutlicht, dass im Fall einer umfassenden CCS-Strategie neben Kraftwerks-, Pipeline- und Speicherbau auch adäquate Brennstoffbeschaffungskonzepte zu entwickeln sind. Gleichzeitig sei darauf hingewiesen, dass einem Ausbau inländischer Brennstoffbereitstellung Grenzen gesetzt sein könnten, die nicht-technisch bedingt sind. Die Frage der Akzeptanz kann auch hierfür von entscheidender Bedeutung sein.

Wirtschaftlichkeit von CCS: Stromgestehungs- und CO₂-Vermeidungskosten

Für eine Projektion der Wirtschaftlichkeit von CCS-Technologien sind mit Blick auf die Stromerzeugung die Stromgestehungskosten und hinsichtlich der Reduktion der CO₂-Emissionen die CO₂-Vermeidungskosten relevant. Die Stromgestehungskosten mit CCS geben die Kosten der Stromerzeugung entlang der Prozesskette Kraftwerk mit CO₂-Abscheidung, Transport und Speicherung von CO₂ an und erlauben somit einen Vergleich mit anderen Stromerzeugungstechnologien. Die Bezugsgröße ist dabei eine Einheit Elektrizität, die ins Netz abgegeben wird, z.B. eine MWh. Dagegen geben die CO₂-Vermeidungskosten an, welche Kosten für die Mengen CO₂ anfallen, die nicht in die Atmosphäre abgegeben und damit ‚vermieden‘ werden. Die Bezugsgröße ist dabei eine Einheit CO₂, z.B. eine Tonne CO₂. Die Vermeidungskosten ergeben sich aus dem Vergleich der Referenztechnik ohne CCS mit den entsprechenden Techniken mit CCS und gelten streng genommen nur im Vergleich der jeweiligen Techniklinien. Die CO₂-Vermeidungskosten sind zu unterscheiden von den CO₂-Abscheidungskosten. Sie sind aufgrund der Wirkungsgradeinbuße und der notwendigen Kompensation durch eine höhere Leistung und einen höheren Brennstoffeinsatz immer höher als die CO₂-Abscheidungskosten.

Die Kosten für die Stromerzeugung bzw. für die CO₂-Vermeidung ergeben sich durch eine Reihe von Faktoren, die im Wesentlichen durch die Technologie bestimmt ist (Investitions-, Betriebs- und Unterhaltungskosten für Abscheidung, Transport und Speicherung von CO₂, Wirkungsgrade, ...), durch Energieträgerpreise und durch weitere Faktoren, die sich auch aufgrund umwelt- und klimapolitischer Rahmensetzungen ergeben können (Preis für CO₂-Zertifikate) sowie durch die Zeitpräferenz (Zins). Die technischen Faktoren bergen erhebliche Kostenunsicherheiten, da im Wesentlichen noch keine Marktdaten zu Investitionskosten verfügbar sind und auch keine gesicherten Betriebs- und Wartungskosten. Daher muss vorausschauend mit Schätz- und Erfahrungswerten operiert werden. Weitere Unsicherheiten ergeben sich für

Energieträger- und Zertifikatspreise. Angesichts der langen Laufzeiten von Kraftwerken und der damit einhergehenden langfristigen Kapitalbindung sind diese Preisentwicklungen von besonderer Bedeutung für Investitionsentscheidungen.

Die Zertifikatkosten resultieren aus den verbleibenden CO₂-Emissionen (ohne oder mit CCS), für die ein Zertifikat zur Verfügung gestellt werden muss, und dem Zertifikatspreis, der sich als Marktpreis des Zertifikatehandels ergibt. Unabhängig vom Mechanismus der Erstallokation von Zertifikaten (Grandfathering versus Versteigerung) ist die Berücksichtigung von Zertifikatskosten für das Stromangebot sinnvoll und notwendig, um die wirtschaftliche Situation vollständig darzustellen. Im Falle des Nichtbesitzes von Zertifikaten müssen diese ja tatsächlich zugekauft werden. Für den Fall, dass man im Besitz von Zertifikaten ist, fallen Opportunitätskosten an, da die selbst benötigten Zertifikate ja nicht für den Verkauf zur Verfügung stehen.²⁰

Da sich die CCS-Technologien für die stromwirtschaftliche Nutzung noch in der Entwicklung befinden und noch nicht Marktreife erlangt haben, muss zwischen den Kosten von Demonstrationskraftwerken und von kommerziellen Kraftwerken unterschieden werden. Mit dem Bau von Demonstrationskraftwerken wird es auch zu Prozessoptimierungen mit Kostensenkungen kommen und darüber hinaus werden Lernkurveneffekte zu weiteren Kostenveränderungen beitragen.

Kosten eines Demonstrationskraftwerks am Beispiel des geplanten IGCC-Kraftwerks mit CCS der RWE in Hürth

Die RWE Power AG plant seit dem Jahr 2006 den Bau eines IGCC-Kraftwerks mit CCS am Standort Hürth. Die Anlage zielt auf den Nachweis technischer Machbarkeit ab und die Planung wurde dementsprechend auf eine sichere Fahrweise ausgerichtet. Sie ist demzufolge als Demonstrationsanlage zu verstehen, mit der entsprechende Erfahrungen gewonnen werden sollen. Die Anlage erreicht nach derzeitigen Planungen einen Nettowirkungsgrad von 34 % (s. Kap. V.1).

Für das Gesamtprojekt werden derzeit Investitionskosten in Höhe von ca. 2,1 Mrd. € veranschlagt bei einer Schätzungenauigkeit von ± 25 % (Power Island: 480 Mio. €, Gas Island: 1.130 Mio. €, Pipeline: 430 Mio. €, Speicher: 80 Mio. €) [Renzenbrink et al., 2008].

Als Stromerzeugungskosten für die Demonstrationsanlage werden von [Renzenbrink et al., 2008] 125 €/MWh angegeben. Diese sind in starkem Maße durch die hohen Investitionskosten des Demonstrationsvorhabens bedingt (s. Abbildung 20).²¹ Zu-

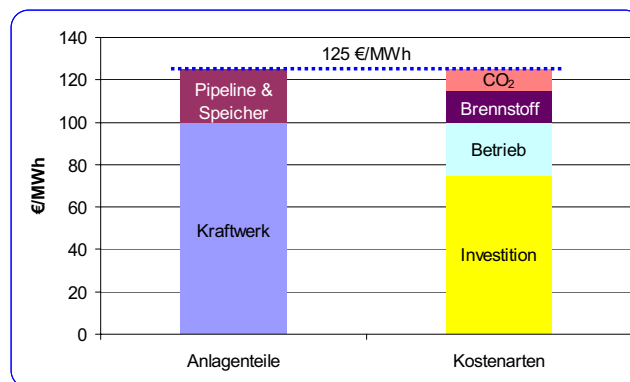
²⁰ Der Allokationsmechanismus wirkt sich aber sehr wohl auf die Gewinnsituation bzw. die Liquidität aus.

²¹ Hierfür sind laut [Renzenbrink et al., 2008] in Anlehnung an [McKinsey, 2008] Zertifikatspreise von bis zu 45 €/t CO₂ in Rechnung gestellt.

sätzlich zu Betriebs- und Brennstoffkosten ergeben sich CO₂-Kosten, die nur etwas niedriger sind als die Brennstoffkosten. Für zukünftige kommerzielle Anlagen werden von RWE um ca. 50 % geringere Stromerzeugungskosten in Höhe von 80 €/MWh in Rechnung gestellt. Damit stimmt der erwartete Rückgang der Kosten gut überein mit den Erwartungen, die in [McKinsey, 2008] beim Vergleich von Demonstrationskraftwerken (ca. 2015) und ausgereiften kommerziellen Anlagen (ab ca. 2030) dargestellt sind.²²

Renzenbrink gibt im Vergleich zukünftiger kommerzieller CCS-Anlagen mit Anlagen ohne CCS CO₂-Vermeidungskosten in Höhe von 46 €/t CO₂ an [Renzenbrink et al., 2008]. Diese liegen am oberen Rand der von [McKinsey, 2008] dargestellten Bandbreite von 30-45 €/t CO₂ für CO₂-Vermeidungskosten ausgereifter kommerzieller Anlagen (ab ca. 2030).

Abbildung 20: Stromerzeugungskosten des geplanten RWE-Demonstrationsvorhabens eines IGCC-Kraftwerks mit CCS



Quelle: nach [Heithoff, 2009, Renzenbrink et al., 2008]

IEF-STE 2009

Stromgestehungs- und CO₂-Vermeidungskosten für zukünftig kommerziell verfügbare Anlagen

Für die Analyse der Kosten werden als Brennstoffe Braunkohle, Steinkohle und Erdgas in Betracht gezogen. Für Braun- und Steinkohle werden Post-Combustion-, Pre-Combustion- und Oxyfuel-Konzepte angenommen, für Erdgas eine Post-Combustion-Anlage. Die in Abbildung 21 dargestellten Stromgestehungskosten basieren

²² [McKinsey, 2008] argumentiert auf der Basis von CO₂-Vermeidungskosten. Dabei bleibt auch zu berücksichtigen, dass in [McKinsey, 2008] keine speziellen Techniklinien wie z.B. IGCC dargestellt sind, sondern sog. ‚reference cases‘ aus Kombinationen verschiedener Brennstoffe und CCS-Technologien.

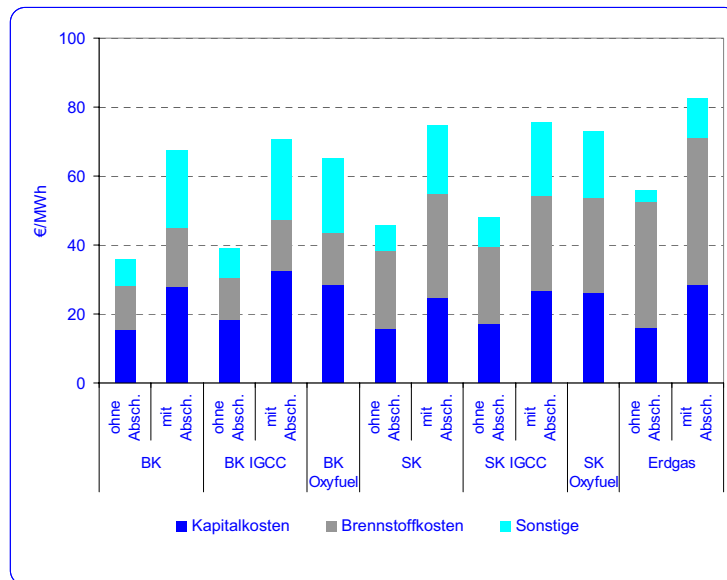
auf Annahmen von Wirkungsgraden, Investitionskosten, CO₂-Abscheidegraden etc., die im Rahmen einer aktuellen Literaturrecherche zusammengestellt wurden. Den Kostenrechnungen liegt eine (ökonomische) Lebensdauer von 20 Jahren bei einem Zinssatz von 5 % zu Grunde.²³ Die dargestellten Stromgestehungskosten enthalten auch die Aufwendungen für die Verdichtung/Verflüssigung des Kohlendioxids, für einen Pipelinetransport von 350 km und für die Speicherung in einem salinen Aquifer in 1000 m Tiefe inklusive der Monitoringkosten. Bei der Energieträgerpreisentwicklung wurde von einer moderaten Entwicklung ausgegangen.

Zunächst werden die Stromgestehungskosten ohne Einpreisung von Zertifikatkosten gerechnet. Dies entspräche einer (theoretischen) Situation ohne Zertifikatehandel, bei der CCS z.B. ordnungsrechtlich vorgeschrieben wäre. Der direkte Vergleich der Kraftwerksvarianten erlaubt Rückschlüsse auf die Veränderung der Gestehungskosten, ohne dass damit die Wirtschaftlichkeit von Anlagen unter Berücksichtigung eines Zertifikatemarktes schon beantwortet wäre. Für die verschiedenen Varianten lässt sich eine deutliche Erhöhung der Stromgestehungskosten durch CCS ermitteln. Absolut betrachtet liegen die Stromgestehungskosten für Braunkohlekraftwerke am Niedrigsten und für Erdgaskraftwerke am Höchsten. Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen steigen die Stromgestehungskosten durch Einführung von CCS zwischen 47 % (Erdgas), 59-63 % (Steinkohle) und 80-87 % (Braunkohle). Hier ist auffällig, dass die Anlagen mit hohen Kapitalkosten die höchsten Steigerungsraten der Stromgestehungskosten aufweisen. Die Bedeutung der zusätzlichen Investitionskosten für CCS wird damit noch einmal unterstrichen. Auch wenn sich für Braun- und Steinkohle leichte Vorteile für IGCC-Kraftwerke mit Abscheidung ergeben, zeigen die Ergebnisse angesichts einer datenseitigen Unsicherheitsmarge, dass für die einzelnen Brennstoffe keine eindeutige Präferenz für eine CCS-Techniklinie abgeleitet werden kann.

Die Zusammensetzung der Gestehungskosten nach den einzelnen Kostenarten unterstreicht die Argumentation (s. Abbildung 21). Die Abbildung verdeutlicht die zentrale Bedeutung des Anstiegs der Kapitalkosten bei Einführung von CCS für Kohlekraftwerke. Die zusätzlichen Investitionskosten im Vergleich zur Anlage ohne CCS-Technik sind im Wesentlichen auf Investitionen für die Abscheidung zurückzuführen.

²³ Die technische Lebensdauer solcher Anlagen ist typischerweise sehr viel länger.

Abbildung 21: Stromgestehungskosten fossil befeuerter Kraftwerke für 2020 und Kostenstrukturen (ohne Berücksichtigung von Zertifikatkosten*)



*: Dies käme einer angenommenen ordnungsrechtlichen Lösung gleich.

Quelle: eigene Rechnungen

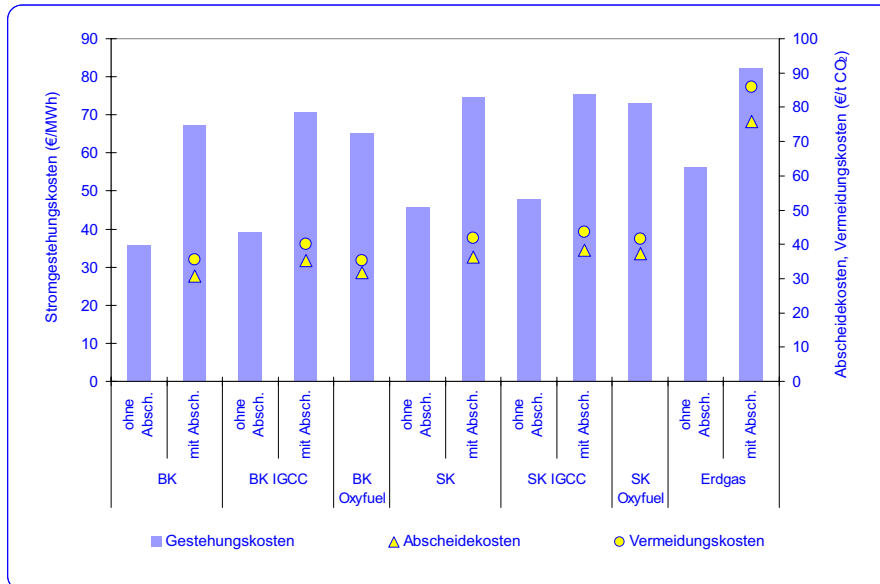
IEF-STE 2009

Für die Erdgasvariante ist eine stärkere Abhängigkeit von den Brennstoffkosten zu erkennen, was durch die höheren Erdgasbezugspreise sowie die im Vergleich zu Kohlekraftwerken niedrigeren Investitionen bedingt ist. Der Anstieg der sonstigen Kosten fällt mit einem Faktor von 2,5 bis 3 ebenfalls maßgeblich aus mit wiederum größerer Bedeutung für die Kohlevarianten. Dahinter verbergen sich steigende fixe Kosten für CCS-Anlagen, aber auch Transport- und Speicherkosten. Bei allen Kraftwerksvarianten mit CO₂-Abscheidung sind die Aufwendungen für den Transport und die Speicherung von CO₂ in Relation zu den Aufwendungen für die Abscheidung und zu den gesamten Stromgestehungskosten aber gering. Die Analysen verdeutlichen insgesamt, dass der Fokus für die Erschließung von Kosteneinsparpotenzialen auf den Kraftwerksbasisprozess und die CO₂-Abscheidung gelegt werden muss.

Der Vergleich der CO₂-Vermeidungskosten in Abbildung 22 zeigt, dass diese für die Kohlevarianten um 50-60 % geringer sind als für Erdgas.²⁴

²⁴ Zu methodischen Fragen von Vermeidungskosten s. [Markewitz & Vögele, 2004].

Abbildung 22: Stromgestehungskosten fossil befeuerter Kraftwerke für 2020 und Kosten für CO₂-Abscheidung und -Vermeidung (ohne Berücksichtigung von Zertifikatkosten)*



*. Dies käme einer angenommenen ordnungsrechtlichen Lösung gleich.

Stromgestehungskosten: linke Achse

Abscheide- und Vermeidungskosten: rechte Achse

Quelle: eigene Rechnungen

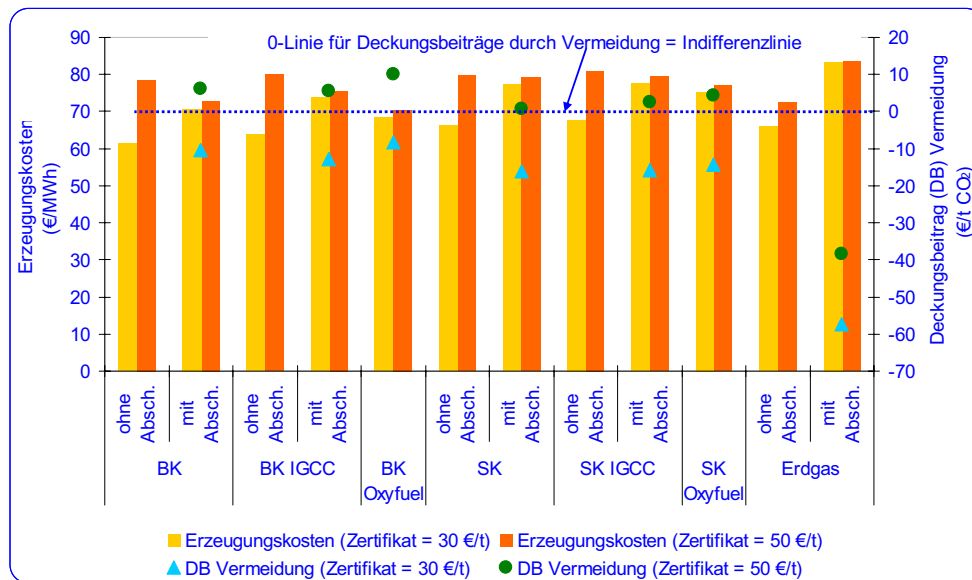
IEF-STE 2009

Mit Blick auf Erdgas ist dies wesentlich darauf zurückzuführen, dass ja auch ohne CCS bei der Erdgasvariante deutlich niedrigere spezifische CO₂-Emissionen zu verzeichnen sind. Einsparerfolge müssen dann mit hohem Aufwand ‚erkauft‘ werden. Die CO₂-Vermeidungskosten belaufen sich auf 35-40 €/t (Braunkohle) und 42-44 €/t (Steinkohle) und weisen damit einen leichten Vorteil für die Braunkohlevarianten auf. Auch dies steht in Zusammenhang mit den in diesem Fall hohen spezifischen CO₂-Emissionen der Braunkohlevarianten ohne CCS. Einsparerfolge sind deshalb mit niedrigerem Aufwand möglich.

In einem Regime mit Zertifikatehandel stellt sich die Situation anders dar. Für die CO₂-Emissionen müssen Zertifikate zur Verfügung gestellt werden, d.h. für Kraftwerke ohne Abscheidung in entsprechend großer Menge und für CCS-Anlagen in entsprechend niedrigerer Menge. CO₂-Zertifikate werden somit zu einem Produktionsfaktor, der Kosten verursacht. Für die Betreiber ist ein Substitutionseffekt kalkulierbar, da ja geringere CO₂-Emissionen und damit CO₂-Kosten mittels CCS durch einen höheren Kapitaleinsatz und erhöhten Brennstoffeinsatz ermöglicht werden. Somit verzeichnen Kraftwerke mit geringen CO₂-Emissionen geringe CO₂-Kosten (Kosten

für Zertifikate), aber hohe Kapital- und Brennstoffkosten; Kraftwerke mit hohen CO₂-Emissionen dagegen weisen geringere Kapital- und Brennstoffkosten auf, aber dafür höhere CO₂-Kosten. Im Ergebnis kommt es im Vergleich der Varianten gleichen Brennstoffs, aber auch im Vergleich zwischen den Brennstoffen zu einer Angleichung der Erzeugungskosten. In Abbildung 23 sind Zertifikatpreise von 30 €/t CO₂ bzw. 50 €/t CO₂ eingepreist.

Abbildung 23: Stromerzeugungskosten und Deckungsbeiträge von CO₂-Vermeidung fossil befeuerter Kraftwerke für 2020 (mit Einpreisung von Zertifikatkosten)



Erzeugungskosten: linke Achse
Deckungsbeitrag (DB) von Vermeidung: rechte Achse

Quelle: eigene Rechnungen

IEF-STE 2009

Wie man im Vergleich mit Abbildung 22 unschwer erkennt, sind die Erzeugungskosten bei Berücksichtigung von Zertifikatkosten in allen Varianten höher. Der Anstieg ist aber umso schwächer, je weniger CO₂-intensiv die Anlagen arbeiten. Der Anstieg bei den Erdgasvarianten ist daher relativ gering. Bei einem angenommenen Zertifikatpreis von 30 €/t verursachen alle CCS-Varianten einen negativen Deckungsbeitrag durch CO₂-Vermeidung und wären somit unwirtschaftlich im Vergleich zu den Varianten ohne CCS. Bei einem angenommenen Zertifikatpreis von 50 €/t wäre der Deckungsbeitrag durch CO₂-Vermeidung von Kohle-CCS-Anlagen positiv und die Anlagen somit wirtschaftlich mit leichten Vorteilen für Braunkohleanlagen. Die 0-Linie

(d.h. Deckungsbeitrag = 0) zeigt an, dass bei dem entsprechend zugehörigen CO₂-Preis ein Anlagenbetreiber indifferent ist in der Wahl zwischen einem Kraftwerk ohne CCS und einem entsprechenden Kraftwerk mit CCS. Bei einem CO₂-Preis von 50 €/t ist dies für die Wahl zwischen Steinkohle ohne Abscheidung gegen Steinkohle mit Abscheidung deutlich. Mit Erdgas betriebene CCS-Anlagen erreichen die Schwelle zum positiven Deckungsbeitrag durch CO₂-Vermeidung und damit zur Wirtschaftlichkeit erst bei einem deutlich höheren Zertifikatspreis. Es bleibt zu berücksichtigen, dass alle Ergebnisse nur unter den zugrunde gelegten Annahmen zu einer Vielzahl von Parametern wie z.B. Investitionskosten, aber insbesondere auch Energieträgerpreise, gültig sind.

Vergleich mit internationalen Studien

Der Vergleich mit Kostenergebnissen anderer Studien gestaltet sich dann schwierig, wenn unterschiedliche Berechnungsmethoden und Abgrenzungskriterien (nur Abscheidung oder vollständiges CCS) angewendet sowie technische und ökonomische Basisparameter (wie Wirkungsgrade, Leistung, Brennstoffpreise, fixe Kosten,...) unterschiedlich eingeschätzt werden und zudem Währungsumrechnungen bei sich ändernden Kursen notwendig sind. Dies gilt in hohem Maß für die MIT-Studie 'The Future of Coal' [MIT, 2007], in geringerem Maß für die McKinsey-Studie 'Carbon Capture and Storage: Assessing the Economics' [McKinsey, 2008].

[Löschel, 2009] hat auf der Basis der MIT-Daten eigene Berechnungen der Vermeidungskosten ausgewiesen. Für Kohlekraftwerke liegen diese mit ca. 40 \$/t CO₂ niedriger als in Abbildung 22 ausgewiesen. Für Steinkohle-IGCC sind diese aber mit ca. 20 \$/t CO₂ überraschend niedrig. Dies liegt z.T. an den sehr optimistischen Erwartungen bzgl. der in Rechnung gestellten Investitionskosten.

Der direkte Vergleich mit den in [McKinsey, 2008] ausgewiesenen CO₂-Vermeidungskosten von 33-50 €/t für Anlagen am Beginn der kommerziellen Nutzung von CCS lässt aber den Schluss zu, dass die in dieser Studie dargestellten CO₂-Vermeidungskosten in ähnlicher Größenordnung ausgewiesen sind. Dies gilt nur eingeschränkt für Erdgas basierte CCS-Anlagen, aber mit ausgewiesenen Kosten in Höhe von 35-40 €/t (Braunkohle) und 42-44 €/t (Steinkohle) in hohem Maß für Kohle-CCS-Anlagen.

III.2 Umweltseitige Relevanz

Während der Einsatz von CCS bei der Stromproduktion zu einer Verringerung von CO₂-Emissionen und damit zu einer Verringerung des Treibhausgaspotenzials führt, ist eine umfassendere Untersuchung notwendig, um frühzeitig auch andere Umweltwirkungen wie z.B. das Versauerungspotenzial zu beachten. Dazu liegt für CCS-Anlagen schon eine Reihe von Publikationen vor (s. z.B. [Bauer et al., 2009, Koorneef et al., 2008, Modahl et al., 2009, Odeh & Cockerill, 2008, Pehnt & Henkel,

2008, Schreiber et al., 2009, Viebahn & Luhmann, 2009, Yasuyuki, 2005, Zapp et al., 2009]), die methodisch auf einem Life Cycle Assessment (LCA) basieren.

Aus der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Abscheideverfahren, Transport- und Speichermöglichkeiten, Energieträgerwahl, Vorketten, usw. ist allerdings bisher nur eine Auswahl der Kombinatorik untersucht. Die Mehrzahl der Studien konzentriert sich hinsichtlich Abscheidung auf Post-Combustion-Verfahren (Stein- und Braunkohle). Oxyfuel-Verfahren und Pre-Combustion-Verfahren sind bisher in vorliegenden LCAs unterrepräsentiert. Transport und Speicherung von CO₂ werden in vielen Fällen mit betrachtet, spielen aber nach bisherigen Erkenntnissen für die Ergebnisse von LCAs eher eine untergeordnete Rolle. Allgemeine, über einzelne Betrachtungen hinaus gehende Aussagen zu den umweltseitigen Wirkungen von CCS sind daher bisher kaum belastbar zu treffen. [Marx et al., 2009] stellen in einem Übersichtsreport zu umweltseitigen Wirkungen von CCS die Ergebnisse anschaulich dar, verweisen aber auch auf die Unterschiedlichkeit der Studien hinsichtlich methodisch wichtiger Aspekte wie auch grundlegender Annahmen zu wichtigen Parametern wie z.B. Wirkungsgrad bzw. Wirkungsgradverlust durch CCS.

Exemplarisch werden daher die umweltseitigen Wirkungen einer Steinkohleverstromung mit CCS in Deutschland nach [Zapp et al., 2009] dargestellt. Der Fokus des exemplarischen umweltseitigen Vergleichs liegt auf der Post-Combustion-Technologie mittels Monoethanolaminwäsche (MEA-Wäsche). In dieser Untersuchung wird auf der methodischen Grundlage eines Life Cycle Assessment (LCA) die steinkohlebasierte Stromerzeugung in fünf Kohlekraftwerken verglichen, die sich hinsichtlich Alter, Ausstattung mit CCS und Retrofit-Ansätzen unterscheiden. Dabei werden sowohl ein Retrofit- als auch ein integriertes CO₂-Abscheidungskonzept analysiert. Material- und Energiebilanzen der Einzelprozesse sowie der gesamten Prozesskette der Strombereitstellung werden erstellt. Es wird der Frage nachgegangen, inwieweit die alleinige Erhöhung des Nettowirkungsgrades von Kraftwerken ohne CO₂-Abscheidung zur Verbesserung der Umweltbilanz führt im Vergleich zu Kraftwerken mit CO₂-Abscheidung, die z.T. große Wirkungsgradverluste aufweisen. Anschließend werden die Ergebnisse der Bilanzen (d.h. Emissionen, Ressourcenverbräuche, etc.) möglichen Umweltwirkungen zugeordnet. Neben dem Treibhausgaspotenzial und dem Versauerungspotenzial werden weitere LCA-relevante Wirkungen wie Eutrophierungspotenzial, photochemisches Ozonbildungspotenzial oder auch humantoxikologisches Potenzial bilanziert. Die Ergebnisse zeigen, dass die spezifischen CO₂-Emissionen durch Einführung der MEA-Wäsche stark verringert werden können, während andere spezifische Emissionen und die damit verbundenen Umweltwirkungen jedoch steigen können. Auch wenn der Beitrag der spezifischen Emissionen zu den entsprechenden Gesamtemissionen in Deutschland gering ist, kann daraus noch kein Gesamtbeitrag bei Einführung von CCS-basierter Elektrizität abgeleitet werden. Dazu bedarf es weitergehender dynamischer Analysen, die die Entwicklung der

Kraftwerkskapazitäten, des CCS-basierten Anteils daran und der Stromproduktion berücksichtigen müssen.

Von besonderer Bedeutung ist hier die Entwicklung der Wirkungsgrade, für die für Anlagen ohne oder mit CCS von 2005 bis 2020 eine Steigerung um 6 %-Punkte angenommen wird. Dies ist im Einklang mit der Sicht der Mehrzahl von Kraftwerksexperten. Die Annahmen zum Wirkungsgradverlust bei Einsatz von CCS sind ebenfalls von besonderer Relevanz. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die hier angenommenen Wirkungsgradverluste für Retrofit-Konzepte (MEA_{retrofit}) bzw. für integrierte Neuanlagen ($MEA_{\text{greenfield}}$) am unteren Ende der allgemein veranschlagten Bandbreite von 10-14 %-Punkten stehen und somit als sehr optimistisch und als große Herausforderung an die technische Weiterentwicklung von CCS-Anlagen betrachtet werden können. Die hier dargestellten umweltseitigen Ergebnisse sind in diesem Sinne zu interpretieren.

Der Rückgang des Rauchgasparameters für SO_2 beim integrierten CCS-Konzept $MEA_{\text{greenfield}}$ verdient Erläuterung. SO_2 greift die für die CO_2 -Abscheidung eingesetzte MEA-Lösung an. Um eine zu starke Degradation der MEA-Lösung durch SO_2 zu vermeiden, wird der SO_2 -Gehalt im Rauchgas von integrierten Neuanlagen stark abgesenkt. Dies wird erreicht durch eine stärkere Nutzung von Kalkstein.

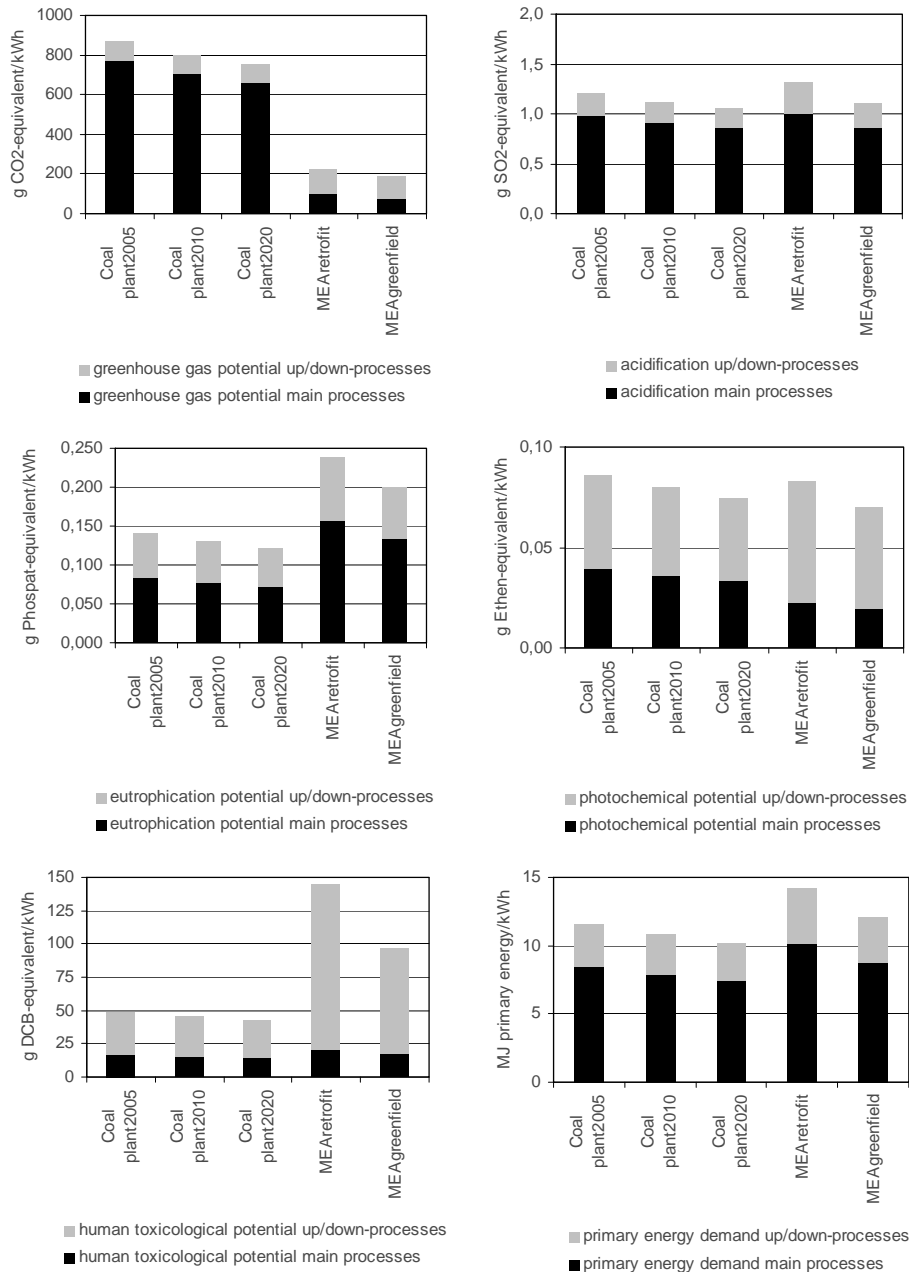
Die Analysen zeigen, dass das Treibhausgaspotenzial durch Einführung von CCS stark sinkt (Abbildung 24). Dies gilt auch, wenn vor- und nachgelagerte Ketten für z.B. Kohleförderung und -Transport sowie auch Abfallentsorgung einbezogen werden, auch wenn die vor- und nachgelagerten Ketten den überwiegenden Anteil einnehmen.

Im Gegensatz dazu weisen die anderen Wirkungskategorien sehr unterschiedliche Entwicklungen auf. Das Versauerungspotenzial (acidification) und das photochemische Potenzial (photochemical potential) liegen in derselben Größenordnung. Hinsichtlich Versauerung weisen die MEA-Anlagen eine etwas schlechtere Performance auf als Kohleanlagen 2010 und 2020, obwohl die SO_2 -Emissionen sinken. Dies wird durch einen höheren Output an Ammoniak bewirkt.

Die steigenden Emissionen an Methan, Ammoniak und Stickoxiden usw. sind verantwortlich für den Anstieg des Eutrophierungspotenzials (eutrophication potential) als auch des humantoxikologischen Potenzials. Für letzteres wirken sich insbesondere höhere Emissionen von Schwermetallen und organischen Stoffen in Luft und Wasser aus. Die Entsorgung von Anteilen der MEA-Lösung ist hierbei ausgeklammert.

Hinsichtlich des Bedarfs an Primärenergieträgern sind CCS-Ansätze aufgrund der Wirkungsgradeinbußen klar im Nachteil.

Abbildung 24: Umweltwirkungen von Steinkohlekraftwerken nach [Zapp et al., 2009] mit und ohne MEA-Waschverfahren



Quelle: [Zapp et al., 2009]

IEF-STE 2009

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass der Einsatz von MEA-Post-Combustion-Technologie klar zu einer Reduktion der Emissionen von CO₂ in die Atmosphäre führt. Dieser Erfolg wird aber durch einen Anstieg anderer Emissionen und deren Umweltwirkung begleitet. Die Ergebnisse decken sich mit den Aussagen der Übersichtsstudie von [Marx et al., 2009]. Als sensitive Parameter für die Analyse von Umweltwirkungen erweisen sich die Wirkungsgradeinbußen von CCS-Anlagen, der CO₂-Abscheidegrad, die CO₂-Reinheit bei der Abscheidung sowie die Brennstoffzusammensetzung und -herkunft. Unter LCA-Gesichtspunkten weniger sensitiv wirken Aspekte von Transport und Speicherung sowie Bau und Rückbau der CCS-Anlagen [Marx et al., 2009].

Die Aussagen zur MEA-Wäsche gelten exemplarisch und dürfen nicht einfach auf andere Verfahren übertragen werden. Die Herausforderung besteht darin, Waschverfahren optimal mit dem Kraftwerksprozess abzustimmen, einen möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrad zu erreichen und gleichzeitig negative Umweltwirkungen auszuschließen. Der Einsatz z.B. von Aminosäure-Salz-Waschmitteln²⁵ kann hier von besonderer Bedeutung sein, da sie als biologisch abbaubar, ungiftig und umweltfreundlich eingeordnet werden. Abschließende, methodisch gesicherte LCA-Analysen sind dazu derzeit noch nicht publiziert.

Für eine umweltseitige Bewertung eines großen Anteils von CCS an der Stromversorgung ist aber eine LCA-basierte Analyse von Einzelanlagen allein nicht ausreichend. Hierfür ist eine dynamische Analyse notwendig, welche den notwendigen Ersatz von Altanlagen und die Ausweitung von Kapazitäten einbezieht.

²⁵ Diese Waschnmittel werden von Siemens favorisiert. Siehe dazu II.1 und [Jockenhövel et al., 2009].

IV Technologien für Nutzung und Recycling von CO₂

Die Veröffentlichung des vierten Sachstandsberichtes des International Panel on Climate Change (IPCC) in 2007 hat zu einer intensiven Klimadebatte geführt. Während Experten verschiedener Disziplinen das Potenzial von CCS-Technologien diskutieren, ist eine stoffliche Nutzung von CO₂ als C1-Baustein²⁶ ebenfalls möglich. Diese beiden Herangehensweisen stehen jedoch nicht in Konkurrenz zueinander, sie sind komplementär: Während die Motivation für CCS in der Abscheidung und Speicherung von CO₂ liegt, setzt die chemische CO₂-Nutzung auf die Generierung von Wertschöpfung und Entwicklung verbesserter Prozesse.

Stoffliche Nutzung und Recycling von CO₂ liegen im Fokus des vorliegenden Kapitels. Die Schlüsselstellung, die der Chemie in diesem Zusammenhang zukommt, soll im Folgenden diskutiert und analysiert werden. Der Schwerpunkt liegt dabei vor allem auf organisch-chemischen Möglichkeiten zur CO₂-Nutzung im großindustriellen Maßstab. Ergänzend zur bereits existierenden Literatur [Aresta & Dibenedetto, 2007, Ausfelder & Bazzanella, 2008, Sakakura et al., 2007, Song, 2006, Yu et al., 2008] soll hier verstärkt auf industrielle Anwendbarkeit und Möglichkeiten zur technischen Realisierung eingegangen werden. Der Einbau von CO₂ in anorganische Materialien [O'Connor et al., 2000] sowie die Herstellung von Kraftstoffen aus CO₂ wird nicht detailliert beschrieben. Die Verwendung von CO₂ als Rohstoff für biotechnologische Synthesen (z. B. Mikroalgen) wurde in der Literatur bereits ausführlich erörtert [Ausfelder & Bazzanella, 2008, Lambertz & Ewers, 2009].

IV.1 Potenzial der stofflichen Nutzung und des Recyclings von CO₂

Die anthropogene Kohlendioxid-Produktion beträgt jährlich rund 29 Mrd. t mit einer Steigerungsrate von ca. 1,5 %/Jahr. Dem gegenüber steht derzeit eine stoffliche Nutzung von knapp 130 Mio. t, wobei ca. 110 Mio. t auf die Verwendung von CO₂ als Rohstoff und 20 Mio. t auf die Nutzung als Industriegas entfallen.

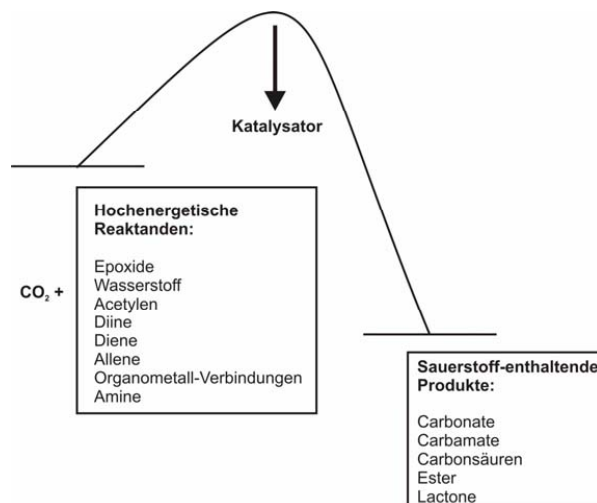
Das bei weitem größte etablierte CO₂-Folgeprodukt ist Harnstoff (146 Mio. t) mit einer CO₂-Nutzung von 107 Mio. t [International Fertilizer Industry Association, 2009]. Es folgt Methanol (30 Mio. t), wobei ca. 2 Mio. t CO₂ eingesetzt werden, der Rest des Kohlenstoffs stammt bisher aus konventionellem Synthesegas (CO/H₂). Interessant ist weiterhin die Herstellung zyklischer Carbonate (0,08 Mio. t) mit einem CO₂-Verbrauch von 0,04 Mio. t und von Salizylsäure (0,07 Mio. t) mit einem CO₂-Verbrauch von 0,03 Mio. t [Dittmeyer et al., 2005].

²⁶ CO₂ als C1-Baustein bezieht sich auf chemische Syntheserouten, in denen CO₂ als Kohlenstoffquelle genutzt wird.

Als Industriegas werden 20 Mio. t CO₂ eingesetzt, wobei überwiegend eine physikalische Nutzung vorliegt, zum Beispiel als Inertgas, Extraktionsmittel, oder in der Getränkeindustrie [Ausfelder & Bazzanella, 2008].

Die größte Hürde zur industriellen Realisierung einer stofflichen Verwertung ist das niedrige energetische Niveau von CO₂ (Abbildung 25). Das hat zur Folge, dass Energie in Form von Licht, elektrischer Energie oder Wärme zugeführt werden muss. Alternativ können auch hochenergetische Reaktionspartner für die chemische Umsetzung eingesetzt werden, wie zum Beispiel Wasserstoff, kleine ringförmige Moleküle oder ungesättigte Verbindungen. Zielmoleküle, wie zum Beispiel organische Carbonate, sollten energetisch niedriger als die Ausgangsverbindungen liegen [Sakakura et al., 2007].

Abbildung 25: Schematische Darstellung der Zuführung von Energie (z.B. über energiereiche Reaktanden) zur chemischen Fixierung von CO₂



In Anlehnung an: [Sakakura & Kohno, 2009]

ITMC 2009

IV.2 CO₂-Quellen und -Reinheit

Es gibt verschiedene Quellen zur stofflichen Nutzung von CO₂. In der chemischen Industrie fällt CO₂ mitunter in relativ reiner Form an. So entstehen bei der Ammoniak-Synthese jährlich ca. 120 Mio. t CO₂ als Nebenprodukt. Des Weiteren entsteht CO₂ bei der Ethylenoxid-Herstellung, in Raffinerien und bei der Erdgasreinigung. CO₂ entsteht als Nebenprodukt bei der Synthesegasherstellung (siehe Kap. IV.4.2) sowie bei Fermentationsprozessen. Der Reinheitsgrad des Kohlendioxids aus der Ammoniakproduktion und der Fermentation ist für praktisch alle Synthesezwecke ausreichend.

Weiterhin ist es denkbar, CO_2 aus Kraftwerken abzutrennen und stofflich weiterzuverarbeiten. Aufgrund der möglichen Verunreinigungen der in Kraftwerken anfallenden Rauchgase kann es unter Umständen notwendig sein, das CO_2 vor einer stofflichen Nutzung zu reinigen. Verunreinigungen in Rauchgasen können unterschiedlicher Natur sein, so zum Beispiel O_2 , N_2 , H_2O , H_2S , CO , CO_2 , SO_2 , NO_x , Schwermetalle oder auch Kohlenwasserstoffe (s. Kap. II.3).

Bei der Aufreinigung von Rauchgasen gilt es, bestimmte Kriterien zu beachten. Chemisch gesehen spielt die Stabilität der eingesetzten Katalysatoren gegenüber Katalysatorgiften eine besonders wichtige Rolle und muss überprüft werden. Da durch eine weitere Aufreinigung von CO_2 Kosten anfallen, ist ebenfalls eine ökonomische Betrachtung wichtig. Von einem ökologischen Standpunkt aus spielt der zusätzliche Energieaufwand zur CO_2 -Aufreinigung ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Moderne Katalysatoren reagieren empfindlich auf Katalysatorgifte. So muss zum Beispiel in der Methanolsynthese der H_2S -Gehalt im CO_2 aus Verbrennungsprozessen auf unter 0,1 ppm reduziert werden. Für die anderen Synthesen erscheint der Reinheitsgrad des CO_2 , der für den Pipeline-Transport eingestellt wird, ausreichend.

Die Art der Verunreinigung des CO_2 entscheidet über spätere Anwendungsgebiete der Produkte. Die Einsatzgebiete können sensitiv bezüglich bestimmter Verunreinigungen sein (Beispiel: Harnstoff bezüglich Schwermetalle, eingesetzt als Dünger), oder es ergeben sich hohe Reinheitsanforderungen aus zulassungsrechtlichen Voraussetzungen wie bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen (Beispiel: Salizylsäure). Bei klassischen chemischen Synthesen folgen nach dem Einbau von CO_2 meist weitere Aufreinigungsschritte.

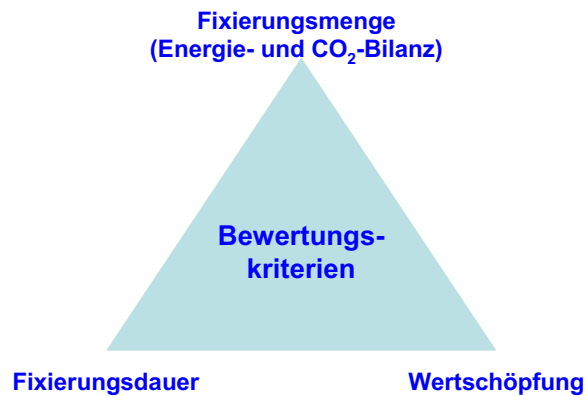
Für die Nutzung von CO_2 für die Erdöl- und Erdgaswirtschaft (EOR, EGR) ist die Reinheit des CO_2 -Stroms nicht von besonderer Bedeutung. Weitaus wichtiger ist die CO_2 -Reinheit bei anderen Ansätzen der physikalischen Nutzung. Da hier CO_2 oft ohne weitere Aufarbeitungsschritte in Güter der Lebensmittel- oder Nahrungsmittelinindustrie eingesetzt wird, können CO_2 -Verunreinigungen hier eine entscheidende Rolle spielen.

IV.3 Bewertungskriterien für eine Nutzung von CO_2

Neben der erforderlichen Reinheit gibt es weitere Faktoren, die eine wichtige Rolle bei der Bewertung einer möglichen stofflichen CO_2 -Nutzung spielen. Besonders hervorzuheben sind CO_2 -Fixierungsdauer und -menge, Energie- und CO_2 -Bilanzen sowie Wertschöpfung (Abbildung 26).

Die Wertschöpfung eines Produkts kann nur ausgehend vom aktuellen Stand betrachtet werden. Es ist äußerst schwierig, die Entwicklung der Märkte und die damit verbundene Veränderung der Wertschöpfung eines Produkts abzuschätzen.

Abbildung 26: Bewertungskriterien zur stofflichen Nutzung von CO₂



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Das Erstellen vollständiger Energie- und CO₂-Bilanzen für Prozesse und Produkte ist ebenfalls sehr komplex. Das beginnt bereits bei der Festlegung der Systemgrenzen, um Vergleichbarkeit mit anderen Bilanzierungen zu gewährleisten. Die Beschaffung aller benötigten Daten zur genauen Bilanzierung ist derzeit oftmals der limitierende Schritt.

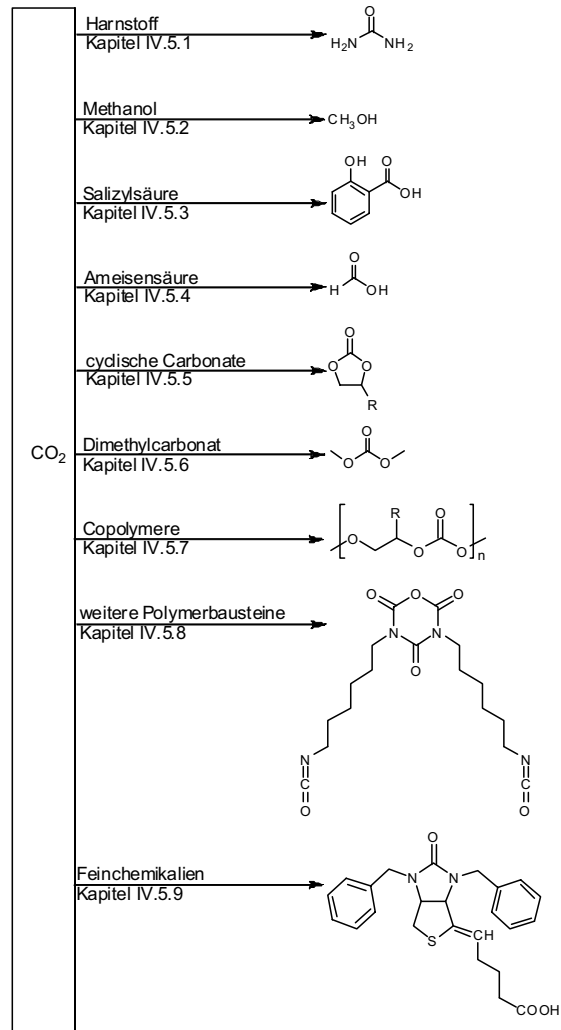
Auch die Bestimmung der CO₂-Fixierungsdauer ist nicht trivial, da diese stark abhängig ist von der späteren Anwendung des Produkts. Wird CO₂ zum Beispiel in Harnstoff eingebaut und dieser als Dünger verwendet, so kann man zwar große Mengen CO₂ fixieren, dieser wird aber unverzüglich nach der Applikation wieder freigesetzt werden. Im Vergleich dazu können Polymere zwar weniger CO₂ fixieren, die Dauer der Fixierung kann aber Jahre oder sogar Jahrzehnte betragen. In Feinchemikalien können nur geringe Mengen CO₂ eingebaut werden, die Fixierung kann aber auch hier, abhängig von der Verwendung, über Jahre bestehen bleiben.

Zur CO₂-Fixierung ist die physikalische Nutzung aufgrund der meist schnellen CO₂-Freisetzung am wenigsten attraktiv. Die Mengen an physikalisch nutzbarem CO₂ können jedoch groß sein.

IV.4 Organisch-chemische Verwendung von CO₂

Es gibt zahlreiche chemische Reaktionen, über die organische Moleküle aus CO₂ aufgebaut werden können [Sakakura & Kohno, 2009]. Abbildung 27 zeigt eine Übersicht der Routen mit exemplarischen Strukturmotiven, die in den folgenden Kapiteln behandelt werden.

Abbildung 27: Übersicht über mögliche Verwendungen von CO₂ als C1-Baustein



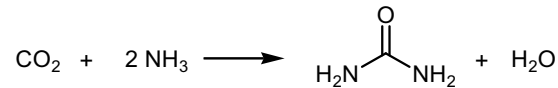
Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

IV.4.1 Synthese von Harnstoff

Herstellung

Die Herstellung von Harnstoff erfolgt aus CO₂ und Ammoniak unter hohem Druck und hoher Temperatur (Abbildung 28). Üblicherweise findet die Harnstoffherstellung in der Nähe von Anlagen zur Ammoniaksynthese statt, da dort große Mengen an reinem CO₂ anfallen.

Abbildung 28: Herstellung von Harnstoff

Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Zur Ermittlung der Gesamtenergiebilanz müssen die eingesetzten Edukte und deren Herstellung in die Betrachtung einbezogen werden. Da Ammoniak unter Wasserstoff-Verbrauch hergestellt wird, könnten zukünftig alternative Wasserstoff-Quellen in Betracht gezogen werden.

Die Harnstoffsynthese ist relativ unempfindlich gegen Verunreinigungen und stellt keine besonderen Anforderungen hinsichtlich der Reinheit von CO_2 . Je nach Einsatzfeld sind in Bezug auf die Reinheit des Harnstoffs unterschiedliche Anforderungen zu stellen. Für den Einsatz von Harnstoff als Düngemittel ist eine Belastung mit Schwermetallen problematisch. In der Herstellung von Kosmetika sind sehr hohe Reinheiten erforderlich.

Anwendungen

Harnstoff ist mengenmäßig das derzeit wichtigste Produkt der chemischen Industrie, bei dessen Herstellung CO_2 als C1-Baustein eingesetzt wird. In der jährlichen Produktion von rund 146 Mio. t Harnstoff werden ca. 107 Mio. t CO_2 stofflich genutzt [International Fertilizer Industry Association, 2009].

Die größten Mengen Harnstoff werden derzeit als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet von Harnstoff sind Auftauhilfen. In der pharmazeutischen Industrie wird Harnstoff als Feuchtigkeitsspender verwendet. Zur Erhöhung der Nikotin-Resorption wird Harnstoff Zigaretten tabak zugesetzt, wodurch der Rauch alkalischer gemacht wird. Des Weiteren wird Harnstoff als Zusatz zu Verbrennungsprozessen in Kraftwerken oder LKWs gegeben, um den Stickoxidgehalt der Abgase zu verringern.

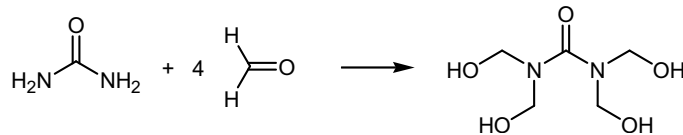
Harnstoff wird ebenfalls in der Synthese von Feinchemikalien eingesetzt. Anwendungen sind die Herstellung eines Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Komplexes (UHP), der als Bleichmittel für Cellulose, Textilien und Papier sowie für Zahnbleaching eingesetzt wird [Wielicka et al., 2003]. Das Nitrat des Harnstoffs dient als Ausgangsprodukt für Nitroharnstoff, der als Sprengstoff, aber auch als mildes Nitrierungsreagenz eingesetzt wird [Almog et al., 2006]. Auch Harnstoffnitrat selbst wird zunehmend wegen seiner einfachen Herstellbarkeit als Sprengstoff eingesetzt. Eine weitere Anwendung ist die Herstellung von Phthalocyanin-Pigmenten (Heliogenblau), die aus Harn-

stoff und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart eines Zentralions, üblicherweise Kupfer, hergestellt werden [Sawada, 1990]. Oft dient Harnstoff als Edukt für Heterocyclensynthesen zur Herstellung von Wirkstoffen. Bei den bisher erwähnten Anwendungen von Harnstoff und dessen Folgeprodukten sind die CO₂-Fixierungszeiten jedoch eher kurz, da das CO₂ meist unmittelbar nach Anwendung wieder freigesetzt wird.

Ein höheres CO₂-Fixierungspotenzial weisen Aminoplaste als Folgeprodukte von Harnstoff auf. Dazu zählen Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Harze), die ca. 80 % der Aminoplastharze ausmachen und Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze), die den Rest fast vollständig abdecken [Althaus et al., 2007]. Die hauptsächlichen Anwendungsgebiete der Aminoplasten sind Bindemittel für Holzwerkstoffe (Spanplatten, Leichtbauplatten), Leime, Lacke (säurehärtend und Einbrennlacke), Textilhilfsmittel und Edukte für Duromerschäume. Ein Vergleich von MF-Harzen und UF-Harzen zeigt, dass MF-Harze in allen Anwendungen höherwertig sind. Aminoplasten besitzen allgemein aufgrund ihres Einsatzgebietes ein sehr hohes CO₂-Fixierungspotenzial. Die Dauer der Fixierung kann unter Umständen Jahrzehnte betragen.

Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Harze) entstehen durch Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd (Abbildung 29), eines der Folgeprodukte von Methanol (siehe IV.4.2). In Bezug auf die katalysatorfreie Harnstoffsynthese wird die für diese Anwendungen geforderte Reinheit von CO₂ als niedrig eingestuft.

Abbildung 29: Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen (UF-Harzen)

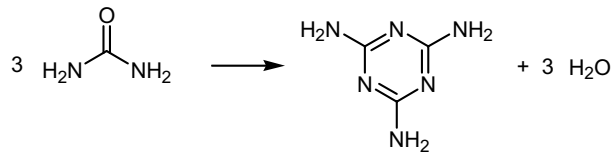


Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

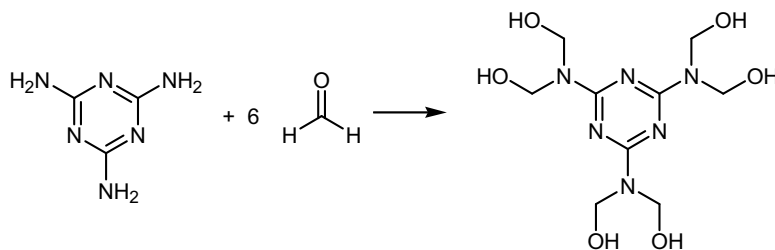
Zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze) wird Melamin benötigt, das wichtigste Folgeprodukt von Harnstoff. Es wird aus Harnstoff und Ammoniak unter hohem Druck und hoher Temperatur hergestellt, weshalb die Melaminproduktion oft räumlich in der Nähe der Harnstoffproduktion angesiedelt ist (Abbildung 30).

Die Herstellung der MF-Harze erfolgt analog der UF-Harze aus Melamin und Formaldehyd, ggf. in Gegenwart von Alkoholen (Abbildung 31).

Abbildung 30: Herstellung von Melamin

Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Abbildung 31: Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harzen (MF-Harzen)

Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Ein weiteres polymeres Folgeprodukt des Harnstoffs ist Cellulosecarbamat. Bei seiner Herstellung wird mit Basen aktivierte Cellulose mit Harnstoff behandelt, wobei unter Ammoniakentwicklung ein Teil der Hydroxygruppen zu Carbamatgruppen (-O-CO-NH₂) umgewandelt werden. Cellulosecarbamat ist in verdünnter Natronlauge löslich und kann daraus zu Fasern oder Folien verarbeitet werden. Dies ist eine umweltfreundliche Alternative zum Xanthogenatprozess, bei dem die OH-Gruppen der Cellulose durch Schwefelkohlenstoff verestert werden. Für Cellulosecarbamat können sich auch neue großvolumige Anwendungsgebiete erschließen, z.B. Schäume für Wärme- oder Schallisolation, wodurch eine maßgebliche Menge an CO₂ fixiert werden kann.

Zukunftsaussichten

Besonders vielversprechende Anwendungsgebiete von Harnstoff sind dessen Folgeprodukte wie Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Harze) und Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze). Sie weisen schon jetzt ein CO₂-Fixierungspotenzial von mehreren Mio. t (bei Umstellung des Synthesegases auf CO₂ und Biogas als Rohstoffquellen) auf, das bei Erweiterung der Anwendungsgebiete auf ca. 10 Mio. t gesteigert werden könnte. CO₂ könnte, je nach Anwendung, über Jahre oder sogar Jahrzehnte fixiert werden. Darüber hinaus ist Cellulosecarbamat ebenfalls interessant, da es für

Schäume oder Isolationen eingesetzt werden kann und so ebenfalls ein hohes CO₂-Fixierungspotenzial aufweist.

IV.4.2 Synthese von Methanol

Herstellung

Die klassische Herstellung von Methanol beruht auf Synthesegas. Dabei handelt es sich um Mischungen aus CO und H₂ in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Oftmals sind ebenfalls kleine Mengen CO₂ in den Mischungen vorhanden.

Synthesegas ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Herstellung verschiedener chemischer Produkte, zum Beispiel Methanol. Die folgende Übersicht zeigt die für die Bildung von Synthesegas relevanten Formeln (idealisiert) [Asinger, 1986, Assis et al., 2008]:

Partielle Oxidation von Kohle:



Boudouard-Gleichgewicht:



Wassergas-Reaktion:



Wassergas-Shift-Reaktion:



Partielle Oxidation von Methan:



Steam Methane Reforming:



Dry Methane Reforming:



Oft werden die Reaktionen (1) und (3) kombiniert, wobei die Reaktion (1) die Energie für die Reaktion (3) liefert. Aus dem gleichen Grund werden die Reaktionen (5) und (6) oft zusammengelegt. Als Steam Reforming bezeichnet man die Kombination aus den Reaktionen (6) und (4), die zur großindustriellen Herstellung von Wasserstoff verwendet wird. Für eine großtechnische Realisierung der Reaktion (7) besteht noch Forschungsbedarf.

Für Pre-Combustion-Verfahren können alle von Kohle und Methan ausgehenden Reaktionen kombiniert werden. Um Wasserstoff zu gewinnen oder zu einer CO₂-Abscheidung im IGCC-Verfahren zu kommen, werden alle Kohlenmonoxid liefernden

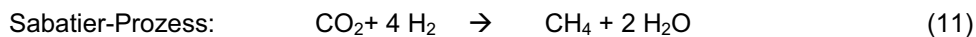
Reaktionen mit der Reaktion (4) kombiniert, wobei weiterer Wasserstoff und CO_2 gebildet wird. Die CO_2 -Abscheidung erfolgt dann nach den bereits beschriebenen Verfahren.

Ausgehend von Synthesegas ist Methanol das wichtigste Folgeprodukt. Es wird heutzutage fast ausschließlich mit Hilfe heterogener Katalysatoren aus Synthesegas produziert [Asinger, 1986, Olah et al., 2006]:



Die beiden ersten Reaktionen (8) und (9) sind exotherm, Reaktion (10) ist endotherm und entspricht der Umkehr der Wassergas-Shift-Reaktion (Reaktion (4)). Das in Reaktion (10) entstehende CO kann gemäß Reaktion (8) mit H_2 zu Methanol umgesetzt werden. Insgesamt gesehen ist Reaktion (9) die Summe der beiden anderen. Alle Reaktionen sind reversibel und sind damit abhängig von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Synthesegases [Olah et al., 2006]. Die eingesetzten Katalysatoren setzen einen geringen Schwefelwasserstoff-Gehalt der Edukte voraus (<0,1 ppm).

Methan aus Biogas öffnet den Weg für einen CO_2 -emissionsfreien Zugang zu Reaktion (8). Die Umsetzung zu Synthesegas erfolgt nach den Reaktionen (5) - (7). Die Reaktion (7) ist besonders attraktiv, da Biogas in idealisierter Form eine 1:1-Mischung aus Methan und CO_2 ist. Da das Synthesegas nach Reaktion (7) besonders reich an CO ist, kann durch die Wassergas-Shift-Reaktion (4) noch weiterer Wasserstoff gewonnen werden. In diesem Zusammenhang scheint auch der Sabatier-Prozess besonders interessant, bei dem CO_2 und Wasserstoff in Methan und Wasser umgewandelt werden:



Regenerative Energien, wie zum Beispiel die Windenergie, fallen unregelmäßig an und sind daher auf Möglichkeiten zur Energiespeicherung angewiesen. Neben konventionellen Speicheroptionen wie Pumpspeicherwerken bietet (11) die Möglichkeit, CO_2 in Methan umzuwandeln, welches entweder in das Gasnetz eingespeist oder zu Biogas hinzugegeben werden könnte. Die Umwandlung von Methan in Voraussetzung zur Nutzung des Sabatier-Prozesses wäre allerdings eine nicht-fossile Wasserstoffquelle.

Reaktion (9) ermöglicht ebenfalls eine CO₂-Fixierung, wenn diese von CO₂ ausgehende Reaktion für die Herstellung von Methanol verwendet wird. Voraussetzung ist dabei, dass der Wasserstoff aus regenerativen Quellen stammt, zum Beispiel Elektrolyse von Wasser, aber auch aus der Chloralkalielektrolyse oder der HCl-Elektrolyse.

Bei der Ammoniak-Produktion wird derzeit Wasserstoff verwendet, der aus Synthesegas erzeugt wurde. Dazu werden die Reaktionen (4) und (5) sowie eine CO₂-Abscheidung genutzt. Luft wird zur Oxidation eingesetzt, Stickstoff verbleibt im Gasgemisch. Das entstehende N₂/H₂-Gemisch hat die richtige Zusammensetzung für die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren.

Energiebilanzen am Beispiel Methanol

Ziel einer stofflichen Nutzung von CO₂ ist zum einen die Generierung von Wertschöpfung, zum anderen aber auch die Reduktion von CO₂. Life-Cycle-Analysen (vgl. Kap. III.2) bieten die Möglichkeit, Stoff- und Energiebilanzen unterschiedlicher Prozesse zu untersuchen und zu vergleichen und somit die günstigste CO₂-Bilanz zu ermitteln. Allerdings sind diese Analysen oft sehr aufwendig und darüber hinaus ist die Beschaffung geeigneter Daten oft schwierig.

Exemplarisch wird im Folgenden eine Analyse der stofflichen Nutzung von CO₂ zur Herstellung von Methanol vorgestellt. Verglichen werden dabei die CO₂-Emissionen der klassischen Methanolsynthese mit denen bei der Herstellung von Methanol auf Basis von CO₂. Neben der eigentlichen Umwandlung zu Methanol werden vorgelagerte Prozessketten wie die Stromerzeugung sowie die Wasserstoffsynthese in die Betrachtung integriert und die CO₂-Emissionen des gesamten Systems bilanziert. Der für die Herstellung von Methanol aus CO₂ benötigte Wasserstoff kann dabei aus Erdgas erzeugt werden oder aus Wasser mittels Elektrolyse. Für die Bilanzierung wird der hohe Strombedarf der Elektrolyse einmal durch einen deutschen Strommix oder durch Strom aus Wasserkraft gedeckt. Die funktionelle Einheit der unterschiedlichen Systeme ist die Produktion von einer Tonne Methanol. Es werden folgende Systeme für die Produktion von Methanol miteinander verglichen:

- Klassische Methanolsynthese durch Erdgasreformierung,
- CO₂/Wasserstoff-Reaktion mit Wasserstoff aus Erdgas,
- CO₂/Wasserstoff-Reaktion mit Wasserstoff aus Elektrolyse und deutscher Stromvorkette,
- CO₂/Wasserstoff-Reaktion mit Wasserstoff aus Elektrolyse und Strom aus Wasserkraft.

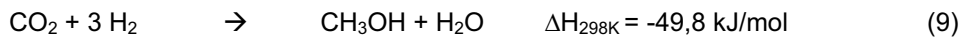
Methanolsynthese - klassisch

Die klassische Herstellung von Methanol erfolgt auf der Basis von Erdgas. Der Erdgasverbrauch zur Erzeugung einer Tonne Methanol entspricht 30,85 GJ/t(CH₃OH) [Pehnt, 2002]. Das eingesetzte Erdgas dient zum Einen als Rohstoff zum Anderen für die Beheizung des Reformers und des Hilfsbrenners.

Zur Vereinfachung wird die Annahme getroffen, dass der Umsatz bei der chemischen Umwandlung vollständig ist und kein zusätzliches CO₂ entsteht. LeBlanc gibt als theoretischen Wert für die Umsetzung 25 GJ/t(CH₃OH) an [LeBlanc et al., 1994]. Die Anlagendaten, auf die [Pehnt, 2002] bei seinen Berechnungen zurückgegriffen hat, weisen einen Rohstoffbedarf von 26,5 GJ/t(CH₃OH) auf. Dieser Wert wird für die weitere Berechnung herangezogen. Damit bleibt ein Erdgasbedarf von 4,3 GJ/t(CH₃OH) für die Verbrennung, bei der CO₂ gebildet wird. Die eingesetzten Werte entsprechen einer hochmodernen Anlage mit kombinierter Reformierung. Um die bei der Verbrennung entstehenden CO₂-Emissionen zu berechnen, wird der durchschnittliche Emissionsfaktor für industrielle Brennöfen von 56 g CO₂/MJ_{Erdgas} verwendet [Faist-Emmenegger & Heck, 2007]. Daraus ergeben sich für die klassische Methanolherstellung (in einer modernen Anlage) 240 kg CO₂/t(CH₃OH) direkte CO₂-Emissionen.

Methanolsynthese aus CO₂

Neben der klassischen Synthese von Methanol aus Erdgas besteht auch die Möglichkeit, Methanol aus CO₂ und Wasserstoff herzustellen:



Eine Betrachtung der Stoffbilanzen ergibt, dass man zur Herstellung einer Tonne Methanol 1,38 t CO₂ und 0,19 t H₂ benötigt. Es können also 1,38 t CO₂ z.B. aus dem Kraftwerk gebunden werden.

Der benötigte Wasserstoff kann unterschiedlich erzeugt werden. Hier werden zwei mögliche Herstellungsverfahren verglichen, zum Einen die Wasserstoffsynthese aus Erdgas mittels Dampfreformierung und zum Anderen die Herstellung mittels Elektrolyse aus Wasser. Weltweit werden etwa 61 % mittels Dampfreformierung hergestellt, die Herstellung durch Elektrolyse spielt mit einem Anteil von etwa 4 % bisher kaum eine Rolle [Pehnt, 2002].

Methanolsynthese aus CO₂, mit H₂ aus Erdgas-Dampfreformierung

Für die Herstellung von Wasserstoff mittels Dampfreformierung wird in einem katalytisch beschichteten Reformer Erdgas unter Zumischung von Dampf in der endothermen Reaktion



mit der parallel auftretenden exothermen Shift-Reaktion



geführt.

In [Pehnt, 2002] werden die spezifischen CO₂-Emissionen mit 83 g CO₂/MJ H₂ angegeben. Für die zur Produktion von 1 t Methanol stöchiometrisch ermittelte Menge von 0,19 t H₂ und bei einem Heizwert von 120 GJ/t H₂ ergibt sich ein Wasserstoffbedarf von:

$$0,19 \text{ t (H}_2\text{)/t (CH}_3\text{OH)} * 120 \text{ GJ/t (H}_2\text{)} = 22,8 \text{ GJ (H}_2\text{)} = 22800 \text{ MJ (H}_2\text{)/t(CH}_3\text{OH)}$$

Damit ergeben sich für die Wasserstoffproduktion mittels Dampfreformierung 1,89 t(CO₂)/t(CH₃OH) direkte CO₂-Emissionen. Zusätzlich werden noch 0,015 kWh/Nm³ H₂ elektrische Energie benötigt [Pehnt, 2002]. Bei einem CO₂-Emissionsfaktor von 624 g/kWh_{el} für den deutschen Strommix 2007 [UBA, 2009] ergeben sich noch zusätzlich 198 kg CO₂/t(CH₃OH) aus der vorgelagerten Stromkette.

Insgesamt wird bei der CO₂-basierten Methanolsynthese mit Wasserstoff aus Erdgas folgende Menge an CO₂-Emissionen freigesetzt (Summe aus Produktion und Strombedarf):

$$1,89 \text{ t CO}_2\text{/t CH}_3\text{OH} + 0,02 \text{ t CO}_2 = \mathbf{1,91 \text{ t CO}_2\text{/t CH}_3\text{OH}}$$

Es werden aber nur 1,38 t(CO₂)/t(CH₃OH) in der Reaktion gebunden.

Der Erdgasbedarf ist mit 31,73 GJ_{Erdgas}/t(CH₃OH) ähnlich hoch wie bei der klassischen Methanolsynthese.

Methanolsynthese aus CO₂, mit H₂ aus Wasser-Elektrolyse und Strom aus Kraftwerksmix

Wasserstoff kann durch Elektrolyse, die Zersetzung von Wasser mittels Elektrizität, erzeugt werden. Von den verschiedenen Elektrolyseverfahren wird hier der Schwerpunkt auf die alkalische Elektrolyse gelegt. Um ausreichend Wasserstoff zur Herstel-

lung von einer Tonne Methanol zu erzeugen, muss ein elektrischer Energiebedarf von 1,4433 MJ_{el}/MJ H₂ aufgebracht werden [Pehnt, 2002]. Der Strombedarf ergibt sich nach:

$$22800 \text{ MJ(H}_2\text{)/t(CH}_3\text{OH)} * 1,4433 \text{ MJ}_{\text{el}}\text{/MJ(H}_2\text{)} = 32672,4 \text{ MJ/t(CH}_3\text{OH)} = \\ 9075,67 \text{ kWh/t(CH}_3\text{OH)}$$

Würde die Elektrolyse in Deutschland betrieben und durch den deutschen Strommix mit elektrischer Energie versorgt, entstehen:

$$9075,67 \text{ kWh} * 625 \text{ g/kWh} = \mathbf{5,67 \text{ t(CO}_2\text{)/t(CH}_3\text{OH)}}$$

was in etwa dem vierfachen Wert der zu bindenden CO₂-Menge aus dem Kraftwerk entspräche und damit unrealistisch ist. Dies war zu erwarten, da sich die Energieträger Erdgas, Erdöl oder Kohle auch direkt als Rohstoff für die Wasserstoffherstellung eignen und sich ein Umweg über die Elektrolyse nicht eignet.

Methanolsynthese aus CO₂, mit H₂ aus Wasser-Elektrolyse und Strom aus Wasserkraft

Da die Strombereitstellung für die Elektrolyse aus fossilen Energieträgern immer zu erheblichen CO₂-Emissionen führt, ist nur eine Betrachtung von erneuerbaren Energieträgern sinnvoll. Für diesen Vergleich wird die Stromerzeugung mittels Wasserkraft bilanziert, wobei keine strombedingten CO₂-Emissionen entstehen. Im Ergebnis werden hier netto 1,38 t CO₂ in der Reaktion gebunden.

Spezifische CO₂-Emissionen der Methanolsynthese

Vergleicht man das klassische Verfahren zur Methanolsynthese mit dem CO₂-basierten Verfahren, so fällt auf, dass die klassische Methode viel weniger CO₂ emittiert (Tabelle 10). Der Stromverbrauch zur Herstellung von Wasserstoff ist sehr hoch. Hierfür ist entscheidend, ob der Strombedarf CO₂-frei zur Verfügung gestellt werden kann. Die Menge an Erdgas, die zur Methanolsynthese benötigt wird, liegt bei allen Methoden in einer ähnlichen Größenordnung. Zusammenfassend bedeutet das, dass die Methanolsynthese auf Basis von CO₂ nur dann einen Betrag zum Klimaschutz leisten kann, wenn der Strombedarf für die Elektrolyse CO₂-frei zur Verfügung gestellt werden kann.

Tabelle 10: CO₂-Emissionen der Methanolsynthese

Methode und Vorketten	Spezifische CO ₂ -Emissionen [t CO ₂ /t Methanol]				(5) Gebundenes CO ₂ [t]	(6) = (4)-(5) Freigesetzte Menge CO ₂ [t]	Erdgas [GJ]
	(1) Direkt	H ₂ -Produktion		(4) = (1)+(2)+(3) Summe			
		(2) Direkt	(3) Stromvorkette				
Klassische Methanolsynthese	0,24	-	-	0,24	-	+0,24	30,85
Methanol aus CO ₂ – H ₂ aus Erdgas	-	1,89	0,02	1,91	1,38	+0,53	31,73
Methanol aus CO ₂ – H ₂ aus Elektrolyse mit Strom aus deutschem Strommix	-	-	5,67	5,67	1,38	+4,29	-
Methanol aus CO ₂ – H ₂ aus Elektrolyse mit Strom aus Wasserkraft	-	-	-	-	1,38	-1,38	-

Quelle: eigene Berechnung

ITMC 2009

Anwendungen

Die weltweite Nachfrage nach Methanol wird derzeit auf ca. 30 Mio. t geschätzt. Mehr als 70 % des produzierten Methanols wird in der chemischen Synthese eingesetzt [Althaus et al., 2007].

Bei vielen Methanol-Anwendungen erfolgt keine über den Gebrauch hinausgehende Fixierung von CO₂. Dies gilt insbesondere für die Anwendung im Kraftstoffbereich als Biofuels oder Biodiesel (als Methylester), auch wenn diese große Mengen an Methanol verbrauchen. Allerdings stellen Kraftstoffe unter Umständen interessante lagerfähige Formen dar und würden in diesem Fall längere Fixierungsdauern aufweisen.

Im Bereich Kraftstoffe gibt es vielfältige Anwendungsgebiete für Methanol. So kann Methanol selbst oder in Form des Dimethylethers als Kraftstoff für Verbrennungsmaschinen eingesetzt werden. Etabliert ist ebenfalls die Umwandlung von Methanol zu MTBE (Methyl-tert-butylether) (Produktion 2000: 7,8 Mio. t) [Althaus et al., 2007].

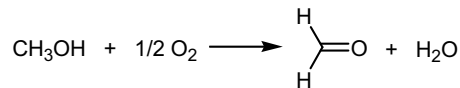
Dieses findet Verwendung als Antiklopf-Additiv für Ottokraftstoffe. Ferner gibt es die Umesterung von Fetten mit Methanol zu Pflanzenölmethylestern, die als Biodiesel eingesetzt werden.

Weiterhin ist es möglich, Methanol zu Kohlenwasserstoffgemischen im sog. MTG-Prozess (methanol to gasoline) umzusetzen. Die direkte Synthese von Kohlenwasserstoffen (Alkane, Alkene und Alkanole) aus Synthesegas ist im Fischer-Tropsch-Prozess möglich. Mit Synthesegas oder Methanol aus regenerativen Quellen ist ein CO₂-fixierender Zugang zur Petrochemie daher möglich.

Ein weiteres wichtiges Folgeprodukt ist Methylmethacrylat (MMA) (Produktion 2000: 0,8 Mio. t) [Althaus et al., 2007]. Damit kann auch in PMMA (Polymethylmethacrylat) CO₂ technisch fixiert werden. Allerdings ist die Menge an fixiertem CO₂ gering, da die zu ersetzende Methylgruppe nur 17 % des Polymers ausmacht.

Eine langfristige CO₂-Fixierung erfolgt über ein wichtiges Folgeprodukt von Methanol, das in großen Mengen in der chemischen Industrie hergestellt wird: Formaldehyd (Produktion 2000: 9,6 Mio. t) [Althaus et al., 2007]. Die Formaldehydsynthese aus Methanol erfolgt durch Luftoxidation in einer exothermen Reaktion, so dass kein nennenswerter Energieverbrauch ausgehend von Methanol erfolgt (Abbildung 32).

Abbildung 32: Herstellung von Formaldehyd



Quelle: eigene Darstellung

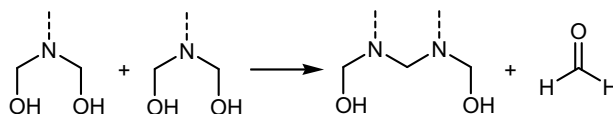
ITMC 2009

Die Anforderungen an die Reinheit des einzusetzenden CO₂ sind für die Methanolsynthese hoch in Bezug auf H₂S (H₂S < 0,1 ppm). Formaldehyd wird u.a. als Ausgangsstoff zur Herstellung von Aminoplasten wie UF (Urea-Formaldehyd)-, MF (Melamin-Formaldehyd)- und PF (Phenol-Formaldehyd)-Harzen eingesetzt. Die daraus resultierenden Duromere haben als Lacke, Holzwerkstoffe, Composites oder Schäume eine einige Jahre oder Jahrzehnte lange Lebensdauer.

Für die auf Formaldehyd basierenden Duromere ergeben sich im Rahmen der CO₂-Fixierung neue Anwendungsmöglichkeiten. Die viel diskutierte Formaldehyd-Emissionen spielen aufgrund des Zusatzes von Additiven keine große Rolle mehr. Eine moderne Maßnahme sind photokatalytische Farben, die für den Innen- und Außenbereich geeignet sind. Sie enthalten Titandioxid in der photokatalytisch aktiveren Anatas-Modifikation, das zusätzlich dotiert ist, um die Bandlücke von 3,2 eV (entspricht nahem UV, 390nm) soweit zu senken, dass auch Kunstlicht oder durch Fensterscheiben gefiltertes Licht zur Oxidation von Formaldehyd ausreicht.

Die Forcierung bekannter Polymere könnte einen Beitrag zur CO₂-Bindung leisten. Aminoplasten (UF- und MF-Harze) sind technisch verfügbare Duromere, deren Kohlenstoffanteil vollständig aus fixiertem CO₂ (Formaldehyd über Methanol, Harnstoff direkt aus CO₂) aufgebaut werden könnte (Abbildung 33).

Abbildung 33: Vernetzungsmechanismus von Aminoplasten



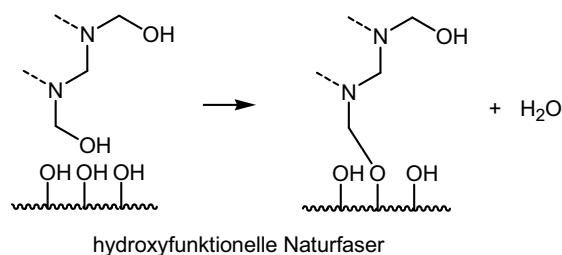
Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Dort, wo petrochemisch basierte Thermoplasten in den letzten 50 Jahren Duromere in großen Mengen ersetzt haben, könnte eine Rücksubstitution erfolgen. Die Mehrkosten könnten geringer sein als bei der Einführung neuer Werkstoffe. Wenn von den weltweit verwendeten Kunststoffen etwa 10 % aus technisch fixiertem CO₂ aufgebaut würden, dann würde das Potenzial ca. 20 Mio. t/Jahr betragen.

Für Holz-Aminoplast-Werkstoffe können neue Anwendungsgebiete erschlossen werden, wie z.B. für Wärmeisolierungen in Gebäuden. Ferner sind Composites aus Aminoplasten mit Fasern aus nachwachsenden Rohstoffen (Jute, Flachs, Hanf, Holzschliff) prinzipiell herstellbar, wohingegen pflanzliche Fasern mit technischen Thermoplasten nur unter spezieller Behandlung brauchbare Composites ergeben. Hierbei wird die Oberfläche der Fasern oder die Polymermatrix so modifiziert, dass es zu einer Ankopplung an der Grenzfläche kommt (Abbildung 34).

Abbildung 34: Füllstoffankopplung Aminoplaste



Quelle: eigene Darstellung

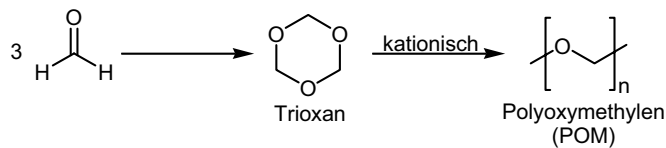
ITMC 2009

Bei Aminoplasten geschieht dies ohne weitere Additive, da die Hydroxymethylgruppen am Stickstoff leicht mit den stark OH-funktionalisierten, meist Cellulose-basierten

Naturfasern reagieren. Aminoplasten sind daher attraktive Polymersysteme, die ohne Kohlenstoff aus fossilen Energieträgern auskommen könnten.

Ein bereits etablierter technischer Thermoplast ist Polyoxymethylen (Polyformaldehyd, POM), der durch kationische Polymerisation des zyklischen Trimmers des Formaldehyds, Trioxan, zugänglich ist (Abbildung 35).

Abbildung 35: Herstellung von Polyoxymethylen (POM)



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Bei geeigneter Wasserstoffquelle könnte POM vollständig aus technisch fixiertem CO₂ aufgebaut werden. POM ist von den großtechnisch verfügbaren Thermoplasten ohne flüssigkristalline Eigenschaften der mit dem höchsten E-Modul (unverstärkt). Die Zähigkeit kann durch Comonomere wie Dioxolan oder externe Schlagzähmodifikatoren wie thermoplastische Polyurethane (TPU) verbessert werden. Schon heute ist POM ein etablierter Werkstoff, von dem ca. 0,5 Mio. t/Jahr produziert wird. Er könnte aber auch Polyolefine substituieren, was in der Regel mit einem Qualitätsgewinn und damit auch höherer Lebensdauer der Verbrauchsartikel verbunden wäre. Dies wäre gleichbedeutend mit längeren Fixierungszeiten.

Essigsäure ist ein weiteres Folgeprodukt, das aus Methanol und Kohlenmonoxid hergestellt werden kann. Die Produktion betrug 2000 ca. 2,7 Mio. t [Althaus et al., 2007]. Das verwendete CO kann dabei ebenfalls aus regenerativen Quellen stammen. Aus Essigsäure, Ethylen und Luftsauerstoff ist unter Katalyse mit Palladiumverbindungen Vinylacetat zugänglich, das als (Co)monomer Verwendung findet. So können auch EVA (Polyethylenvinylacetat) und ähnliche Polymere zur CO₂-Fixierung beitragen.

Zukunftsansichten

Aminoplasten sind für zukünftige Anwendungen besonders interessant, da sie schon jetzt die größte Gruppe technisch verfügbarer Polymerwerkstoffe sind, deren Kohlenstoffanteil vollständig aus fixiertem CO₂ aufgebaut werden kann (Formaldehyd über Methanol, Harnstoff direkt aus CO₂). Gerade auch Composites aus Aminoplasten mit Fasern aus nachwachsenden Rohstoffen scheinen vielversprechend. Das CO₂-Fixierungspotenzial ist aufgrund der langfristigen Anwendungen sehr hoch. Daher bilden Aminoplasten attraktive Polymersysteme, herstellbar ohne Kohlenstoff aus fossilen

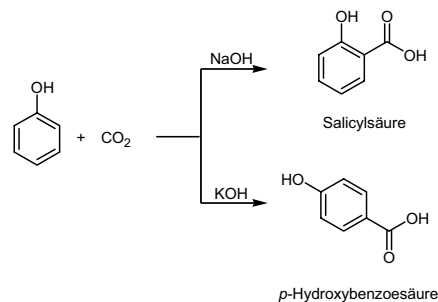
Quellen. POM hat das Potenzial, hinsichtlich CO₂-Fixierung zu einem der bedeutendsten Thermoplasten zu werden.

IV.4.3 Synthese von Salizylsäure und *p*-Hydroxybenzoesäure

Herstellung

Die Synthese von Salizylsäure erfolgt nach dem Kolbe-Schmitt-Verfahren, bei dem Natriumphenolat bei hohen Temperaturen und Drücken mit CO₂ umgesetzt wird. Die hohe *ortho*-Selektivität zur Salizylsäure wird durch den Chelateffekt des Natriums erzeugt, während Kaliumphenolat fast ausschließlich *p*-Hydroxybenzoesäure (PHB) liefert (Abbildung 36).

Abbildung 36: Herstellung von Salizylsäure und *p*-Hydroxybenzoesäure



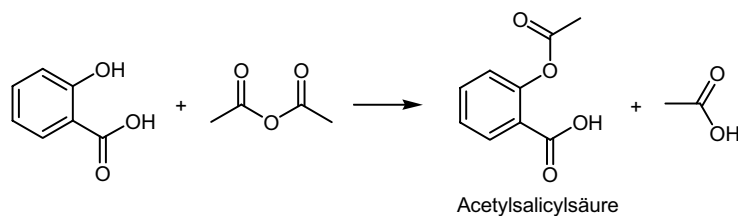
Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Anwendungen

Salizylsäure findet Anwendung in der Herstellung von Acetylsalicylsäure (Abbildung 37). Allerdings ist der Zeitraum der CO₂-Fixierung eher niedrig, da CO₂ sofort nach Anwendung wieder freigesetzt wird.

Abbildung 37: Herstellung von Acetylsalicylsäure



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

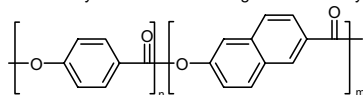
p-Hydroxybenzoesäure dient in erster Linie zur Herstellung ihrer Ester, der Parabene, die als Konservierungsmittel bekannt sind. Eine CO₂-fixierende Anwendung ist die Herstellung von LC-Polyestern (flüssigkristalline Polyester), hauptsächlich eingesetzt in der Elektronikindustrie als Hochleistungsmaterial. Dabei ist oft *p*-Hydroxybenzoesäure die Hauptkomponente, manchmal zusammen mit Hydroxynaphthoesäure, die ebenfalls in einer Kolbe-Schmitt-Synthese aus Naphthol und CO₂ zugänglich ist.

Bei der Verwendung von *p*-Hydroxybenzoesäure oder Salizylsäure als Co-Bausteine in Standardpolyestern wie z.B. PET (Polyethylenterephthalat) oder PBT (Polybutylenterephthalat) können die entsprechenden Acetoxybenzoesäuren als reaktive Komponenten eingesetzt werden (Abbildung 38).

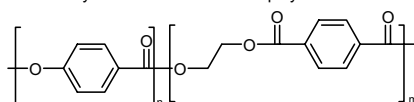
Auch in Bisphenol-A-Polycarbonat sind beide Produkte, insbesondere aber *p*-Hydroxybenzoesäure, in einem umesternden Schmelzverfahren mit Diphenylcarbonat einbaubar, wobei ein Polyester碳酸at resultiert. Der Anteil an fixiertem CO₂ könnte auf deutlich über die aus der Carbonat-Einheit stammenden 10 % gesteigert werden bezogen auf eine Polycarbonat-Produktion von über 1 Mio. t/a. Da die Kolbe-Schmitt-Synthese mit relativ großen Mengen der unempfindlichen Alkalihydroxide als Katalysator erfolgt, sind die Anforderungen an die Reinheit des verwendeten CO₂ gering (Pipeline-taugliches CO₂ erscheint ausreichend).

Abbildung 38: *p*-Hydroxybenzoesäure (PHB) als Polymerbaustein

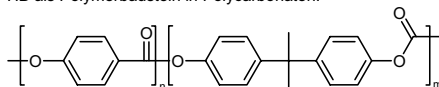
PHB als Polymerbaustein in flüssigkristallinen Polyestern:



PHB als Polymerbaustein in Standardpolyestern:



PHB als Polymerbaustein in Polycarbonaten:



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Zukunftsaussichten

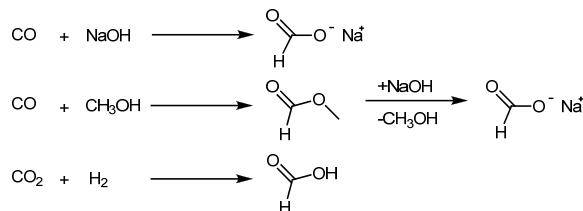
Vielversprechend scheint der Einsatz von Salizylsäure und *p*-Hydroxybenzoesäure in Bisphenol-A-Polycarbonaten und Polyestern als Co-Bausteine. LC-Polyester könnten als Hochleistungs- und Hochmodul-Polymere einen kleineren Beitrag leisten.

IV.4.4 Synthese von Ameisensäure

Herstellung

Ameisensäure wird üblicherweise durch Reaktion von CO mit Alkalihydroxiden oder Methanol und anschließender Verseifung des Methylesters hergestellt. Das CO kann durch vorherige Einstellung des Boudouard-Gleichgewichts aus CO₂ und Kohle hergestellt werden. Ferner wurden Wege zur selektiven Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure entwickelt (Abbildung 39) [Leitner, 1995].

Abbildung 39: Herstellung von Ameisensäure



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Anwendungen

Der weltweite Markt für Ameisensäure beträgt ca. 0,6 Mio. t/a [Ausfelder & Bazzanella, 2008]. Verwendung finden Ameisensäure und ihre Salze als Konservierungsmittel und Enteisungsmittel. Die Säure dient zum Entkalken, als Beizmittel und als Lösungsklebstoff für Polyamide.

Aus Ameisensäuremethylester können DMF (Dimethylformamid) und Formamid hergestellt werden. Ersteres dient als Lösungsmittel, z.B. für die Verspinnung von Polyacrylnitril, letzteres als Edukt bei einem Verfahren zur Herstellung von Blausäure oder als Stabilisierungsmittel einzelsträngiger Nucleinsäuren.

Aus Natriumformiat kann durch Erhitzen Natriumoxalat hergestellt werden. So sind Oxalsäure und ihre Ester Folgeprodukte der Ameisensäure.

Innovativer scheint die Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel, z.B. bei Lötprozessen oder in der Leukart-Wallach-Reaktion. Hierbei fungiert Ameisensäure als Wasserstoffäquivalent. Ameisensäure kann als Brennstoff in Brennstoffzellen eingesetzt werden, entweder direkt (formira fuel cell von Tekion) oder nach Spaltung in CO₂ und Wasserstoff. CO₂ dient dabei als reversibles Transportvehikel für Wasserstoff, da es sich zu Ameisensäure hydrieren lässt und den Wasserstoff wieder an anderer Stelle abgeben kann [Ritter, 2007]. Die Speicherdichten sind dabei jedoch limitiert.

Zukunftsansichten

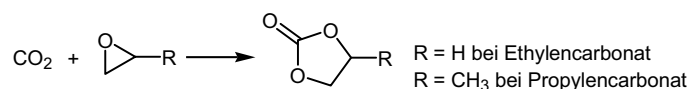
Ameisensäure könnte zukünftig in speziellen Anwendungen zum Betrieb von Brennstoffzellen verwendet werden. Eine Fixierung des CO₂ ist nach fertiger Technologieentwicklung möglich, da das CO₂ prinzipiell im Kreis geführt werden könnte.

IV.4.5 Synthese cyclischer Carbonate

Herstellung

Für die Synthese von 5-Ring-Carbonaten werden Epoxide mit Kohlendioxid umgesetzt (Abbildung 40) [Sakakura & Kohno, 2009]. Die Herstellung der Epoxide erfordert allerdings ebenfalls Energie. Für Ethylenoxid scheint die Bilanz perspektivisch positiv, da Ethylen prinzipiell durch Eliminierung von Bioethanol zugänglich ist und die Oxidation zum Epoxid direkt in einer exothermen Reaktion mit Luft erfolgen kann.

Abbildung 40: Herstellung cyclischer Carbonate



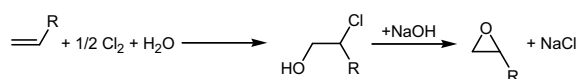
Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

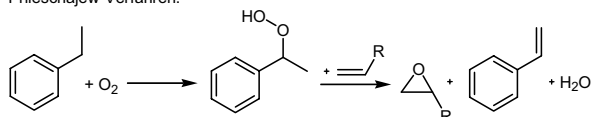
Die Herstellung von Propylencarbonat ist schwieriger, da der Ausgangsstoff Propylenoxid im Gegensatz zum Ethylenoxid nicht durch direkte Luft-Oxidation des Olefins in einer exothermen Reaktion hergestellt werden kann (Abbildung 41). Daher führt die Propylenoxidproduktion selbst zu einer erheblichen CO₂-Emission.

Abbildung 41: Herstellung von Epoxiden

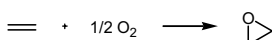
Chlorhydrinverfahren:



Prileschajew-Verfahren:



Direktoxidation von Ethylen:



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Ethylen kann prinzipiell aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. So liefert die Pyrolyse von Ethanol (Bioethanol aus Vergärung von Kohlehydraten) je nach Reaktionsbedingungen und Katalyse Mischungen aus Ethylen und Butadien.

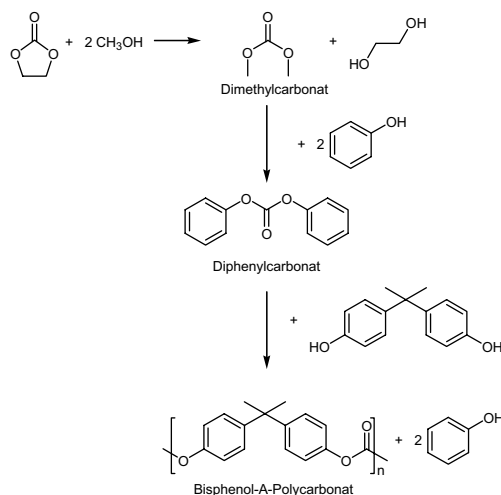
Anwendungen

Ethylencarbonat findet Verwendung als Lösungsmittel, z.B. bei der Verspinnung von Polyacrylnitril, als Edukt zur Synthese von Heterocyclen und als Lösungsmittel für Lithiumsalze in Lithiumbatterien. Propylencarbonat hat ähnliche Anwendungsgebiete, wobei die Anwendung als Kunststoffweichmacher oder in Kernsandbindemitteln der Gießereiindustrie hinzu kommt.

Eine bisher nicht großtechnisch genutzte Anwendung von Ethylencarbonat ist die Umesterung mit Methanol zu Dimethylcarbonat und weiter mit Phenol zu Diphenylcarbonat (Abbildung 42). Dadurch entsteht die Perspektive, CO₂ für die Dauer von Jahren bis Jahrzehnten in der Carbonateinheit des Polymerwerkstoffs PC (Bisphenol-A-Polycarbonat) zu binden.

Durch den geringen Gewichtsanteil der eingeführten CO-Gruppe am Gesamtpolymer ist der Anteil an fixiertem CO₂ auf 11 % begrenzt. Alternativ ist über die Umsetzung von Harnstoff mit Methanol zu Dimethylcarbonat und anschließend mit Phenol zu Diphenylcarbonat oder direkt mit Phenol zu Diphenylcarbonat die Einführung von CO₂ im Sinne einer Fixierung in Polycarbonatwerkstoffen prinzipiell möglich.

Abbildung 42: Umesterung der Polycarbonate



Zukunftsaussichten

Gute Zukunftsaussichten hat die Fixierung von CO₂ in der Carbonateinheit des Polymerwerkstoffs Polycarbonat, da das CO₂ so für Jahre oder Jahrzehnte gebunden werden könnte. Mengenmäßig hat derzeit Bisphenol-A-Polycarbonat die größte Bedeutung. Bei der Herstellung können cyclische Carbonate (Ethylencarbonat) indirekt als Überträger der Carbonateinheit eingesetzt werden.

IV.4.6 Synthese von Dimethylcarbonat

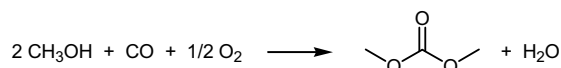
Herstellung

Dimethylcarbonat ist ein Zwischenprodukt für die organische Synthese und die Polymerherstellung. Es kann, wie bereits erwähnt, durch Umesterung von Ethylencarbonat mit Methanol oder durch Umsetzung von Methanol mit Harnstoff hergestellt werden (Abbildung 43) [Fujita et al., 2005]. Auch das zur Umesterung benötigte Ethylencarbonat kann durch Reaktion von Harnstoff (CO₂-Fixierung) mit Ethylenglykol oder Reaktion von Ethylenoxid mit CO₂ hergestellt werden.

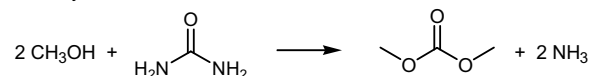
Nicht CO₂-fixierend ist die Herstellung über oxidative Carbonylierung mit CO, falls fossile Rohstoffe als C-Quelle eingesetzt werden, jedoch wird auch eine direkte Carboxylierung von Methanol beschrieben [Ballivet-Tkatchenko et al., 2006]. Das entstehende Wasser muss aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Letzteres hat bisher die Einführung dieses Verfahrens in die Technik verhindert.

Abbildung 43: Herstellung von Dimethylcarbonat

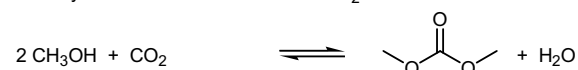
Dimethylcarbonat durch oxidative Carbonylierung von Methanol:



Dimethylcarbonat aus Harnstoff und Methanol:



Dimethylcarbonat aus Methanol und CO₂:



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Anwendungen

Die häufigste Anwendung für Dimethylcarbonat in der Synthese ist die als Methylierungsmittel [Tundo et al., 2004]. Dabei wird das gebundene CO₂ wieder freigesetzt. Zur CO₂-Fixierung führen Polymeranwendungen. So können aliphatische Dirole mit

Dimethylcarbonat zu Oligocarbonatdiolen umgesetzt werden, die als hydroxyfunktionelle Telechele für die Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden [Hofacker, 2006]. Die bereits erwähnte Umesterung mit Phenol führt zu Diphenylcarbonat, das weiter mit Bisphenol-A zu Polycarbonat umgeestert werden kann [Duex et al., 2009].

Ferner können Dimethylcarbonat sowie Diphenylcarbonat dazu dienen, Diamine in die Biscarbamate zu überführen, die dann zu den Diisocyanaten eliminiert werden können [Garcia Deleon et al., 2002]. Auf diese Weise könnte fixiertes CO₂ in die Polyurethanchemie eingeführt werden. So könnte HDI (Hexamethylendiisocyanat) 33 % fixiertes CO₂ enthalten. Hier besteht allerdings noch Forschungsbedarf.

Alternativ kann CO₂ zur Herstellung von Phosgen eingesetzt werden. Damit würde Zugang zur Polyurethanchemie ermöglicht werden. Auch in diesem Gebiet besteht noch Forschungsbedarf.

Zukunftsansichten

Vielversprechend scheint der Einsatz von Dimethylcarbonat als aktives Kohlensäurederivat in Polymeranwendungen wie Polycarbonaten und Polyurethanen.

IV.4.7 Direktsynthese von Polymeren über Copolymerisation mit CO₂

Herstellung

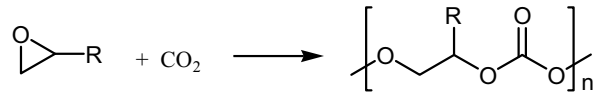
Aliphatische Polycarbonate sind durch die Umesterung von Dimethylcarbonat und aliphatischen Diolen zugänglich. Attraktiv ist auch die direkte Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ (Abbildung 44).

Grundsätzlich unterscheidet man hier zwei verschiedene Wege: Verwendet man Cobalt- oder Chrom-Salen-Komplexe oder Zinkverbindungen wie Zinkglutarat als Katalysatoren zusammen mit den Ausgangsstoffen CO₂ und Epoxid, so erhält man in einer alternierenden Copolymerisation Polycarbonate [Coates & Mooren, 2004]; verwendet man hingegen DMC-Katalysatoren (Doppelmetallcyanidkatalysatoren), so erhält man Polyetherpolycarbonatpolyole, bei denen neben den Carbonateinheiten auch Ethereinheiten gebildet werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von Diinen mit CO₂ (Abbildung 45). Dadurch sind Polypyrrone katalysator- und initiatorfrei zugänglich. Diese spielen in der Praxis allerdings keine große Rolle [Tsuda et al., 1995].

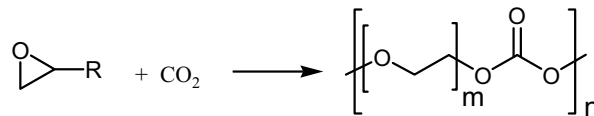
Abbildung 44: Copolymerisation von Epoxiden und CO₂

Salen-Komplexe oder Zn-Salze als Katalysator:



alternierende Copolymerisation

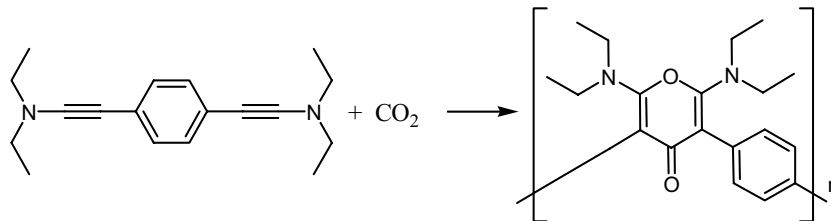
DMC-Katalysatoren:



Polyetherpolycarbonate

Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Abbildung 45: Herstellung von Polypyronen

Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Anwendung

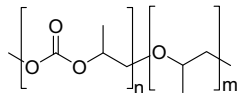
Aliphatische Polycarbonate werden derzeit als Porenbildner in der Keramikindustrie eingesetzt. Polyole finden Anwendung in Polyurethanen und öffnen somit den Weg für CO₂ in die klassischen Polyurethan-Märkte wie zum Beispiel Baustoffe, Bauschäume und Dämmmaterial. Vorteil dieser Anwendung ist die mögliche Fixierung von CO₂ über lange Zeiträume (Jahre oder Jahrzehnte).

Die Polyethercarbonate weisen Glastemperaturen unter 0°C auf und sind daher bereits jetzt als Weichsegmente für thermoplastische Elastomere wie TPU einsetzbar. Potenzielle Anwendungsgebiete für Polyalkylencarbonate (Abbildung 46) sind Thermoplasten.

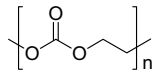
Bei amorphen Thermoplasten ist eine Glas temperatur²⁷ von über 100°C erforderlich, bei teilkristallinen Thermoplasten ein Kristallitschmelzpunkt von über 100°C. Ausnahmen bilden Nischenanwendungen im biomedizinischen Bereich oder im Bereich bioabbaubarer Kunststoffe. Polycyclohexylencarbonat oder Polylimonenoxidcarbonat haben ausreichend hohe Glas temperaturen, sind jedoch relativ spröde. Forschungsbedarf besteht also bei der Bereitstellung von verfügbaren Polyalkylencarbonaten mit nutzbarer Glas temperatur, bevorzugt > 80°C. Damit könnte auch ein mengenmäßig großer Markt erschlossen werden, der eine hohe CO₂-Fixierung beinhalten könnte.

Abbildung 46: Polyalkylencarbonat

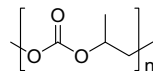
Polyethercarbonat:



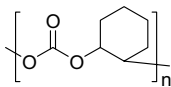
Polyethylencarbonat:



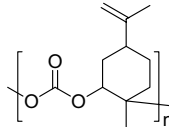
Polypropylencarbonat:



Polycyclohexylencarbonat:



Polylimonenoxidcarbonat:



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Zukunftsansichten

Polyurethan-Anwendungen mit Polyetherpolycarbonatpolyolen haben aufgrund ihrer hohen CO₂-Fixierungsdauer sehr gute Zukunftsansichten. Um aliphatische Polycarbonate als technische Thermoplaste einzusetzen, müssten weitere Vorarbeiten geleistet werden, da derzeit Gebrauchstemperatur und Zersetzungstemperatur zu niedrig liegen.

Der Reinheitsgrad des benötigten CO₂ hängt von den verwendeten Katalysatoren ab. So ist Zinkglutarat unter anderem aufgrund der hohen Einsatzmengen gegen SO₂

²⁷ Die Glas temperatur (T_g) ist die Temperatur, bei der amorphe oder teilkristalline Polymere vom festen Zustand in den flüssigen Zustand übergehen. Sie ist für jeden Kunststoff spezifisch, so dass man Kunststoffe anhand ihrer Glasübergangstemperatur unterscheiden kann.

und H₂S-Verunreinigungen <1000ppm relativ unempfindlich. Für DMC- und Salen-Katalysatoren liegt bislang keine Literatur zu den Verunreinigungen in CO₂ vor.

IV.4.8 Herstellung weiterer Polymerbausteine

Herstellung

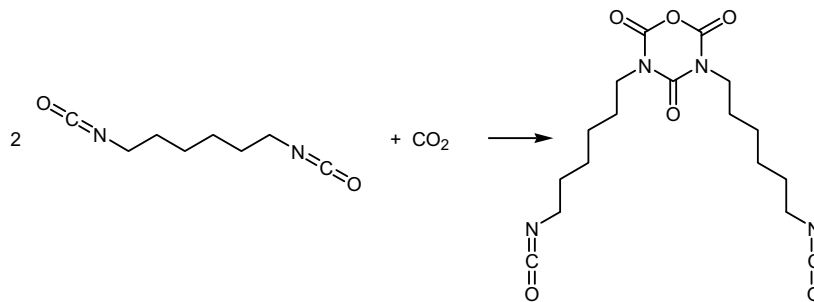
Ein immer wieder propagiertes Ziel ist die Herstellung von Isocyanaten ohne Phosgen, idealerweise mit CO₂. Für verschiedene Isocyanate ist dieses Ziel prinzipiell erreicht.

Anwendungen

Isocyanate können mit CO₂ unter Ausbildung von Oxadiazintronen reagieren (Abbildung 47) [Katmatani & Fujita, 1986].

Multifunktionelle cyclische Carbonate können als Bausteine für Polymere dienen. Aus epoxidiertem Sojaöl lassen sich mit CO₂ cyclische Carbonate herstellen [Doll & Erhan, 2005]. Diese reagieren mit bifunktionellen primären oder sekundären Aminen unter Ausbildung von Urethangruppen zu einem Duomer-Netzwerk. Hier kommt es zu einer Symbiose der Themen CO₂-Fixierung und nachwachsende Rohstoffe. Interessant ist, dass bei der Reaktion cyclischer Carbonate mit Aminen Urethangruppen ohne Beteiligung eines Isocyanats gebildet werden.

Abbildung 47: Herstellung von Oxadiazintronen



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

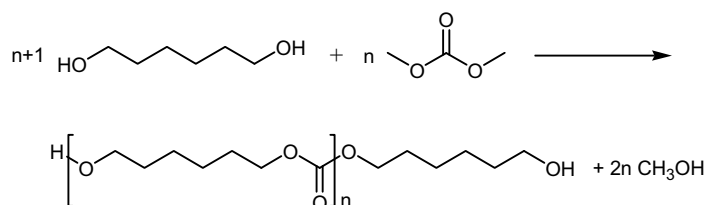
p-Hydroxybenzoesäure und im eingeschränkten Maß auch Salicylsäure können als Cobausteine in Polyestern oder Polycarbonat eingesetzt werden. Flüssigkristalline Polyester (LPC) können auch zu 50-80 % aus *p*-Hydroxybenzoesäure (PHB) aufgebaut werden.

Potenziell interessante Reaktionen sind die Direktcarboxylierungen von Olefinen oder nicht aktivierten Aromaten zu Acrylsäuren oder aromatischen Disäuren [Graham

et al., 2007]. Die Direktcarboxylierung von Ethylen wird in der Literatur skeptisch beurteilt, die Direktcarboxylierung von Naphthalin bei geringem Umsatz wird in der Patentliteratur beschrieben [Brownscombe et al., 2001].

CO₂ kann in geringen Mengen in carboxyterminierte Telechele eingebaut werden, indem anionisch gestartete Polymerisationen, z.B. von Butadien oder Styrol, mit CO₂ abgebrochen werden. Des Weiteren ist die Herstellung von aliphatischen Oligocarbonaten aus Dimethylcarbonat und Diolen möglich (Abbildung 48).

Abbildung 48: Herstellung von aliphatischen Oligocarbonaten aus Dimethylcarbonat und Diolen



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

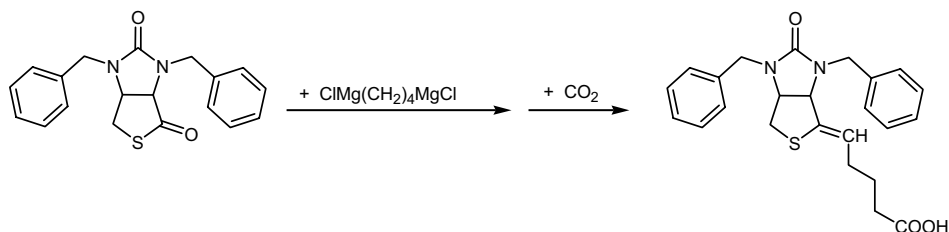
Zukunftsaussichten

Im Bereich der auf Basis von CO₂ aufgebauten Polymere spielen vor allem Polyurethane und Polyester aufgrund ihrer hohen CO₂-Fixierungsdauer eine große Rolle.

IV.4.9 Herstellung von Pharmazeutika und Feinchemikalien

Die Reaktion von Grignard-Reagenzien oder anderen Metallalkylen mit CO₂ ist eine im Laboratoriumsmaßstab seit 1906 erprobte Methode zur Herstellung von Carbonsäuren. Für die Herstellung von Chemikalien im großindustriellen Maßstab ist sie jedoch ungeeignet. Einige Wirkstoffsynthesen bedienen sich dennoch dieser Methode, so zum Beispiel bei der Herstellung von Biotin (Abbildung 49) [Koop et al., 2001].

Abbildung 49: Herstellung von Biotin



Quelle: eigene Darstellung

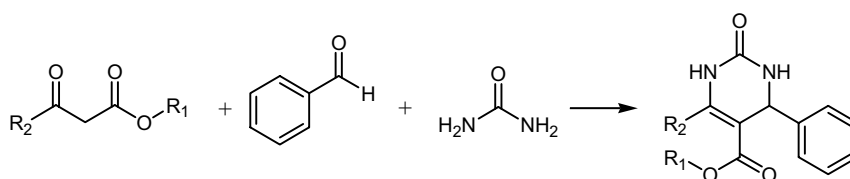
ITMC 2009

Ein weiteres Beispiel ist die Herstellung Isotopen-markierter Carbonsäuren für Metabolit-Studien oder diagnostische Verfahren [Wirz & Kueng, 1983, Yajima et al., 1996]. Hierbei wird $^{11}\text{CO}_2$ oder $^{14}\text{CO}_2$ mit Grignardverbindungen wie Heptylmagnesiumchlorid oder Benzyloxymethylmagnesiumchlorid umgesetzt.

Harnstoff ist ein gängiges Ausgangsprodukt von Heterocyclensynthesen und tritt relativ häufig als Edukt für die Herstellung von Wirkstoffen auf. Die Biginelli-Reaktion dient der Herstellung pharmakologisch wirksamer Dihydropyrimidinone (Abbildung 50) [Kappe, 2000].

Es handelt sich hier um eine unter milden Bedingungen ablaufende Dreikomponentenreaktion von Harnstoff, Benzaldehyden und Acetoacetaten. Die Reaktion kann auch auf Festphasen automatisiert und miniaturisiert werden, wodurch die Möglichkeit entsteht, durch Kombinatorik eine Vielzahl von Molekülen herzustellen, aus denen diejenigen mit den geforderten Eigenschaften herausgesucht werden können. Auch enantioselektive Varianten der Reaktion wurden entwickelt.

Abbildung 50: Biginelli-Reaktion



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Die Bucherer-Reaktion ermöglicht die Herstellung von Hydantoinen aus Cyanhydrinen und Ammoniumcarbonat oder aus α -Aminonitrilen, Zwischenprodukten der Aminosäuresynthese nach Strecker, und CO_2 [Bucherer & Steiner, 1934]. Anwendung finden die N,N-Dibrom- und N,N-Bishydroxymethyl-Derivate des 5,5-Dimethylhydantoinen als Biozide in der Schädlingsbekämpfung. Ähnlich verläuft die Synthese von Chinazolinen aus Anthranilsäurenitril und CO_2 oft mit DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) als Katalysator [Kikelj, 2004, Mizuno, 2002].

IV.5 Herstellung anorganischer Stoffe

IV.5.1 Calcit

Ein bedeutendes anorganisches Produkt, das aus CO_2 hergestellt wird ist Calcit, CaCO_3 , in definierten Reinheitsgraden und Teilchengrößen [Fakeev, 2004, Tamura & Tsuge, 2006]. Es wird mit CO_2 aus Calciumhydroxid-Suspensionen oder Calciumsal-

zen in Gegenwart von Ammoniak gefällt. Anwendungsgebiete sind Füllstoffe für Kunststoffe, Lacke und pharmazeutische Präparate, als Glasrohstoff in reiner Form für optische Gläser oder für Lumiphore. Es findet keine CO₂-Fixierung statt, da das für die Synthese benötigte Calciumoxid durch Brennen von Kalk hergestellt wurde.

IV.5.2 Hydrotalcid

Hydrotalcid wird aus Magnesiumoxid, CO₂ und Natriumaluminat hergestellt, wobei ein Teil des CO₂ im Produkt verbleibt [Yon et al., 2002]. Hydrotalcid wird in der Medizin als Neutralisationsmittel für Magensäure eingesetzt. Andere Anwendungen sind Katalysatoren (Aldolreaktionen, Umesterung von Polyestern, als Trägermaterial im Methan-Reforming). Hydrotalcid kann auch für die reversible Adsorption von CO₂ eingesetzt werden.

IV.5.3 Weitere Anwendungsgebiete

Oft dient CO₂ als Fällungsmittel zur Isolierung von Metallen [Sanuki et al., 2000, Xu & Zhu, 2005]. So wird Nd(III)carbonat aus einer Lösung des Versatats in Kohlenwasserstoffen gefällt oder SrCO₃ aus einer Lösung des Chlorids in Isoamylalkohol. CO₂ kann auch als Neutralisationsmittel für Abwässer dienen, z.B. aus der Stahlindustrie, oder zur Einstellung des pH-Wertes (Papierindustrie) [Choi et al., 2002, Leigraf et al., 2002]. Ferner kann die Umsetzung von Magnesium- oder Calciumsilikaten mit CO₂ zu einer langfristigen Fixierung beitragen [Zevenhoven et al., 2006].

IV.6 Physikalische Nutzung

IV.6.1 Enhanced Oil Recovery / Enhanced Gas Recovery (EOR / EGR)

Seit den 80er Jahren wird CO₂ zur verbesserten Förderung von Erdöl und Erdgas (EOR: Enhanced Oil Recovery bzw. EGR: Enhanced Gas Recovery) eingesetzt. Primäres Ziel dieser Technik ist bis dato, die Ausbeute bestehender Lagerstätten zu erhöhen. Durch das Einpressen von Kohlendioxid in Erdöl- und Erdgasfelder kann der Förderdruck der Lagerstätte durch ein inertes Medium erhöht werden und die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen durch das hohe Lösevermögen des überkritischen Kohlendioxids für hydrophobe Stoffe wie Erdöl erhöht werden. In Erdöllagerstätten geht die Erhöhung des Drucks einher mit der Erniedrigung der Viskosität des CO₂-Öl-Gemisches, in Erdgaslagerstätten bedingt der erhöhte Druck eine verbesserte Förderung. Ein Teil des gelösten CO₂ wird zusammen mit dem Erdöl wieder an die Oberfläche gefördert und muss aus dem Erdöl- / Erdgas-CO₂-Gemisch abgetrennt werden. Durch die Einpressung von CO₂ in Erdölfelder können bis zu 15 % mehr Erdöl gewonnen werden, welches die Nutzung von CO₂ wirtschaftlich attraktiv gestalten kann [Davison et al., 2001].

EOR unter Nutzung von Kohlendioxid wird seit vielen Jahren praktiziert, und es kann auf langjährige Erfahrung zurück gegriffen werden. Die Verfahren haben einen aus-

gereiften Stand der Technik erreicht. Im Bereich der EGR kann derzeit nicht auf Erfahrungen auf der Basis von Demonstrationsprojekten zurückgegriffen werden. Es existieren noch wenige praktische Erkenntnisse über die Vermischungsprozesse in der Gaslagerstätte von injiziertem CO₂/Erdgas und über die Notwendigkeit einer Gastrennung zur Aufbereitung des Erdgases [Radgen et al., 2006]. Theoretische Laborversuche lassen aber derzeit den Schluss zu, dass durch geeignete Injektionsvorgänge (z. B. unterschiedliche tiefe Injektions- und Förderbohrung) eine Vermischung von Erdgas und CO₂ vermieden werden kann.

Bis jetzt lag der Fokus bei der EOR/EGR auf der Maximierung der Menge an geförderten Kohlenwasserstoffen. Der Nachweis des sicheren Verbleibs des CO₂ in der Lagerstätte steht bei einigen Projekten noch aus. Eine Anpassung der Verfahren an die neuen Rahmenbedingungen ist somit zwingend notwendig. Derzeit ist nicht hinreichend geklärt, ob das CO₂ langfristig nicht wieder an die Oberfläche und damit in die Atmosphäre gelangt. Über geeignete Mess- und Überwachungsverfahren muss geklärt werden, ob ein sicherer Einschluss gewährleistet werden kann. Diese Nachweise und Überwachungsoptionen werden sich individuell für jedes Speicherprojekt unterscheiden.

Das derzeit größte Projekt zur EOR wird im kanadischen Weyburn durchgeführt. Bei der derzeit laufenden zweiten Projektphase werden pro Tag über 5.000 t CO₂ über eine 320 km lange Pipeline von einer Synthesegasanlage in Dakota, USA, zum Ölfeld Weyburn in Kanada transportiert und kommerziell zur EOR genutzt. Es werden geologische Untersuchungen bezüglich des unterirdischen Verbleibs des CO₂ angestellt [IEAGHG, 2007].

IV.6.2 Enhanced Coal Bed Methane (ECBM)

Die Suche nach Speichermöglichkeiten in der Nähe von Emittenten, die den Transportaufwand für das abgeschiedene CO₂ minimieren würden, lässt auch Kohlelagerstätten in den Blick rücken. Seit einigen Jahren wird daher auch die Speicherung von CO₂ in Kohlelagerstätten diskutiert. Die Speicherung von CO₂ in Kohleflözen kann in die zwei Kategorien abgebaute Kohleflöze und tief gelegene, derzeit wirtschaftlich nicht abbaubare Kohleflöze unterschieden werden [Radgen et al., 2006].

Der Speichermechanismus von CO₂ in Kohleflözen kann in drei Prozesse unterteilt werden: Die Einspeicherung von CO₂ als eigene Phase; die Lösung von CO₂ im Porenwasser und die Adsorption an der Kohlenoberfläche. Bei letzterem Effekt, der für die Einspeicherung von CO₂ in Kohleflöze als wichtigster angesehen wird, wird das CO₂ an der Oberfläche der Kohle adsorbiert. Da Kohle eine größere Affinität zur Bindung von CO₂ besitzt als von Methan, welches ein maßgeblicher Bestandteil des Grubengases ist, wird das vorher an den Kohlestrukturen angelagerte Methan freigesetzt. Die Nutzung des so freigesetzten Grubengases (Coal Bed Methane kurz CBM)

kann zu einem Mehrwert der CO₂-Speicherung führen, indem es aufgefangen und genutzt wird.

Große Unsicherheiten bestehen derzeit jedoch bei der Sicherstellung der Methan-nutzung und Vermeidung unkontrollierter Freisetzung von Methan und CO₂ durch Strukturbrüche in den geologischen Formationen. Die unkontrollierte Freisetzung von Methan würde den klimawirksamen Effekt der Speicherung von CO₂ konterkarieren, da die Klimawirksamkeit von Methan ein Vielfaches des von Kohlendioxids aufweist.

Bei der Nutzung von stillgelegten Kohlegruben ergeben sich Probleme aufgrund der teilweise weiten Stollenverzweigung und der daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Abdichtung alter Schachtsysteme. Weiterhin kann der geringere Druck in der Lagestätte zu Problemen bei der Injektion und zu strukturellen Problemen bei Überschreitung eines maximalen Druckes führen.

Bei der Nutzung von tiefen, wirtschaftlich nicht abbaubaren Kohleflözen muss gewährleistet werden, dass das durch den Adsorptionsprozess von CO₂ freigesetzte Methan aufgefangen und genutzt wird. Das flächendeckende Auffangen ist durch Strukturbrüche und sonstige Verwerfungen in den Deckgebirgen mit großen Problemen behaftet.

Im Rahmen des von der EU geförderten Projektes RECOPOL („Reduction of CO₂ Emissions by means of CO₂ Storage in Coal Seams in the Silesian Coal Basin of Poland“) wurde die sorptive Speicherung von CO₂ in Kohleflözen unter gleichzeitiger Gewinnung von Flözgas (Methan) untersucht. Im Rahmen des Projekts wurden in einem Feldversuch im Oberschlesischen Kohlerevier ca. 700 t CO₂ in ein 1200 m tiefes Kohleflöz injiziert und seine Ausbreitung über eine benachbarte Förderbohrung verfolgt. Die Ergebnisse des mittlerweile abgeschlossenen Projektes lassen darauf schließen, dass die Option einer CO₂-Speicherung in Kohleflözen deutlich pessimistischer eingeschätzt werden muss.

IV.6.3 Methoden für die reversible Adsorption von CO₂

Für die Abscheidung von CO₂ aus Gasgemischen werden vorwiegend Amine eingesetzt. Monoethanolamin und Methyldiethanolamin sind bereits etabliert. Dabei ist diskutierbar, ob nicht zum Teil die OH-Gruppe zum Carbamat umgewandelt wird, das mit der Aminogruppe Betaine bildet. Ohnehin ist der Übergang von reversibler Adsorption und reversibler chemischer Fixierung oft fließend.

Die Amine können auch auf mesoporösen Silikaten wie SBA.15 geträgert sein. Als Amine wurden Polyethylenamin und Triethanolamin beschrieben [Liu et al., 2007, Son et al., 2008]. Die Aminogruppen können auch über chemische Bindungen mit dem anorganischen Träger verbunden sein, z.B. durch die Reaktion von Aminosilanen mit Silikaten [Hiyoshi et al., 2004]. Die Adsorption von CO₂ und Aminen wird auch in Membranen eingesetzt [Zou & Ho, 2006]. So können Membranen zur CO₂-

Sequestrierung aus Polyvinylalkohol und Polyallylamin bestehen, vernetzt mit Formaldehyd.

Auch anorganische Systeme zur reversiblen CO_2 -Adsorption sind bekannt, wie CaO-CaCO_3 im Temperaturbereich von $700\text{-}900^\circ\text{C}$ oder $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KHCO}_3$ im Temperaturbereich $150\text{-}200^\circ\text{C}$. Auch Magnesium-Aluminium-Mischoxide sind zur reversiblen CO_2 -Adsorption befähigt [Fu et al., 2008]. Andere anorganische Adsorbentien für CO_2 sind MnO_2 , Fe_2O_3 , Calciumhydroxyapatit, Hydrotalcid, Zeolith (Na-ZSM-5) und Aktivkohle.

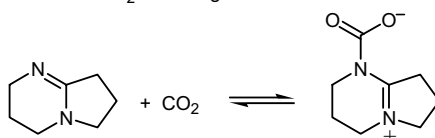
Komplexe organisch-anorganische Hybride können auch CO_2 -reversibel adsorbieren. Besonders attraktiv erscheinen so genannte MOFs (metal organic frameworks), Komplexverbindungen aus Kupfer, Silber oder Nickel mit bifunktionellen Liganden, die dreidimensionale Netzwerke ausbilden und dabei auf molekularer Ebene hochporös sind. Aber auch mono- oder mehrkernige Komplexe mit aminischen Liganden können gute CO_2 -Adsorbentien sein.

IV.6.4 Reversible chemische Fixierung von CO_2

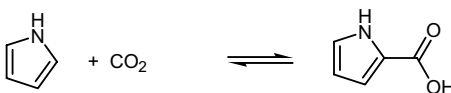
Die bekannteste reversible chemische Fixierung beruht auf der Betainbildung von bicyclischen Amidinen, wie DBN oder DBU, mit CO_2 (Abbildung 51) [Endo et al., 2004]. Auch Mischungen von Amidinen, Guaninen und Alkoholen wurden beschrieben, wie auch an Polymeren fixierte Amidine. Für technische Anwendungen bisher wenig in Betracht gezogen wurde die enzymatische Fixierung von CO_2 an Pyrrol zu Pyrrol-2-carbonsäure [Wiesner et al., 1998]. Auch diese Reaktion ist reversibel.

Abbildung 51: Reversible chemische Fixierung

Reversible CO_2 -Fixierung an DBU:



Reversible CO_2 -Fixierung an Pyrrol:



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

IV.6.5 Einsatz in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie

Die wichtigste Anforderung für Anwendungen in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie ist die Reinheit des verwendeten Kohlendioxids. COS, H_2S und Benzol sind mögliche Verunreinigungen, für deren Nachweis automatische Sensorsysteme spe-

ziell für die Getränkeindustrie entwickelt wurden [Duran et al., 2008]. Auch für viele der unten genannten Extraktionsprozesse gelten ähnlich strikte Reinheitskriterien. Daher ist oft Gärungs-CO₂ das Mittel der Wahl und anderen CO₂-Quellen, z.B. aus Verbrennungsprozessen, vorzuziehen. Prinzipiell ist auch die Reinigung von CO₂ mit Zeolithen möglich. Anwendung findet das CO₂ für die Carbonisierung von Getränken (z.T. auch alkoholhaltigen) und für die Herstellung von deoxygeniertem Wasser.

Anwendungen im Grenzbereich zwischen physikalischer und chemischer Nutzung sind die Caseinfällung mit CO₂ und die Vorbehandlung von Oliven vor der Ölpresung. In beiden Fällen wirkt CO₂ als Säuerungsmittel.

IV.6.6 Reinigungsmittel und Extraktionsmittel

Lange etabliert ist die Extraktion von Hopfen mit scCO₂ (überkritischem CO₂), bei der der Extrakt genutzt wird, um standardisierte Hopfenaromen zur Verfügung zu stellen. Ebenfalls bekannt ist die Entkoffeinierung von Kaffee. Bei einigen scCO₂-Extraktionen wird der Extrakt genutzt, in anderen der gereinigte oder von einem unerwünschten Stoff befreite Rückstand.

Einige Stoffe werden in kleinerem Umfang durch Extraktion mit scCO₂ aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnen, wie Terpene aus Orangenöl, fette Öle und Carotin-artige Pigmente aus Sanddorn, Maisöl aus Mais, Weinaromen aus Wein oder Duftstoffe und bioaktive Stoffe aus verschiedenen Pflanzen [Awasthi & Trivedi, 1997, Wai, 2005, Theyssen, 2005].

Oft steht ein Reinigungsprozess im Vordergrund, bei der unpolare Verunreinigungen entfernt werden, wie z.B. bei der Extraktion von kontaminierten Böden oder Wellpappenkartons. Durch Komplexbildung können lipophilisierte Metallionen ebenfalls mit scCO₂ extrahiert werden, was in der Nukleartechnik zum Trennen von Metallen oder bei Abwässern zur Abtrennung von Schwermetallverunreinigungen genutzt werden kann [Erkey, 2000, Ohashi & Ohashi, 2008].

IV.6.7 Verwendung als Imprägniermittel

Hierbei handelt es sich um den umgekehrten Prozess der Imprägnierung einer Matrix mit niedermolekularen Verbindungen. Die Imprägnierung von Holz, Leder oder Textilfasern mit Fungiziden, anderen Biociden oder Hydrophobierungsmitteln ist die häufigste Anwendung, jedoch kann Holz auch mit organischen Farbstoffen (für eine durchgehende Einfärbung, z.B. mit Solvent Blue 35) oder Monomeren (für die Herstellung von Holz-Polymer-Composits) beladen werden [Kang et al., 2005, Lucas et al., 2007].

Auch für katalytische Prozesse kann die scCO₂-Imprägnierung eingesetzt werden. So kann man Aerogele und andere Träger mit komplexierten Metallionen imprägnieren, z.B. Silica-Aerogele mit Ruthenium-Sandwichkomplexen für den Fischer-Tropsch-Prozess [Wakayama & Fukushima, 2006]. Für die Kohleverflüssigung kann

Kohle selbst als Träger mit Molybdänhexacarbonyl imprägniert werden. Magnetische Aerogele sind durch Imprägnierung mit Eisen und Nickel Acetylacetonaten zugänglich. Platin lässt sich ebenfalls als Acetylacetonat in Silica-Aerogele einbringen. Nanoporöse Gläser können mit metallorganischen Prekursoren des Kupfers oder Erbiums beladen werden, wobei durch anschließendes Erhitzen die Metallionen in das anorganische Netzwerk eingebaut werden [Bagratashvili et al., 2004].

Beschrieben wurde auch die Modifikation von Beton mit Monomeren, die anschließend polymerisiert werden. Sehr interessant sind Polymere als Matrices. Sie können mit Monomeren beladen werden, um durch anschließende Polymerisation semi-IPNs (interpenetrating polymer networks) herzustellen. Styrol-Divinylbenzol-Gemische oder N-Cyclohexylmaleinimid-Styrol-Gemische können in Matrices wie PE eingebracht werden, um Materialeigenschaften (Wärmeformbeständigkeit) zu verbessern [Sun et al., 2004]. Die Standfestigkeit von Nafionmembranen für Brennstoffzellen kann ebenfalls durch Imprägnierung mit Styrol-DVB und anschließender Vernetzung durch radikalische Polymerisation verbessert werden [Sauk et al., 2004]. Auch Prekursoren für anorganische Netzwerke, wie Kieselsäureester oder Orthotitansäureester können in Polymere eingebracht werden, wobei organisch-anorganische Misch-IPNs resultieren.

Mit Schmierstoffen können Polymere, wie z.B. POM (Polyoxymethylen), durch $scCO_2$ -Imprägnierung ebenfalls beladen werden. Interessant ist auch die Imprägnierung einer Polymermatrix, z.B. Polyurethanschaum, mit Monomeren für leitfähige Polymere, wie z.B. Pyrrol, und anschließender in situ-Polymerisation zu leitfähigen Composites [Tang et al., 2003]. Häufig beschrieben wird die Imprägnierung von Polymeren mit pharmakologischen Wirkstoffen, wobei in den meisten Fällen die darauf folgende kontrollierte Wirkstoffabgabe (controlled release) im Mittelpunkt steht [Braga et al., 2008, Manna et al., 2007].

IV.6.8 Inertgas

Die größte Anwendung ist die Verwendung von CO_2 für die Lagerung von Obst und Gemüse unter CA-(controlled atmosphere)-Bedingung [Nicolai et al., 2005]. Es handelt sich hierbei um die Lagerung in einer sauerstoffabgereicherten und CO_2 -angereicherten Atmosphäre, um Atmungsprozesse zu verlangsamen und dadurch die Haltbarkeit zu erhöhen. Nachreifung (unter Berücksichtigung des Reifungshormons Ethylen), Aromaerhalt und Erhalt wichtiger Inhaltsstoffe (Vitamine) spielen bei Untersuchungen über die Lagerung von Obst und Gemüse unter CA-Bedingungen eine große Rolle. Auch Kohlenmonoxid kann als Atmungsgift der CA zugesetzt werden, was einen großen Einfluss auf Atmung und Ethylenproduktion hat. Nicht Inertgas sondern oxidatives Reaktivgas ist CO_2 als Zusatz zu Argon beim Plasma- oder Lichtbogenschweißen.

Als Inertgas bei chemischen Prozessen hat sich CO₂ kaum durchgesetzt, denn mit vielen metallorganischen Verbindungen und funktionellen Gruppen, wie Isocyanaten, kommt es zu chemischen Reaktionen. Auch als Neutralisationsmittel für starke Basen wird CO₂ bisweilen eingesetzt. Gelegentlich wird Trockeneis als Kühlmittel eingesetzt. Weit verbreitet ist die Anwendung in Feuerlöschern, bei der CO₂ gewissermaßen ein Inertgas ist.

IV.6.9 Potenzial als Lösungsmittel und Substitution von VOC

In der Lackindustrie gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Emission von flüchtigen, organischen Verbindungen (VOC) zu reduzieren. Wasser als Lösungsmittel erfordert eine tiefgreifende Veränderung der Lackharze durch hydrophilisierende Gruppen, was anschließend die Lackeigenschaften nachteilig beeinflussen könnte.

High solids, also Lösungen in möglichst wenig organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Reaktivverdünnern, erfordern niedrige Molmassen der Lackharze, was negative Eigenschaften auf die Elastizität der Beschichtungen haben kann.

Pulverlacke erfordern eine andersartige Applikationstechnik. Durch Sprühen applizierte Lacke können durch den (teilweisen) Ersatz von Lösungsmitteln durch Kohlendioxid zu low-VOC-Lacken modifiziert werden. Dabei kann das Lackharz weitgehend unverändert bleiben, so dass die guten Eigenschaften der Lösungsmittel-basierten Lacksysteme erhalten bleiben. Schellack ist als Bioprodukt ein Lackharz, das besonders für Anwendungen in den Bereichen Lebensmittel- und Pharmaindustrie geeignet ist. Es lässt sich als Sprühlack aus Ethanol-CO₂-Mischungen applizieren.

Für Nitrocellulose hat Union Carbide den UNICARB-Prozess entwickelt, bei dem große Mengen der Lösungsmittel durch CO₂ ersetzt werden. Aber auch für andere Lackharze ist CO₂ als Solvens interessant. Vorteilhaft ist dabei, dass scCO₂ die Viskosität der Lacklösungen stark vermindert, die Tröpfchen eine engere Größenverteilung und eine parabolische Form haben und kleiner sind.

Nicht nur scCO₂ sondern auch flüssiges CO₂ ist für Sprühlacke in vielen Fällen interessant. Sowohl flüssiges Kohlendioxid als auch Ethanol sind Nichtlöser für viele Lackharze wie Polystyrol-MMA-Glycidylmethacrylat-Copolymere. Die Löslichkeit ist in Mischungen der beiden sehr gut. Beim Versprühen bilden sich Pulverteilchen. Man spricht auch von einem RESS-N-(rapid expansion from supercritical solvent with nonsolvent)-Prozess [Hay & Khan, 2002].

V Weltweiter Entwicklungsstand von CCS, CO₂-Nutzung und -Recycling sowie Vergleich mit Deutschland

V.1 CCS

V.1.1 Weltweit laufende und geplante CCS-Großprojekte

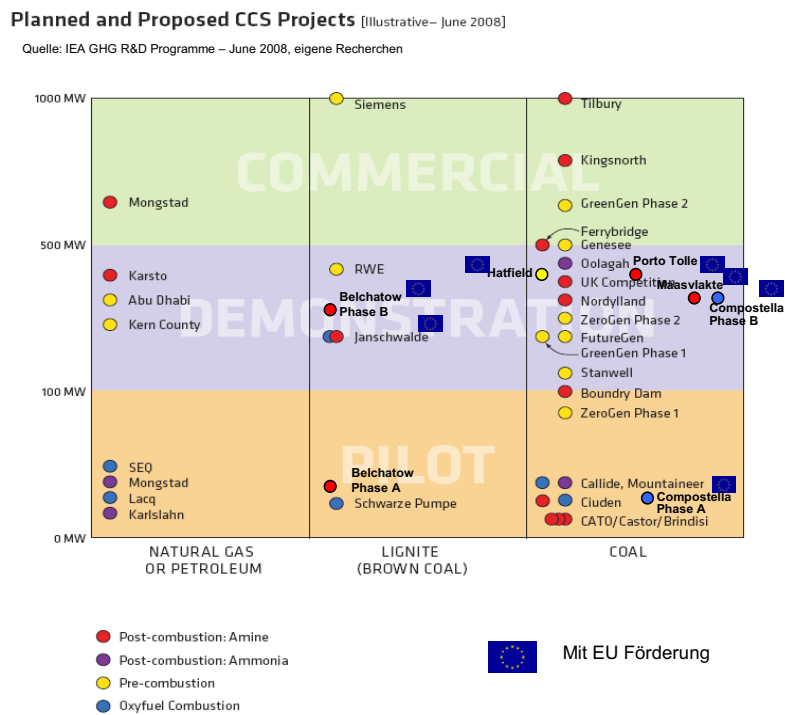
Derzeit existiert weltweit eine erhebliche Anzahl von Versuchsanlagen, mit denen die verschiedenen CCS-Technologien untersucht werden. Analysiert man die Anzahl der aktuell in Betrieb befindlichen und in näherer Zukunft geplanten kleineren Versuchsanlagen, lässt sich feststellen, dass Post-Combustion-Anlagen eindeutig dominieren [Gale et al., 2009, Lambertz & Heithoff, 2008]. Inwieweit dies bereits als Trend interpretiert werden kann, ist noch nicht abschätzbar.

Abbildung 52 enthält geplante Großprojekte sowie größere Versuchsanlagen unterschieden nach den Einsatzenergieträgern, den Leistungsgrößen sowie den Technologierouten. Auf einige der aufgelisteten Vorhaben wird nachfolgend kurz eingegangen. Bei der CO₂-Abscheidung in Gaskraftwerken sind insbesondere die norwegischen F&E-Aktivitäten (Karsto, Mongstad) zu nennen. Hierbei ist auf die Besonderheit des Mongstad-Projekts hinzuweisen, das die CO₂-Abscheidung in Verbindung mit einem Gaskraftwerk (280 MW_{el}, maximale Wärmeauskopplung 350 MW_{th}) und einer Raffinerie zum Ziel hat. Während in einem ersten Schritt die Abscheidung von ca. 100.000 t CO₂ pro Jahr geplant ist, soll die Anlage danach auf eine jährliche Abscheidekapazität von 1 Mio. Tonnen ausgebaut werden. Die derzeit weltweit größte Oxyfuel-Versuchsanlage befindet sich am deutschen Braunkohlekraftwerksstandort Schwarze Pumpe mit einer Leistung von 30 MW_{th}. Im Rahmen der australischen CCS-Forschungsinitiative erfolgt u.a. der Bau einer Oxyfuel-Anlage am Kohlekraftwerksstandort Callide (Queensland). Im Rahmen des spanischen F&E-Projekts Ciuden wird derzeit der Bau einer kohlegefeuerten Oxyfuel-Anlage (20 MW_{th}) vorangetrieben. Hinzuzuweisen ist auf die amerikanischen F&E-Aktivitäten am Kraftwerksstandort Mountaineer, wo aktuell eine Post-Combustion-Anlage (chilled ammonia) mit einer Leistung von 54 MW_{th} errichtet wird.

Während die Anlagen im unteren Leistungsbereich (< 50 MW) derzeit gebaut oder bereits betrieben werden, handelt es sich bei den Großanlagen um Planungen, die sich allerdings in einem sehr unterschiedlichen Planungsstadium befinden. Eine Vielzahl von Großprojekten ist in Europa geplant, die sowohl die eigentliche Abscheidung sowie den Transport und die Speicherung von Kohlendioxid verfolgen. Hierzu zählen die Kohlekraftwerksprojekte Kingsnorth (2x400 MW), Ferrybridge (480 MW) und Tilbury (1600 MW) in Großbritannien, für die derzeit Machbarkeitsstudien erstellt werden. Am dänischen Kraftwerksstandort Nordjylland ist der Bau eines Kohlekraftwerks (411 MW_{el}, Wärmeauskopplung 411 MJ/s) geplant, das mit einer Post-Combustion-Anlage ausgerüstet werden soll. Am kanadischen Kraftwerksstandort

Boundary Dam ist die Nachrüstung eines Kohlekraftwerks (100 MW_{el}) mit einer Post-Combustion-Wäsche geplant. Das abgeschiedene CO₂ soll für die Erdölexploration genutzt werden. Die deutschen Aktivitäten (siehe Kapitel V.1.2) umfassen den Bau und Betrieb von Post-Combustion-Anlagen (Wilhemshaven, Jämschalde), den Bau einer Pre-Combustion-Anlage am Standort Hürth sowie den Bau einer Oxyfuel-Anlage am Kraftwerksstandort Jämschalde.

Abbildung 52: Aktuelle CCS-Projekte



Quelle: [Thambimutu, 2008]

IEF-STE 2009

Derzeit gibt es weltweit 4 große Vorhaben, mit denen CO₂-Abscheidung, -Transport und -Speicherung gleichzeitig demonstriert werden, und die durch Forschungsaktivitäten begleitet werden. Dies sind die Projekte Sleipner (Norwegen), Weyburn (USA-Canada), In Salah (Algerien) und Snøhvit (Norwegen). Zusätzlich zu nennen sind die EOR-Aktivitäten in Rangeley (USA); hier wird seit 20 Jahren CO₂ für die Erdölexploration eingesetzt, was inzwischen von einem Monitoring-Projekt begleitet wird. Die jährliche CO₂-Speichermenge der 4 Projekte beträgt in der Summe etwa 7 Mio. t CO₂. Hervorzuheben ist das Snøhvit-Projekt, das auch den Bau einer 160 km langen

Offshore-Pipeline beinhaltet. Geplant ist eine Vielzahl weiterer großer Speicherprojekte insbesondere in den USA und Kanada. Schätzungen gehen davon aus, dass die CO₂-Speichermenge bis zum Jahr 2012 auf 24 Mio. t CO₂ ansteigen wird. Fast alle Projekte werden durch F&E-Aktivitäten begleitet.

Im Rahmen des GHG-Programms der IEA wurde eine Umfrage gestartet mit dem Ziel, die Erfahrungen aus sogenannten CCS-Großprojekten (Abscheidung und Speicherung) zusammenzufassen und zu bündeln, um diese für geplante Projekte gezielter nutzen zu können. Hierunter werden sowohl große Versuchsanlagen, Demonstrationsanlagen als auch kommerzielle Anlagen der Chemieindustrie sowie Speicherprojekte verstanden. Als Kriterien für ein CCS-Großprojekt wurden festgelegt:

- Abscheidung > 10.000 t CO₂ pro Jahr aus Kraftwerksrauchgasen,
- Injektion von > 10.000 t CO₂ pro Jahr,
- Abscheidung von > 100.000 t CO₂ pro Jahr (industrielle Anlagen),
- Speicherung in Kohleflözen > 10.000 t CO₂ pro Jahr,
- EOR, Monitoring > 10.000 t CO₂ pro Jahr.

EOR-Aktivitäten ohne Monitoringaktivitäten wurden nicht berücksichtigt. Insgesamt wurden 28 Projekte bzw. Anlagen (s. Tabelle 11) identifiziert, die die obigen Kriterien erfüllen. 13 Anlagen davon sind Abscheideanlagen oder -projekte (11 Post-Combustion, 1 Oxyfuel, 1 Pre-Combustion). Die größten CCS-Anlagen sind kommerzielle Chemieanlagen (Anzahl 6), die z.B. für die Herstellung von Ammoniak und Wasserstoff sowie die Aufbereitung von LNG (Liquefied Natural Gas) genutzt werden.

Die EU-Kommission hat im Oktober 2009 dem Europäischen Parlament eine Liste von CCS-Projekten übermittelt, die für eine Förderung im Rahmen des europäischen Konjunkturprogramms ausgewählt wurden (Abbildung 52). Zu der Liste zählen fünf Demonstrationsprojekte, die jeweils EU-Fördermittel in Höhe von 180 Mio. Euro erhalten sollen. Ein sechstes Projekt in Italien wird nach den Plänen der Kommission mit 100 Mio. Euro unterstützt. Zu den Projekten zählen das Vattenfall-Vorhaben in Jämschwalde (s. nachfolgendes Kapitel), das E.ON-Vorhaben im niederländischen Maasvlakte (s. nachfolgendes Kapitel), das Belchatow-Vorhaben von PGE in Polen, das Hatfield-Projekt von Powerfuel (UK), das Endesa-Projekt in Compostilla (Spanien), sowie das Enel-Projekt in Porte Tolle (Italien) [IZ Klima, 2009].

Tabelle 11: Weltweit größte realisierte CCS-Projekte

Projekt/Anlage	Kriterium	Projekt/Anlage	Kriterium
Bellingham Cogeneration Facility	Abschdg. > 100 kt/a	Prosint Methanol Plant	Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a
CASTOR Project	Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a	Rangely CO ₂ Project	EOR Monitoring >10 kt/a
Great Plains Syn-fuel Plant	Abschdg. > 100 kt/a	SECARB-Cranfield II	EOR Monitoring >10 kt/a
In Salah	Injektion > 10 kt/a Abschdg. > 100 kt/a	Shady Point Power Plant	Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a
K12-B	Injektion > 10 kt/a	Sleipner	Abschdg. >100 kt/a Injektion > 10 kt/a
Ketzin	Injektion > 10 kt/a	Snøhvit LNG Projekt	Abschdg. >100 kt/a Injektion > 10 kt/a
MRCSP Michigan Basin	Injektion > 10 kt/a	Schwarze Pumpe	Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a
Nagaoka	Injektion > 10 kt/a	IMC Global Soda Plant	Abschdg. > 100 kt/a Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a
Otway Basin Projekt	Injektion > 10 kt/a	SRCSP Aneth EOR Pradox Basin	EOR Monitoring >10 kt/a
Pembina Cardium Projekt	EOR Monitoring >10 kt/a	SRCSP San Juan Basin	Speicherung in Kohleflözen > 10 kt CO ₂
Petrona Fertilizer Plant	Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a	Sumitomo Chemicals Plant	Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a
IFFCO CO ₂ Recovery Plant Phulpur	Abschdg. > 100 kt/a Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a	Warrior Run Power Plant	Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a
Chemical Co. „A“ CO ₂ Recovery Plant	Abschdg. > 100 kt/a Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a	Weyburn	EOR Monitoring > 10 kt/a
IFFCO CO ₂ Recovery Plant Aonla	Abschdg. > 100 kt/a Abschdg. (aus Rauchgas) > 10 kt/a	ZAMA EOR Project	EOR Monitoring > 10 kt/a

Quelle: [Gale et al., 2009]

IEF-STE 2009

V.1.2 CCS-Aktivitäten in Deutschland

Die Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages „Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre“ weist bereits 1990 auf die Möglichkeit von Abscheidung, Transport und Speicherung von Kohlendioxid als mögliche Klimagas-minderungsmaßnahme hin. Während national in den 90er Jahren keinerlei F&E-Aktivitäten erfolgten, wurde das Thema international aufgegriffen. Hervorzuheben ist hierbei die Rolle der Internationalen Energieagentur und insbesondere die des Implementing Agreement Greenhouse Gas Control Technologies R&D. Im Jahr 2003 wurde das Thema CCS

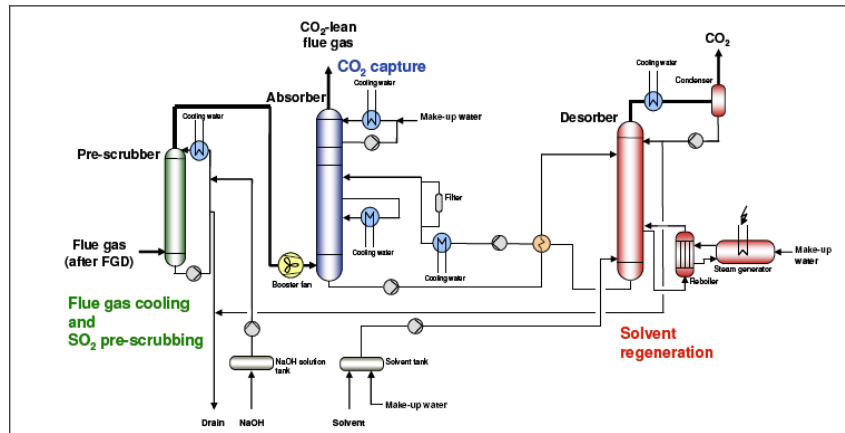
vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgegriffen, indem gemeinsam mit Wissenschaft und Industrie eine Bestandsaufnahme [BMWi, 2003] durchgeführt wurde. Hierauf aufbauend wurde das Forschungsprogramm COORETEC initiiert, das die heutigen öffentlich geförderten F&E-Aktivitäten zum Schwerpunkt CO₂-Abscheidung koordiniert [BMWi, 2007]. Die F&E-Arbeiten zum Schwerpunkt CO₂-Speicherung werden im Rahmen des BMBF-Programms Geotechnologien durchgeführt. Darüber hinaus gibt es weitere Aktivitäten in einigen Bundesländern (z.B. Kompetenznetzwerk NRW). Hieraus entstanden eine Vielzahl von Projekten, an denen Forschungseinrichtungen, Kraftwerkshersteller und Kraftwerksbetreiber gemeinsam beteiligt sind. Hierbei ist insbesondere auf die Rolle großer Energieversorgungsunternehmen sowie Kraftwerks- und -komponentenhersteller hinzuweisen, deren besonderes Engagement sich in den laufenden und geplanten Projekten widerspiegelt. Im Folgenden werden die wichtigsten deutschen CO₂-Abscheideprojekte skizziert.

Post-Combustion-Anlagen

Aktuell wird in Deutschland eine Post-Combustion-Versuchsanlage betrieben. Fünf weitere Versuchsanlagen werden derzeit in Deutschland gebaut bzw. befinden sich in der konkreten Planung.

Mitte des Jahres wurde von der RWE AG am Kraftwerksstandort Niederaußem (Abbildung 53) eine Post-Combustion-Versuchsanlage in Betrieb genommen. Getestet wird eine aminbasierte Wäsche, wobei Dampf zur Regenerierung der kohlendioxidbeladenen Flüssigkeit aus der Vorwärmstrecke entnommen wird. Angestrebt wird eine Abscheidung von 90 %; der Kohlendioxidstrom beträgt 7,2 t/Tag. Der in den ersten Testläufen erreichte Reinheitsgrad beträgt ca. 94 Vol.-% CO₂. Ziel ist es, Reinheiten von über 99 % bei einem Wassergehalt von kleiner 500 ppm zu erreichen. Die mit öffentlichen Mitteln des BMWi geförderte Versuchsanlage wird gemeinsam mit den Unternehmen BASF und Linde betrieben. Erster Schritt war die Durchführung eines Screening-Programms, um aussichtsreiche Lösungsmittel zu identifizieren. Etwa 400 Substanzen wurden von BASF getestet und 70 Lösungen wurden in die engere Auswahl genommen. Das Projekt umfasst eine Vielzahl von Schwerpunkten, die sowohl die Prozessoptimierung der CO₂-Beladung und des -Recyclings für die Wäsche sowie die Optimierung der Einbindung in den Gesamtprozess umfassen. Da das im Rauchgas enthaltene Schwefeldioxid nicht kompatibel mit vielen Lösungsmitteln ist, wird auch nach technischen Möglichkeiten (REAPlus, optimierte Kalkwäsche) gesucht, mit denen sich möglichst niedrige SO₂-Gehalte erreichen lassen.

Abbildung 53: Prozessdiagramm der Post-Combustion-Versuchsanlage Nieder-
außem

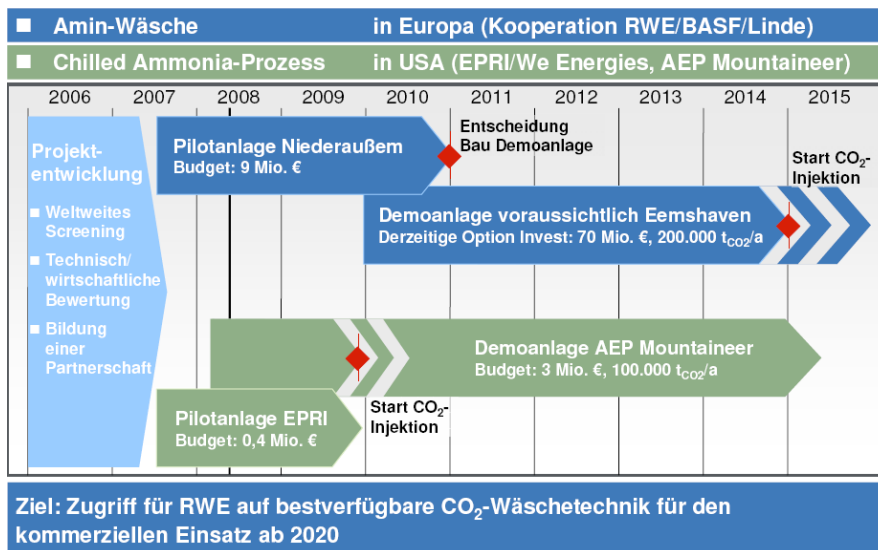


Quelle: [Moser, 2008]

IEF-STE 2009

Übergeordnetes Ziel ist die Entwicklung eines Post-Combustion-Verfahrens mit einer Wirkungsgradeinbuße (inkl. CO₂-Aufbereitung) von weniger als 10 %-Punkten [Moser et al., 2009].

Abbildung 54: RWE-Aktivitäten zum Post-Combustion-Verfahren



Quelle: [Moser, 2008]

IEF-STE 2009

In einem nächsten Schritt ist der Bau einer größeren aminwäschebasierten Demonstrationsanlage mit Beteiligung der RWE am Standort Eemshaven (Niederlande) geplant (Abbildung 54). Hier sollen 200.000 t CO₂ pro Jahr abgeschieden werden; die Investitionskosten werden mit 70 Mio. € angegeben [Moser et al., 2009]. Darüber hinaus ist die RWE AG an einer weiteren Versuchsanlage in den USA (Kraftwerk Mountaineer, chilled ammonia) beteiligt.

Die E.ON AG hat sich firmenintern zum Ziel gesetzt, alle Kraftwerke, die nach 2020 gebaut werden, mit CO₂-Abscheidung auszurüsten. Von den derzeit drei zur Diskussion stehenden CCS-Technologien wird von der E.ON AG das Post-Combustion-Verfahren favorisiert. Gründe hierfür sind die Möglichkeit einer Nachrüstung bestehender Kraftwerke sowie die technische Machbarkeit (z.B. wenige Veränderungen des eigentlichen Kraftwerksprozesses). Darüber hinaus werden noch erhebliche Effizienzpotenziale und Möglichkeiten zur Kostenreduktion gesehen. Angestrebt wird eine Wirkungsgradeinbuße von höchstens 10 %-Punkten sowie Vermeidungskosten von ca. 30 €/tCO₂. Längerfristig wird sogar ein Absinken der Wirkungsgradeinbuße auf etwa 8 %-Punkte für möglich gehalten. Gleichzeitig wird angestrebt, den Wirkungsgrad konventioneller Steinkohlekraftwerke auf 50 % zu erhöhen (Projekt 50plus, Kraftwerk Wilhelmshaven). Zur Identifizierung der aussichtsreichsten technischen Lösungswege verfolgt die E.ON AG eine Strategie, die sich in drei Phasen gliedert:

Phase 1 (bis 2014): In einem Schritt werden insgesamt 7 kleinere Post-Combustion-Versuchsanlagen an bestehenden Kraftwerken mit einer Leistungsgröße von < 10 MW_{el} errichtet. Hiervon werden 5 Versuchsanlagen in Deutschland gebaut. Ziel ist es, die verschiedenen Varianten gemeinsam mit den führenden Lösungsmittelherstellern zu testen. Tabelle 12 enthält eine Auflistung der Kraftwerksstandorte, der Kooperationspartner sowie die Inbetriebnahmezeitpunkte der Versuchsanlagen.

Phase 2: (ab 2014): Aufbauend auf den in Phase I gesammelten Erfahrungen ist die Errichtung von ein oder zwei Pilotanlagen mit einer Leistung von einigen 10 MW_{el} geplant. Standorte sind derzeit noch nicht festgelegt.

Phase 3 (ab 2016): Ab 2016 ist der Bau einer kommerziellen Anlage mit einer Leistung von größer 100 MW_{el} geplant. Allerdings wird die Entscheidung von den in beiden Vorphasen gemachten Erfahrungen abhängig gemacht. Als Standort stehen Wilhelmshaven (500 MW), Kingsnorth (2x800 MW, CO₂-Speicherung in einem leeren Erdgasfeld), und Maasvlakte (Block. 3, 1100 MW) zur Diskussion. Bei allen Anlagen handelt es sich ausschließlich um Neubauprojekte. Die E.ON AG hat das Kraftwerksvorhaben Wilhelmshaven vom TÜV Nord als capture ready-Anlage zertifizieren lassen.

Tabelle 12: CCS-Versuchsanlagen der E.ON AG

Ort	Kooperationspartner	Technologie	Anlagengröße	CO ₂ -Menge	Inbetriebnahme
Maasvlakte (NL)	TNO, CATO	Amine („CORAL“)	0,3 MW _{el}	2.000 t/a	2008
Karlshamm (SWE)	ALSTOM, Fortum	Chilled Ammonia	3 MW _{el}	15.000 t/a	2008
Datteln (D)	Hitachi	Chilled Ammonia			2009
Heyden (D)	Cansolv	Amine	7,5 MW _{el}	45.000 t/a	2010
Staudinger (D)	Siemens	Amine	0,4 MW _{el}		2009
Wilhelmshaven (D)	Fluor Inc.	Amine	5 MW _{el}		2010
? (D)	MHI	Amine (K1-S Lösung)	7,5 MW _{el}		2010

Quelle: [Fischer, 2009, Rode, 2008]

IEF-STE 2009

Eine weitere Demonstrationsanlage wird von dem Unternehmen Vattenfall AG am Kraftwerksstandort Jämschalde geplant. Es ist vorgesehen, ab dem Jahr 2015 einen Kessel (250 MW_{el}) des Braunkohlekraftwerks mit einer Post-Combustion-Anlage zu betreiben.

Pre-Combustion-Anlagen

Seit dem Jahr 2006 plant die RWE Power AG den Bau eines Kohlekombikraftwerks mit CCS-Technologie am Kraftwerksstandort Hürth. Herzstück dieses Kraftwerks ist ein Flugstromvergaser (40 bar, vollständiger Quench), der im Gegensatz zum HTW-Vergaser für den Einsatz von Braun- und Steinkohle geeignet ist. Eingesetzt werden soll eine Gasturbine der F-Klasse mit Diffusionsbrenner. Die Anlage erreicht nach derzeitigen Planungen einen Wirkungsgrad von 34 % (netto), der Bruttowirkungsgrad beträgt 48,5 %. Der Bau der Anlage zielt auf die technische Machbarkeit ab und wurde dementsprechend auf eine sichere Fahrweise ausgerichtet geplant. Sie ist demzufolge als Demonstrationsanlage zu verstehen, um entsprechende Erfahrungen zu gewinnen. Dies erklärt auch das Konzept des vollständigen Quench (ein Teil-Quench bei 850°C würde den Wirkungsgrad um 1 bis 1,5 %-Punkte verbessern). Das Rohgas wird von 1500°C auf 300°C gekühlt. Der Bau einer weiteren Anlage würde das Ausschöpfen weiterer erheblicher Effizienzpotenziale für Wirkungsgradverbesserungen mit sich bringen. Für eine optimierte Anlage mit CCS-Technik wird ein Zielwirkungsgrad von ca. 44 % angegeben. Die Abtrennrate beträgt etwa 92 %, der spezifische

Emissionswert liegt bei 107 g CO₂/kWh. Der Eigenbedarf der Anlage beträgt etwa 135 MW (damit beträgt die Nettoleistung 320 MW) und teilt sich wie folgt auf:

Luftzerlegungsanlage:	49 MW
Kohletrocknung:	19 MW
Verdichter:	30 MW
Gasaufbereitung:	21 MW
Sonstige:	16 MW

Es wird davon ausgegangen, dass eine Speichermenge von ca. 2,6 Mio. t/a anfällt. Bei einer Laufzeit von etwa 40 Jahren beträgt die kumulierte erforderliche Speichermenge etwa 100 Mio t. Geplant ist eine Pipeline von etwa 530 km Länge, die vom Rheinischen Revier bis in den Norden Schleswig-Holsteins führt. Derzeit erfolgt die Suche nach einem geeigneten Speicherplatz.²⁸ Nächster Schritt ist das Genehmigungsverfahren. Derzeit wird von RWE DEA eine Pipeline-Studie erstellt. Daran werden sich seismische Untersuchungen der zwei Speicherstandorte anschließen und danach sind Probebohrungen in einer Tiefe von 1000 bis 3000 m geplant.

Der Pipelineeintrittsdruck des Kohlendioxids liegt bei 200 bar, wobei von einem Injektionseintrittsdruck von 100 bar ausgegangen wird. Zwischenverdichter bzw. Pumpen entlang der Pipeline sind nicht vorgesehen. Für den Verlauf der Pipeline soll ein bestehender Trassenkorridor (Nord-West-Ölpipeline und Gaspipelines) genutzt werden. Der Pipeline-Durchmesser beträgt 32". Alle 20 km werden sogenannte Schieberstationen installiert, die für den Fall eines Lecks die austretende Kohlendioxidmenge begrenzen. Allgemein wird für den Bau und den Betrieb der Pipeline davon ausgegangen, dass das Regelwerk für Pipelines übernommen werden kann. Das Pipelinematerial ist identisch mit dem Material für Gasleitungen. Für die frühzeitige Erkennung eines möglichen Lecks wird eine geeignete Sensorik (Temperatur) in Verbindung mit einem Glasfaserkabel vorgesehen [Weil, 2009].

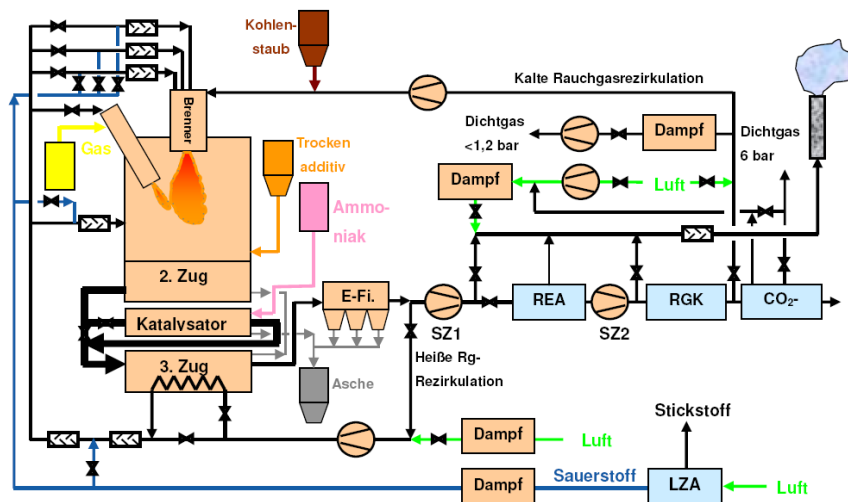
Oxyfuel-Anlagen

Im September 2008 wurde eine Versuchsanlage am Kraftwerksstandort Schwarze Pumpe in Betrieb genommen, mit der das Oxyfuel-Verfahren getestet wird. Mit einer thermischen Leistung von 30 MW_{th} (Kohleinput: 5,2 t/h, O₂: 10 t/h) ist sie derzeit die weltweit größte Oxyfuel-Versuchsanlage (Abbildung 55). Die Versuchsanlage, deren Betrieb bis 2012 geplant ist, stellte auch aus genehmigungsrechtlicher Sicht Neuland dar, da keinerlei Erfahrungen mit der Genehmigung von Oxyfuel-Anlagen vorhanden waren. An dem Projekt sind die Firmen ALSTOM (Kessel) sowie Linde (Luftzerle-

²⁸ Aufgrund politischer Einwirkungen ist weitere Abstimmung zu geplanten Speicherplätzen notwendig.

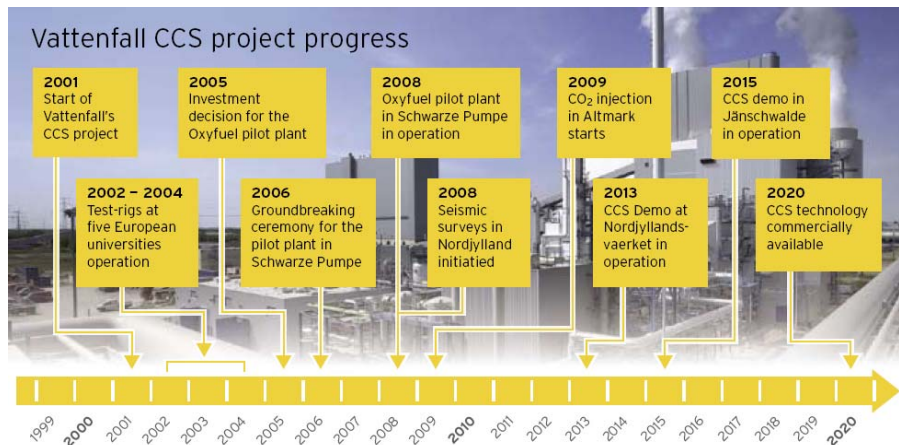
gung, CO₂-Aufbereitung) beteiligt. Im Mittelpunkt der F&E-Arbeiten stehen die Brenner und das Verbrennungsverhalten sowie mögliche Korrosionseffekte aufgrund der CO₂-reichen Verbrennungsumgebung. Eine weitere Herausforderung stellt die Bildung thermischer Stickoxide dar, da der Verbrennungsprozess mit deutlich höheren Verbrennungstemperaturen gefahren wird. Während herkömmliche Braunkohlekraftwerke bislang ohne NO_x-Sekundärmaßnahmen auskamen, könnte nunmehr der Einsatz von SCR-DENOX-Anlagen notwendig sein, um die geforderten Grenzwerte einhalten zu können. Darüber hinaus wird angestrebt, die 700°C-Kraftwerkstechnologie mit dem Oxyfuel-Verfahren zu realisieren, um den Wirkungsgrad weiter zu steigern. Die Versuchsanlage erlaubt sowohl den Betrieb mit Luft als auch mit Sauerstoff. Bis zum Juni 2009 wurden insgesamt 1200 Betriebsstunden im Oxyfuel-Modus gefahren und etwa 1000 t CO₂ abgeschieden. Das Kohlendioxid weist eine Reinheit von 99,7 % auf, der Abscheidegrad beträgt 90 %. Weitere geplante F&E-Schwerpunkte sind der Anlagenbetrieb mit unterschiedlichen Kohlequalitäten, die Entwicklung von Brennern sowie die Analyse verschiedener DENOX-Konzepte. Derzeitige Planungen gehen von einer Wirkungsgradeinbuße von 8 bis 10 %-Punkten aus und es werden Abscheideraten von >95 % angestrebt bzw. für möglich gehalten. Etwa 6 %-Punkte der Wirkungsgradeinbuße entfallen auf die Luftzerlegungsanlage. Derzeitige Schätzungen gehen davon aus, dass die Investitionskosten einer Oxyfuel-Anlage etwa um 50 % über denen einer konventionellen Anlage liegen [Kosel & Biele, 2009].

Abbildung 55: Anlagenschema der Oxyfuel-Versuchsanlage Schwarze Pumpe



Die derzeitigen Planungen von Vattenfall sehen vor, am Standort Jämschwalde einen Kessel (250 MW_{el}) mit dem Oxyfuel-Verfahren und einen Kessel (250 MW_{el}, Nachrüstung) mit dem Post-Combustion-Verfahren zu betreiben. Langfristiges Ziel für 2020 ist die Errichtung eines 700°C-Braunkohlekraftwerks mit CCS (1000 MW_{el}), das einen Wirkungsgrad von etwa 42 % erreichen soll. Welches CCS-Verfahren hierbei zum Einsatz kommt, ist derzeit noch nicht entschieden. Parallel hierzu werden gemeinsam mit dem Unternehmen Schlumberger verschiedene Speicherkonzepte und -standorte analysiert. Derzeit konzentrieren sich die Speicheraktivitäten auf die Regionen Birkholz-Beeskow und Neutrebbin, die im Rahmen von Vorstudien als mögliche aussichtsreiche Standorte identifiziert wurden. Die derzeitigen Planungen sehen ein Explorationsprogramm für diese Standorte vor, mit dem bis zum Jahr 2012 die Speichertauglichkeit analysiert werden soll. In der ersten Phase sind seismologische Studien für ein Gebiet von 300 km² geplant und danach Probebohrungen. Gleichzeitig wird eine Pipeline von etwa 150 km Länge vom Standort Jämschwalde bis Birkholz-Beeskow geplant, für die keine Zwischenverdichtung vorgesehen ist [Vattenfall, 2009]. Der Zeitplan für die Realisierung einer Oxyfuel-Demonstrationsanlage ist in Abbildung 56 dargestellt.

Abbildung 56: CCS-Aktivitäten und Zeitplan der Vattenfall AG



Quelle: [Vattenfall, 2009]

STE 2009

Darüber hinaus ist auf die Beteiligung an dem britischen Oxycoal UK-Projekt hinzuweisen, bei dem gemeinsam mit Doosan Babcock und anderen Partnern (Universitäten) ein Multi-Fuel-Brennersystem (40 MW, Rentrew, Schottland) entwickelt und betrieben werden soll [Kosel & Biele, 2009].

V.2 CO₂-Nutzung und -Recycling

V.2.1 Internationale industrielle und akademische Aktivitäten

Weltweit arbeiten Wissenschaftler bereits seit Jahrzehnten am Einsatz von CO₂ als wertvolle C1-Ressource. Die Förderpolitik und damit die Forschungsaktivitäten in diesem Themengebiet unterliegen jedoch starken Schwankungen. Aufgrund der aktuellen Diskussion um den Klimawandel und damit verwandter Themen beobachtet man in der letzten Zeit wieder zunehmendes Interesse und zunehmende Aktivitäten auf dem Gebiet der stofflichen CO₂-Nutzung, sowohl in Hochschulen als auch in der Industrie.

In der chemischen Industrie ist die stoffliche Nutzung von CO₂ bereits heute realisiert. Bulkchemikalien werden routinemäßig aus CO₂ hergestellt. Beispiele sind die Herstellung von Harnstoff (107 Mio. t(CO₂)/a), von Methanol (2 Mio. t(CO₂)/a) und von Salicylsäure (0,025 Mio. t(CO₂)/a). Das CO₂ steht hauptsächlich als Nebenprodukt aus verschiedenen Prozessen der chemischen Industrie zur Verfügung. Die Verwendung von CO₂ aus Kraftwerksabgasen für die Synthese komplexer Moleküle ist bislang im industriellen Maßstab noch nicht realisiert. Aufgrund der aktuellen Entwicklungen im Bereich des Kraftwerksbaus ist dies jedoch ein möglicher Trend.

In Japan hat *Mitsui Chemicals Inc.* Anfang 2009 eine Demonstrationsanlage zur Produktion von Methanol aus CO₂ fertiggestellt. Die Anlage in Osaka hat ein Produktionsvolumen von ca. 100 t Methanol/a. Das eingesetzte CO₂ stammt aus der Ethylen-Produktion. Laut Mitsui Chemicals Inc. kann rund die Hälfte des anfallenden und abgeschiedenen CO₂ bei der Methanol-Produktion eingesetzt werden. Der Wasserstoff stammt laut Firmenangaben aus der Photolyse von Wasser.

Ebenfalls in Japan wurde 2003 die Produktion von Polycarbonaten mittels Umesterung cyclischer Carbonate von *Asahi Kasei Corporation* industrialisiert [Fukuoka et al., 2003]. Dieser Prozess wird bereits in größerem Maßstab betrieben.

China ist ebenfalls aktiv beim Einbau von CO₂ in Polymere. *Jinlong-Cas Chemail Co. Ltd.* beschäftigt sich mit der Herstellung von Polyolen, *Mengxi Group* und *China BlueChemical Ltd.* produzieren Polypropylencarbonat.

Auch in den USA ist der Einsatz von CO₂ als C1-Baustein bereits industriell realisiert. Der Schwerpunkt von *Empower Materials* ist der Einbau von CO₂ in Polymere, Hauptprodukt ist derzeit Polypropylencarbonat. *Novomer Inc.*, ebenfalls in den USA angesiedelt, produziert Polycarbonate und Polyole.

V.2.2 CO₂-Nutzung in Deutschland

Bereits seit vielen Jahren wird CO₂ als Baustein in der chemischen Industrie verwendet. Bekanntestes Beispiel dafür ist die Synthese von Harnstoff, in Deutschland betrieben von der BASF.

Evonik Industries engagiert sich seit Oktober 2008 im Science-to-Business-Center S2B Eco². Hier werden verschiedene Aspekte rund um Energieeffizienz und Klimaschutz bearbeitet. Erst kürzlich wurde an der TU München das „Center for Catalytic CO₂ Activation“ gegründet. In Aachen hat die RWTH Aachen University zusammen mit der Bayer MaterialScience AG und der Bayer Technology Services GmbH das CAT Catalytic Center geschaffen. Hier arbeiten seit Anfang 2008 Wissenschaftler intensiv auf dem Gebiet der Katalyse und der stofflichen Nutzung von CO₂.

Deutschland hat auch im Hochschulbereich eine lange Tradition in der Erforschung der CO₂-Chemie. Dies belegen Arbeiten aus den 70er und 80er Jahren, die vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr durchgeführt wurden. An der Universität in Jena wurden die Möglichkeiten zur stofflichen Nutzung von CO₂ bereits früh erforscht. Zu Beginn der 90er Jahre wurde dort eine zeitlich befristete Forschungsgruppe Kohlendioxid-Chemie der Max-Planck-Gesellschaft gegründet.

Die stoffliche CO₂ Nutzung ist ein Forschungsgebiet, das derzeit ferner u.a. im Forschungszentrum Karlsruhe sowie von der TU Dortmund bearbeitet wird.

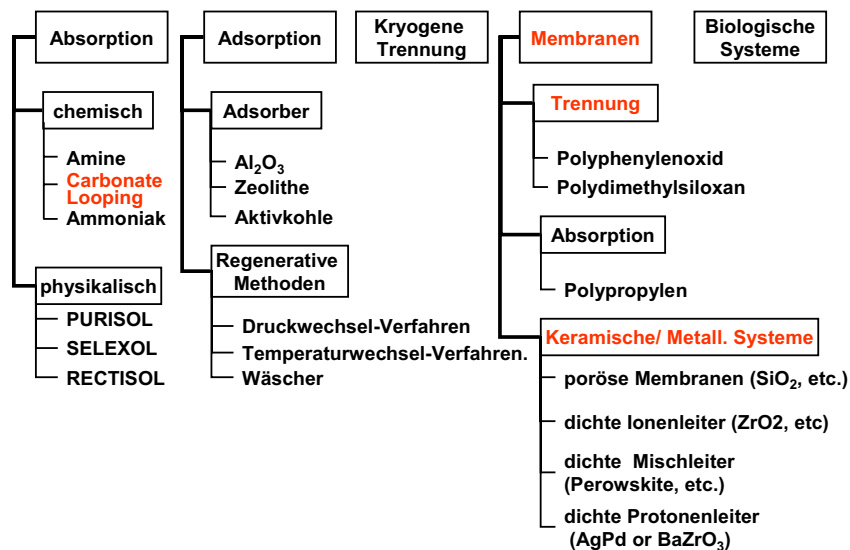
Insgesamt gesehen beobachtet man an den deutschen Hochschulen zwar eine international sehr kompetitive Grundlagenforschung, die Anzahl der Forschergruppen auf dem Gebiet der Nutzung von CO₂ als C1-Baustein schwankt jedoch aufgrund unterschiedlicher förderpolitischer Rahmenbedingungen.

VI Beurteilung besonders innovativer Lösungsansätze

VI.1 CO₂-Abscheideverfahren der zweiten Generation

Neben den bereits beschriebenen Verfahren der CO₂- bzw. Sauerstoff-Abtrennung im Kraftwerk besteht eine Vielzahl weiterer innovativer technischer Möglichkeiten. Die nach Expertenmeinung derzeit aussichtsreichsten Techniken (vgl. Abbildung 57) für eine langfristig angelegte großtechnische Umsetzung sind membranbasierte Verfahren sowie die trockene Sorption von CO₂ (Carbonate Looping). Daneben ist das Chemical Looping-Verfahren zu nennen, das eine alternative Variante der Sauerstoffbereitstellung darstellt. Alle Verfahren befinden sich noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium. Mit ihrem großtechnischen Einsatz ist erst langfristig zu rechnen. Sie werden daher auch häufig als CCS-Verfahren der „zweiten Generation“ bezeichnet.

Abbildung 57: Gasseparationsprozesse in der Übersicht



Quelle: nach [Koss, 2005, Stöver & Meulenber, 2005]

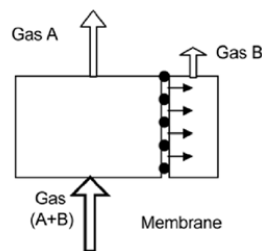
IEF-STE 2009

VI.1.1 Membranbasierte Verfahren

Polymerbasierte, metallische oder keramische Membranen werden schon heute in einer Vielzahl von Prozessen zur Abtrennung von Gasen eingesetzt. Zurzeit werden weltweit grundlegende F&E-Arbeiten zur Entwicklung von dichten, porösen, oder ionen-/elektronenleitenden Membranen zur Abscheidung von CO₂ in Kraftwerksprozessen durchgeführt.

Membranen sind Materialien, die eine selektive Permeation von Gasen erlauben (vgl. Abbildung 58). Die Selektivität der Membranen für die Durchlässigkeit verschiedener Gase hängt im Wesentlichen vom Membranmaterial und den Transportmechanismen ab. Der Stoffstrom des Gases durch die Membran wird maßgeblich durch die Partialdruckdifferenz der Gase zwischen Permeat- und Retentatseite beeinflusst. Für Trennverfahren bei hohen Gasdrücken bietet sich daher der Einsatz von Membranen an. Die membranbasierte Abscheidung von Gasen findet bereits vielfältige Anwendung in der Industrie, z.B. bei der Abscheidung von CO₂ aus dem Erdgas. Der Nachweis der großskaligen Anwendbarkeit im Kraftwerksbereich und der damit verbundenen Anforderungen an die Zuverlässigkeit steht jedoch noch aus und die damit einhergehenden Kosten können nicht mit ausreichender Zuverlässigkeit benannt werden.

Abbildung 58: Schematische Darstellung der Gastrennung mit Membranen



Quelle: [IPCC, 2005]

IEF-STE 2009

Der Einsatz von Membranen ist sowohl für die CO₂-Abscheidung im Rauchgas, zur Wasserstoff-/CO₂-Separation im Synthesegas nach der Brenngaserzeugung als auch zur Sauerstoffherstellung im Oxyfuel-Prozess denkbar. Nach Expertenmeinung wird aufgrund der vorherrschenden physikalisch-chemischen Verhältnisse der Einsatz der Membran im Pre-Combustion- und Oxyfuel-Bereich als aussichtsreich gesehen.

Aufgrund der Druckverhältnisse im Synthesegas des Pre-Combustion-Verfahrens werden derzeit intensive Anstrengungen unternommen, den Trennprozess mit Hilfe von Membranen für diesen Anwendungsbereich zu entwickeln. Wahlweise kann hierbei die Abtrennung des Wasserstoffs oder des Kohlendioxids erfolgen. Die membranbasierte Abscheidung hat das Potenzial, die Effizienz und Wirtschaftlichkeit der gesamten Anlage zu verbessern. Zurzeit werden grundlegende F&E-Arbeiten zur Entwicklung von Membranen z. B. im Rahmen der Helmholtz-Allianz "MEM-BRAIN" durchgeführt [Czyperek et al., 2008].

Die Herstellung von reinem Sauerstoff für das Oxyfuel-Verfahren mit herkömmlichen kryogenen Verfahren ist wesentlich verantwortlich für die Wirkungsgradeinbußen.

Neben der Optimierung des Gesamtsystems liegt das Effizienzpotenzial somit hauptsächlich bei der Sauerstoffherstellung. Fortschritte im Prozess der Herstellung reinen Sauerstoffs durch neue Hochtemperatur-Membranen vermögen die Effizienz und Wirtschaftlichkeit der gesamten Anlage zu verbessern. Eine Schlüsselkomponente ist z.B. die Hochtemperaturmembran zur Luftzerlegung, die oberhalb einer materialabhängigen Temperatur (meist $>700^{\circ}\text{C}$) durchlässig für Sauerstoff-Ionen wird. Der Massenstrom des separierten Sauerstoffs ist hierbei abhängig von der Partialdruckdifferenz über der Membran, der Membrandicke und der Temperatur. Da nur Sauerstoff die Membran durchdringt, kann eine hohe Reinheit erreicht werden unter der Voraussetzung, dass Undichtigkeiten innerhalb des Membranmoduls vermieden werden [Kather & Pfaff, 2008]. Grundlegende F&E-Arbeiten werden hierzu z. B. im Rahmen des Forschungsprojektes AC-Oxycoal durchgeführt (vgl. [Kneer et al., 2006]).

Grundvoraussetzungen für einen großtechnischen Einsatz von Membranverfahren in Kraftwerken sind adäquate Membranwerkstoffe, eine optimale Verfahrensauslegung und eine ausreichende Standfestigkeit der Membranen. Alle Aspekte sind noch nicht hinreichend wissenschaftlich untersucht und befinden sich in einem frühen F&E-Stadium. Die derzeitigen Erkenntnisse geben jedoch Hinweise, dass Membranverfahren durch verbesserte Integration in den thermodynamischen Prozess des Kraftwerkes eine Reduktion der Wirkungsgradeinbußen erwarten lassen.

VI.1.2 Redox-basierte Verfahren

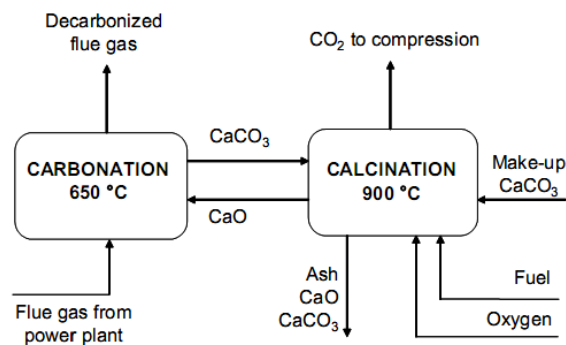
Hierunter werden sowohl Sorptionsverfahren (Carbonate Looping) als auch Verfahren zur Sauerstoffproduktion (Chemical Looping) verstanden. Bei beiden Verfahren werden Trägermaterialien im Kreislauf geführt. Beim Carbonate Looping wird CO_2 absorbiert und anschließend kalziniert, wobei das Trägermaterial z.B. Kalzium ist. Eine andere Anwendung ist das sogenannte Chemical Looping, bei dem ein Metalloxid als Sauerstoffträger im Kreislauf (abwechselnde Reduktion und Oxidation) geführt wird. Während es sich beim Carbonate Looping-Prozess um einen Post-Combustion-Prozess handelt, dient das Chemical Looping-Verfahren der Sauerstoffherstellung für einen Oxyfuel-Prozess. Beide Verfahren sind derzeit Gegenstand von intensiven F&E-Arbeiten.

Carbonate Looping

Das sogenannte Carbonate Looping (oftmals auch als trockene Sorption bezeichnet) zählt zu den Post-Combustion-Verfahren. Hierzu wird die Hochtemperaturreaktion ($600\text{--}700^{\circ}\text{C}$) der reversiblen, exothermen Karbonisation von Kalziumoxid (CaO) in Verbindung mit der endothermen Kalzinierung des Kalziumcarbonats CaCO_3 (ca. 900°C) genutzt. Kernelement des Carbonate Looping-Prozesses ist ein dualer Wirbelschicht-Reaktor, in dem das CO_2 -absorbierende Material Kalziumoxid zwischen dem Karbonator (CO_2 -Absorption) und dem Regenerator (CO_2 -Desorption) im Zyklus transportiert wird [Hawthorne et al., 2008]. Die Regeneration des Kalziumoxids er-

folgt entweder thermisch unter reduziertem Druck oder unter Verwendung eines Reduktionsmittels, z.B. Wasserstoff [Ausfelder & Bazzanella, 2008]. Die prinzipielle Verfahrensanordnung kann der Abbildung 59 entnommen werden. Im Gegensatz zum klassischen Waschverfahren kann die Absorptionswärme im Kraftwerksprozess wieder genutzt werden.

Abbildung 59: Prinzipielle Darstellung des Carbonate Looping-Prozesses



Quelle: [Strohle et al., 2008]

IEF-STE 2009

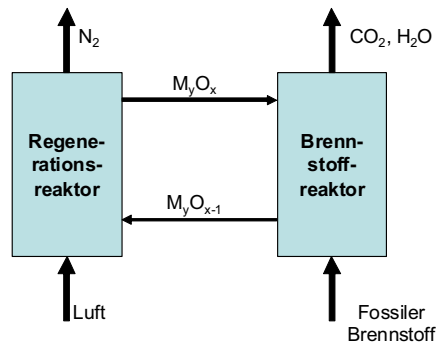
Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass der abgeschiedene Kohlendioxidstrom eine hohe Reinheit erreichen kann. Der Energieeinsatz und die Kosten des Verfahrens sind hauptsächlich mit dem Reaktivierungsschritt verbunden. Diese Aufwendungen sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur schwer abzuschätzen, da sich alle Komponenten und Materialien im F&E-Stadium befinden. Das Carbonate Looping mit der Verwendung von CaO/CaCO₃ als absorbierendes Material zeichnet sich durch die kostengünstige und hohe Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe aus. In den derzeit laufenden Laborversuchen wurde eine relativ schnelle und dauerhafte Deaktivierung der absorbierenden Kalziumoxide beobachtet. Die benötigten Ersatzmengen für das deaktivierte Absorbermaterial werden als beträchtlich abgeschätzt. Daher ist kontinuierlich frisches CaCO₃ zuzuführen, was jedoch unkritisch ist, da CaCO₃ ausreichend verfügbar ist. Die Entsorgung von deaktiviertem CaCO₃ ist aus Umweltgesichtspunkten unproblematisch, da das Kalziumkarbonat als Baumaterial weiter verwendet werden kann [Ausfelder & Bazzanella, 2008]. Der Vorteil hinsichtlich einer geringeren Wirkungsgradeinbuße gegenüber konventionellen Waschverfahren ist signifikant. Ausgehend von einem kohlegefeuerten Basisprozess mit einem Wirkungsgrad von etwa 46 % schätzen [Abanades et al., 2004] die Wirkungsgradeinbußen auf etwa 7,2 %-Punkte (inkl. CO₂-Kompression und -Aufbereitung). Noch geringere Wirkungsgradverluste werden von [Strohle et al., 2008] genannt. Das Ver-

fahren ist prinzipiell auch als Nachrüstungsoption für bestehende Kraftwerke denkbar.

Chemical Looping für Oxyfuel-Prozesse

Bei den bereits vorgestellten Varianten nach dem Oxyfuel-Verfahren wird der Sauerstoff für die Verbrennung durch eine kryogene Luftzerlegung bereitgestellt. Das Rauchgas besteht bei dieser Verfahrensweise im Wesentlichen aus Wasser und CO_2 . Das Chemical Looping bietet eine weitere Möglichkeit der Sauerstoffbereitstellung durch die Nutzung von Metalloxiden als O_2 -Träger. Der Brennstoff wird dabei in einem Reaktor nicht durch Luft, sondern durch den Sauerstoffträger oxidiert. Die Regeneration des Metalloxids erfolgt in einem weiteren Reaktor mit Hilfe von Luft als Reduktionsmittel. Der in der Luft enthaltene Stickstoff wird mit Hilfe des Metalloxids nicht dem Verbrennungsprozess zugeführt. Dementsprechend kann durch Auskondensation des Wassers ein CO_2 -reiches Rauchgas erzeugt werden. Die Chemical-Looping-Verbrennung ist in Abbildung 60 schematisch dargestellt.

Abbildung 60: Schematische Darstellung der Chemical Looping-Verbrennung



Quelle: eigene Darstellung

IEF-STE 2009

Eine Vielzahl von potenziellen Sauerstoffträgern, insbesondere Metalloxide, wurde bereits untersucht. Die Anforderungen an die Reaktivität, die Konversionsrate und die Regenerierbarkeit in wiederholten Oxidations-Reduktions-Zyklen sind sehr hoch [Ausfelder & Bazzanella, 2008]. Derzeit steht die unzureichende Stabilität der Metalloxide einer großtechnischen Umsetzung im Wege. Weltweit laufen Labor- und Pilotversuche zur Identifikation von geeigneten Materialien mit der notwendigen Langzeitstabilität und zur Auslegung von Reaktoren.

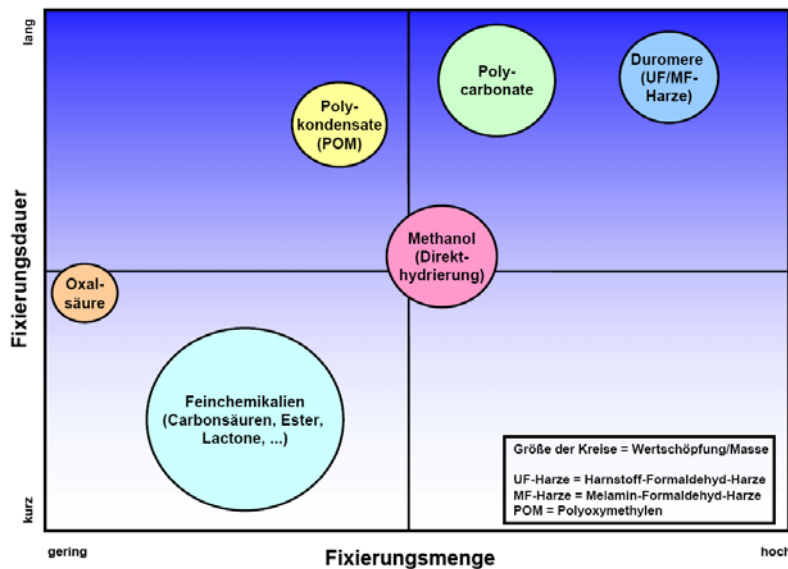
VI.2 CO₂-Nutzung und -Recycling

Bereits heute wird CO₂ in verschiedenen Anwendungen stofflich genutzt. Darüber hinaus gibt es viele innovative Ideen und Lösungsansätze, wie CO₂ in Zukunft als C1-Quelle verwendet werden könnte. Dabei unterscheidet man den direkten Einbau von CO₂ in Produkte sowie die dazu benötigten Technologien.

VI.2.1 Stoffliche CO₂-Nutzung und innovative Produkte

Gerade im Bereich der Produkte aus CO₂ gibt es eine Vielzahl möglicher Lösungsansätze. Die im Folgenden vorgestellten Produkte (Abbildung 61) erscheinen aus heutiger Sicht am vielversprechendsten. Die Abschätzungen von CO₂-Fixierungsmenge und -dauer sowie die Auswahl der Produkte sind rein qualitativ und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Abbildung 61: Qualitative Abschätzung von Potenzialen ausgewählter Produkte



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Polymere aus technisch fixiertem CO₂ (Duomere, Polycarbonate, Polykondensate)

Am vielversprechendsten scheint derzeit der Einbau von CO₂ in Polymere. Hier sind besonders solche Polymere attraktiv, die bereits jetzt einen Markt im Bereich von Hunderttausenden bis Millionen Tonnen haben und bei denen die Umstellung der C1-Quelle auf fixiertes CO₂ genügt, um weitgehend aus technisch fixiertem CO₂ bestehende Werkstoffe aufzubauen.

Duromere, vor allem Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Harze) und Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze), haben von den bereits etablierten Polymeren das höchste Potenzial zur CO₂-Fixierung. Die Jahresproduktion beträgt mehrere Mio. Tonnen und der Kohlenstoff kann in bestehenden Prozessen durch fixiertes CO₂ bereitgestellt werden. Einsatzgebiete könnten zum Beispiel Holzwerkstoffe und Isolatoren in der Elektrik (Steckdosen, Schalter) sein. Neben der Speicherung von fixiertem CO₂ könnte die verstärkte Anwendung im Bereich der Wärmedämmung zu einer erheblichen Reduktion der Emissionen durch Energieeinsparung führen.

Polyethercarbonate, die fixiertes CO₂ über Direkteinbau oder Umesterung von Diolen mit Dimethylcarbonat enthalten können, sowie die daraus resultierenden Polyurethane bieten ebenfalls vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Sie ermöglichen alle für Polyurethan typischen Anwendungen wie zum Beispiel thermoplastische Polyurethane (TPU), Schäume, Elastomere, Lacke, Schlagzähmodifikatoren, Klebstoffe oder Dichtstoffe. Generell ist eine 1:1-Substitution bestehender Produkte aufgrund der gegenüber Polyethern erhöhten Glasübergangstemperatur jedoch nicht problemlos möglich.

Für Nischenanwendungen könnten alternierende Copolymere aus Epoxiden und CO₂ interessant werden. Im Gegensatz zu den meisten Wegen, CO₂ in Polymere einzubauen, setzt die alternierende Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ keine Reduktion des CO₂ zu Oxalsäure oder Formaldehyd voraus. Mögliche Produkte sind Polyalkylencarbonate oder Polyethercarbonate.

p-Hydroxybenzoesäure könnte als Co-Monomer in Polyethylterephthalat, Polybutylterephthalat oder Polycarbonat eingesetzt werden. Wegen der großen Produktionsmengen dieser Kunststoffe (im Mio. Tonnen-Bereich) bestünde hier großes Potenzial zur CO₂-Fixierung.

Das Polykondensat Polyoxymethylen (POM) ist ein Engineering-Thermoplast, der aus CO₂ über das Zwischenprodukt Formaldehyd hergestellt werden könnte. POM könnte in den Bereich der Polyolefine eindringen und Polypropylen und Polyethylen substituieren. Die technischen Probleme blieben bei einer Teilsubstitution im Rahmen. Mehrkosten, z.B. gegenüber Polypropylen, könnten durch höhere Qualität, längere Haltbarkeit und bessere mechanische Eigenschaften kompensiert werden. Somit hätte Polyoxymethylen ein Millionen-Tonnen-Potenzial.

Insgesamt werden heute pro Jahr ca. 200 Mio. t Kunststoffe produziert. Wenn davon nur ca. 10 % durch Materialien aus technisch fixiertem CO₂ ersetzt werden könnten, entspräche dies bei einer Einbaurate von 20 Gewichtsprozenten der Fixierung von ca. 4 Mio t CO₂ pro Jahr.²⁹

²⁹ Dies entspräche etwa der jährlichen CO₂-Emission eines modernen Kohlekraftwerks.

Aufgrund der zu erwartenden Eigenschaften der aus CO₂ ausbaubaren Polymere sind weiteres Marktwachstum sowie vermehrte Anwendungen möglich. Für jedes Produkt müsste jedoch eine umfassende Energie- und CO₂-Bilanzierung vorgenommen werden. Für eine CO₂-Bilanz würde sich für die Herstellung von Polymeren auf Basis von CO₂ der Einsatz von Energie aus nicht-fossilen Quellen auswirken.

Feinchemikalien

Die Verwendung von CO₂ als Basis zur Synthese von Feinchemikalien dient hauptsächlich der Herstellung von Wirkstoffen (auch als technische Additive). Ein limitierender Faktor ist dabei die bereits vorgegebene Struktur. Die Synthese muss sich daher dem Zweck unterordnen, diese Zielstruktur zu erreichen. Der Einsatz von CO₂ sollte sich zwanglos aus den Erfordernissen der Zielstruktur ergeben.

In diesem Bereich sind unterschiedliche Produkte denkbar, so zum Beispiel Carbon-säuren, Ester, Lactone und Heterocyclen. Abgesehen von Anwendungen im Polymerbereich (Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Entformungsmittel) sind die Fixierungsdauer und meist auch die Fixierungsmenge allerdings begrenzt. Allenfalls für Polymerweichmacher könnten monomere oder oligomere Carbonat- oder Oxalatester forciert werden, um technisch fixiertes CO₂ einzusetzen. Bei erfolgreicher Herstellung von Feinchemikalien ist allerdings eine hohe Wertschöpfung möglich.

Herstellung von Methanol durch Direkthydrierung von CO₂

Die Herstellung von Methanol ist der potenziell wichtigste Zugang zur nicht-fossilen C1-Chemie. Angesichts der CO₂-Bilanz ist aber Voraussetzung, dass Wasserstoff aus nicht-fossilen Quellen zur Verfügung steht. Der Einbau von Folgeprodukten von Methanol im Bereich der Polymerchemie verspricht lange Fixierdauern und große Fixierungsmengen. Wichtigstes Folgeprodukt aus Methanol für die Polymerchemie (POM, Duromere) ist Formaldehyd, der durch eine exotherme Oxidation von Methanol zugänglich ist.

Ferner kann Methanol zu Synthesegas umgesetzt werden. Das ermöglicht den Zugang zu vielen Produkten der organischen Chemie. Neben dem Dryreforming von Biogas ist die Synthesegas-Herstellung eine gute Alternative, wenn man auf fossile C-Quellen verzichten will.

Oxalsäure

Oxalsäure ist in vielen Pflanzen enthalten (Rhabarber, Kakao, Spinat, Rote Rüben, Sauerampfer, Sauerklee). Sie wird technisch als Rostentferner, Bleichmittel und als Hilfsmittel in Eloxalverfahren (elektrochemische Passivierung) verwendet. Der Diethylester oder andere Diester dienen als Zwischenprodukte zur Herstellung von

pharmazeutischen Wirkstoffen und Pflanzenschutzmitteln. Die Fixierungsdauer sowie die Menge (ca. 140 t/a) dieser Anwendungen sind jedoch nur sehr gering.

Oxalsäure wird heute durch Erhitzen von Natriumformiat hergestellt, wobei unter Wasserstoffentwicklung Natriumoxalat entsteht. Falls der hierbei entstehende Wasserstoff nicht genutzt werden kann, werden bei dieser Reaktion allerdings Reduktionsäquivalente verschwendet.

Auch die neue, auf CO₂ basierende C1-Chemie muss sparsam mit Energie und Reduktionsäquivalenten umgehen. Oxalsäure benötigt, ausgehend von CO₂, verhältnismäßig wenige Reduktionsäquivalente zu seiner Herstellung. Prinzipiell könnte Oxalsäure also einen guten Einstieg in die organische CO₂-Chemie bieten und würde eine Ergänzung zu anderen Wegen in die nicht-fossile C2-Chemie darstellen. Zur genauen Beurteilung der Sinnhaftigkeit dieses Ansatzes müssten allerdings die Energiebilanzen des Gesamtprozesses zur Herstellung von Oxalsäure erstellt und in Betracht gezogen werden.

VI.2.2 Innovative Technologien zur stofflichen CO₂-Nutzung

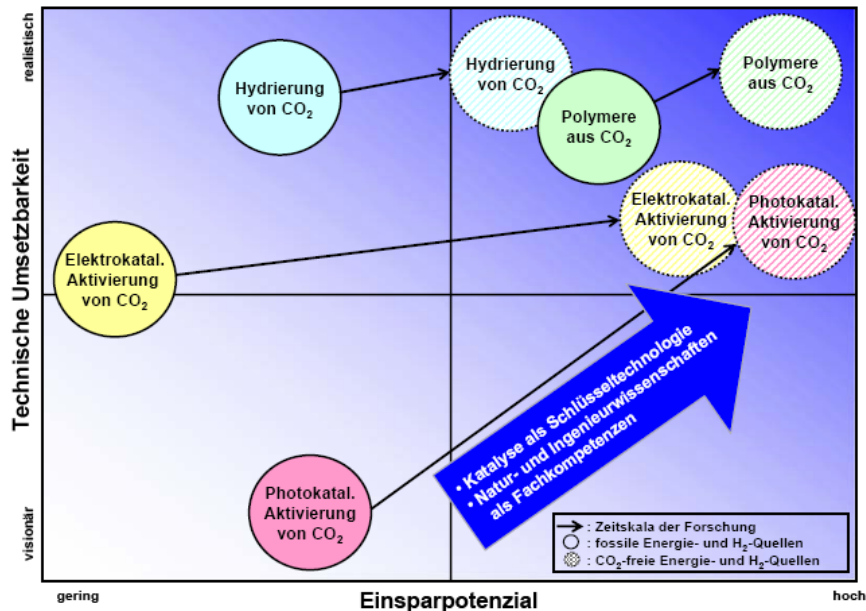
Zur Herstellung der Produkte, die bei der Nutzung von CO₂ als C1-Quelle in Zukunft eine Rolle spielen könnten, werden innovative Technologien benötigt. Derzeit werden bevorzugt vier interessante Technologien diskutiert: Einbau von CO₂ in Polymere, Hydrierung von CO₂, Elektrokatalytische Aktivierung von CO₂ sowie photokatalytische Aktivierung von CO₂ (Abbildung 62).

Polymere aus CO₂

Die meisten Wege, CO₂ in Polymere einzubauen, setzen eine CO₂-Reduktion zu Oxalsäure oder Formaldehyd voraus. Eine Ausnahme ist die alternierende Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂, die zu Polyalkylencarbonaten oder zu Polyethercarbonaten führt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Herstellung der Epoxide ebenfalls Energie erfordert und CO₂-Emissionen nach sich zieht.

Ethylenoxid wird durch Oxidation von Ethylen hergestellt, welches prinzipiell durch Eliminierung von Bioethanol zugänglich ist. Die Oxidation zum Epoxid kann direkt in einer exothermen Reaktion mit Luft erfolgen. Andere Olefine aus nachwachsenden Rohstoffen, z.B. Limonen, könnten ebenfalls interessant sein. Allerdings fixieren Epoxide mit hoher Molmasse naturgemäß weniger CO₂ bei der Copolymerisation.

Abbildung 62: Qualitative Abschätzung von Potenzialen ausgewählter Technologien zur stofflichen CO₂-Nutzung



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

CO₂-Hydrierung

Die Hydrierung von CO₂ stellt eine weitere innovative Technologie zur stofflichen Nutzung von CO₂ dar. Voraussetzung für eine signifikante Reduktion der CO₂-Emissionen bei dieser Art der CO₂-Nutzung ist die Bereitstellung von Wasserstoff aus nicht fossilen Quellen.

Mit Wasserstoff aus nicht-fossilen Quellen gäbe es dann verschiedene Ansätze zur CO₂-Fixierung, so zum Beispiel die Herstellung von CO- und Ameisensäure. Die Methanol-Produktion wäre ebenfalls eine interessante und wirtschaftlich relevante Möglichkeit der CO₂-Fixierung. Bei Verwendung von Methanol als Rohstoff für Formaldehyd anstelle von Treibstoffen könnte der Markt CO₂-haltiger Polymere nachhaltig vergrößert werden.

Elektrochemische Aktivierung von CO₂

Methoden zur elektrochemischen Reduktion von CO₂ werden schon seit langem untersucht. Es werden verschiedene Produkte beschrieben, wie zum Beispiel CO, Ameisensäure, Methan, Methanol, Ethan, Ethylen, Ethanol, Aceton, Kohlenwasserstoffe sowie Wasserstoff als unerwünschtes Nebenprodukt.

Um ausreichende Elektronenübertragung zu garantieren, wurden bislang im Labor in der Reduktion von CO_2 zu C1-Molekülen Edelmetallkathoden verwendet, an die hohe Überspannungen angelegt wurden [Ausfelder & Bazzanella, 2008]. Bereits im Jahre 1981 wurde die Herstellung von Oxalsäure berichtet [Fischer et al., 1981].

Heutige Elektrokatalysatoren sind jedoch entweder ineffizient zur Herstellung höher-energetischer Produkte oder sie benötigen ein zusätzliches Opfermolekül als Elektronendonator (zum Beispiel Alkohole, Amine oder Sulfit) [Ausfelder & Bazzanella, 2008]. Eine großindustrielle Realisierung der elektrochemischen CO_2 -Reduktion wird daher kurzfristig nicht erwartet.

Photokatalytische Aktivierung von CO_2

Attraktiv erscheint die direkte Photoreduktion von CO_2 zu CO, Methan, anderen Kohlenwasserstoffen oder Methanol. Es gibt verschiedene Arten von möglichen Photokatalysatoren für diese Reaktion, zum Beispiel:

- Titandioxid-basierte Systeme [Kitano et al., 2007],
- Indiumtantalat,
- Platinmetallkomplexe.

Titanoxid-(TiO_2)-basierte Systeme verwenden meist die photokatalytisch aktivere Modifikation des Anatas, die auch bei Fällungs- oder Sol-Gel-Prozessen bevorzugt entsteht [Koci et al., 2009]. Die Hauptprodukte sind Kohlenwasserstoffe, neben Methanol hauptsächlich Methan. Da die Bandlücke des Anatas 3,2 eV beträgt, spricht TiO_2 bevorzugt auf nahes UV-Licht an. Wenn auch die Anteile an sichtbarem Licht genutzt werden sollen, bietet sich eine Dotierung mit Kupfer, Eisen oder Silber an. In der Literatur ist ein Photoreaktor beschrieben, dessen Lichtwellenleiter mit Cu/Fe-dotiertem TiO_2 beschichtet wurden [Nguyen & Jeffrey, 2008]. Dabei wurde für die Produkte Methan und Ethylen eine Gesamtenergie-Effizienz von 0,04 % bestimmt.

Ein anderer photoaktiver Halbleiter außer TiO_2 ist Indiumtantalat (InTaO_4) [Chen et al., 2008]. Das Produktspektrum ähnelt dem des Titandioxids, wobei jedoch Methanol überwiegt. Die Methanolselektivität kann noch durch Zugabe von Enzymen wie Methanoldehydrogenase (MDH) gesteigert werden [Veeramalu & Mainardi, 2008].

Eine völlig andere Photokatalysatorklasse sind Komplexe von Dipyridin-Liganden mit Platinmetallen, vorzugsweise Ruthenium (Ru(II)) oder Rhenium (Re(I)) [Takeda et al., 2008]. Vorzugsweise wird bei der Photoreduktion von CO_2 Kohlenmonoxid gebildet, wobei oft Wasserstoff als Nebenprodukt auftritt. Besonders leistungsfähige Katalysatoren dieser Art sind heterotrimetallische Komplexe mit tripodalen, Bipyridintragenden Einheiten, die gleichzeitig Re(I) und Ru(II) als Metallionen enthalten [Bian et al., 2009].

Zur photokatalytischen Reduktion sind in der Literatur erste Ansätze beschrieben, aber es besteht noch erheblicher Entwicklungsbedarf [Osterloh, 2008]. Eine kurz- und mittelfristige technische Umsetzung scheint schwer möglich. Vielmehr sind Erfolge, die den Weg zu einer industriell realisierbaren Anwendung bahnen, erst langfristig zu erwarten.

Prohibitiv ist bisher die geringe Energieeffizienz. Die Photoreduktion von CO_2 müsste sich an der Reduktion von CO_2 mit Wasserstoff zu Methanol oder Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch) messen lassen. Dieser Wasserstoff kann durch Elektrolyse von Wasser mit Strom aus regenerativen Quellen oder perspektivisch durch Wasserphotolyse bereitgestellt werden.

VII Nutzung und Recycling von CO₂: Förderempfehlungen

VII.1 Kriterien

Aktuelle Klimaschutzszenarien der IEA weisen auf ein großes Potenzial von CCS als Option zur Reduktion von CO₂-Emissionen hin. Damit stünde zukünftig CO₂ in mehr als ausreichenden Mengen zur Verfügung für neue und innovative Anwendungen. Die stoffliche Nutzung von CO₂ als C1-Baustein hat daher das Potenzial, einen wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Beitrag zur Nutzung von Kohlendioxid zu leisten und damit zum Klimaschutz beizutragen. Innovationspotenzial findet man vor allem in verbesserten Produkten und neuen Prozessen, die selbst wiederum helfen können, Energie einzusparen. Daraus resultiert eine erhöhte Wertschöpfung, die ihrerseits einen primären ökonomischen Treiber darstellt. Durch die Vermarktung resultiert ein positives Feedback in die Klimapolitik.

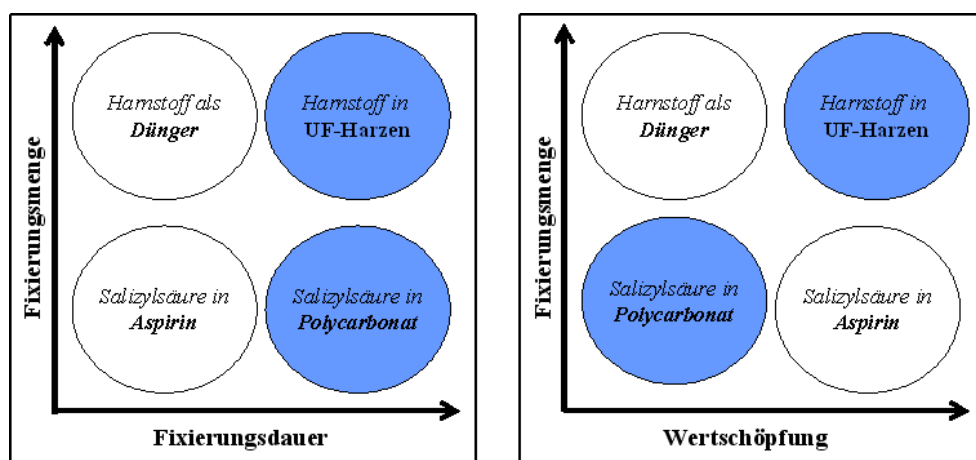
Die Reinheit des eingesetzten CO₂ spielt für die stoffliche Nutzung im Hinblick auf chemische Produkte eine untergeordnete Rolle. Nach bisherigen Abschätzungen ist die Reinheit des CO₂ aus Kraftwerksabgasen ausreichend für einen Großteil der in Frage kommenden Prozesse in der chemischen Industrie. Für eine Festlegung von Grenzwerten oder Reinheitskriterien fehlen derzeit noch eine ausreichende Datenbasis und publizierte Erfahrungswerte.

Ein weiteres wichtiges Bewertungskriterium ist das Fixierungspotenzial von CO₂. Fixierungsmenge und Fixierungsdauer variieren stark in Abhängigkeit von Produkt und Anwendungsgebiet. So kann bei der Herstellung eines Brennstoffs zwar eine große Menge CO₂ fixiert werden, die Fixierungsdauer ist allerdings gering. Feinchemikalien ermöglichen bei Ihrer Herstellung die Speicherung einer kleinen Menge CO₂, können aber unter Umständen eine lange Fixierungsdauer aufweisen. In beiden Fällen ist die Klimaschutzrelevanz eher gering. Polymere können bei Ihrer Herstellung potenziell viel CO₂ speichern und dieses dann auch lange fixieren. Das Potenzial für den Klimaschutz ist hier eher hoch. Eine Abschätzung des CO₂-Fixierungspotenzials erfordert eine Berücksichtigung beider Aspekte. Darüber hinaus ist aus Sicht der chemischen Wirtschaft das Maß an Wertschöpfung ein entscheidendes Element der Bewertung.

Abbildung 63 zeigt den qualitativen Zusammenhang für zwei ausgewählte Beispiele von bereits bestehenden Produkten aus CO₂ in etablierten bzw. potenziellen neuen Anwendungen. Die Bewertung und Gewichtung der einzelnen Kriterien ist stark anwendungsabhängig. Vergleicht man Fixierungsmengen, so kann bei der Herstellung von Harnstoff potenziell mehr CO₂ gespeichert werden als bei der Herstellung von Salizylsäure. Salizylsäure in Polycarbonaten hat eine höhere Fixierungsdauer als Salizylsäure in Aspirin. Einen umgekehrten Trend weist die Bewertung der Wertschöpfung, da Salizylsäure in Aspirin potenziell eine höhere Wertschöpfung aufweist

als Salizylsäure in Polycarbonaten. Das Diagramm spiegelt die Komplexität (3 Dimensionen) der Bewertung und des Vergleichs einzelner Produkte wider. Eine Abschätzung der aus der CO₂-Nutzung resultierenden zusätzlichen Wertschöpfung ist mit hohen Unsicherheiten verbunden.

Abbildung 63: Potenzial der Nutzung von CO₂ in bekannten Produkten aus CO₂ (Harnstoff bzw Salizylsäure), in bestehenden (weiß) und möglichen neuen (blau) Anwendungen vor dem Hintergrund von CO₂-Fixierung und Wertschöpfung



Quelle: eigene Darstellung

ITMC 2009

Für die Frage der Klimarelevanz ist nicht nur die chemische Fixierung alleine entscheidend, da alle chemischen Umwandlungen einen Energieaufwand erfordern, der u.U. mit CO₂-Emissionen korreliert. CO₂-Einsparungen können auch aus der vollständigen Energiebilanz und nicht alleine aus dem Verbrauch an CO₂ resultieren. Zur wissenschaftlichen Fundierung der Energiebilanzen können Life-Cycle-Analysen herangezogen werden. Die Voraussetzungen dafür sind eine zuverlässige Datenbasis und eine Weiterentwicklung der LCA-Methoden.

Wie in IV.4.2 dargestellt, wird bereits bei einer qualitativen Analyse der Energiebilanz deutlich, dass das Potenzial zur Reduktion von CO₂-Emissionen sehr stark von der Bereitstellung der energiereichen Reaktionspartner (z.B. Wasserstoff, Epoxide) und der Prozessenergie (zum Beispiel Elektrochemie, Photochemie) abhängt. Diese Aspekte sind daher für eine ganzheitliche Betrachtung hinsichtlich Klimarelevanz von erheblicher Bedeutung. Die Erstellung von Energie- und CO₂-Bilanzen für die einzelnen Möglichkeiten der CO₂-Nutzung war nicht Gegenstand der vorliegenden Studie. Sie ist aber grundsätzliche Voraussetzung für die detaillierte Bewertung von CO₂-

Nutzungsverfahren sowie von Produkten und sollte daher im Rahmen zukünftiger Forschungsaktivitäten vorgenommen werden. Bei der Bewertung von Nutzungsstrategien sollte insbesondere die zu erwartende Wertschöpfung als positiver Impulsgeber berücksichtigt werden.

VII.2 Allgemeine Förderempfehlungen

Die stoffliche CO₂-Nutzung wird an Hochschulen, Forschungseinrichtungen und in der Industrie in Deutschland seit vielen Jahren erforscht, wobei die Förderpolitik und damit die Forschungsaktivitäten immer wieder starken Schwankungen unterliegen. Um Forschung und Innovation in Deutschland weiter voranzutreiben und die Lücke zwischen Grundlagenforschung und industrieller Umsetzung zu schließen, ist es wichtig, öffentliche Forschung und Industrie durch geeignete Forschungsverbände stärker zu vernetzen. Im Sinne der Wertschöpfung von der Bereitstellung des CO₂ bis hin zum Produkt sollte der Fokus auf Cluster- statt Einzelförderung gelegt werden. Für die effiziente Umwandlung des CO₂ sind neue chemische Reaktionen, verbesserte Katalysatoren und alternative Prozesstechnologien notwendig, die eine interdisziplinäre Kooperation zwischen Naturwissenschaft und Ingenieurwissenschaften erfordern. Um die Realisierbarkeit im technischen Maßstab zu prüfen, werden Demonstrationsanlagen benötigt. Diese sollten im Rahmen zukünftiger Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten verstärkt gefördert werden.

Ein entscheidender Punkt für das Entstehen von Innovation ist die Kontinuität im Wechselspiel von Grundlagenforschung und Anwendung, für das durch entsprechende Förderpolitik langfristige Anreize geschaffen werden müssen. Fördermaßnahmen im Bereich der Nutzung von CO₂ sollten auf die drei Bewertungskriterien Fixierungsmenge und -dauer sowie insbesondere auf die resultierende Wertschöpfung ausgerichtet werden.

Die Einrichtung eines oder mehrerer Kompetenzzentren zur *Stofflichen Nutzung von Kohlendioxid* an grundlagenorientierten Forschungseinrichtungen, ggf. unter Beteiligung mehrerer Industriepartner mit unterschiedlicher Fokussierung entlang der Wertschöpfungskette, erscheint ein viel versprechender Ansatz, um Innovation zu beschleunigen und international sichtbare Ergebnisse in Forschung und Umsetzung zu erreichen. Ein solches Zentrum sollte klar wissenschaftlich-technologisch orientiert sein, aber auch die Bewertung von Strategien und die Information der Öffentlichkeit zu komplexen Fragen des CO₂-Managements berücksichtigen.

VII.3 Produkte und Technologien

Eine Reihe von innovativen Technologien befindet sich an der Schwelle zur Umsetzung. Die Bildung von Carbonaten und Polycarbonaten aus CO₂ erlaubt einen unmittelbaren Zugang zu umfangreichen Märkten im Chemie- und Kunststoffsektor. Besonders attraktiv ist hierbei der Aspekt, dass CO₂ als Synthesebaustein praktisch

unbegrenzt zur Verfügung steht. Für die technische Realisierung CO₂-basierter Prozesse ist der Einsatz von Katalysatoren notwendig. In den 90er Jahren und in jüngster Zeit wurden sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld erhebliche Fortschritte im Bereich der Katalysatorforschung gemacht.

Die Hydrierung von CO₂ zu wichtigen chemischen Produkten wie Methanol oder Ameisensäure und ihren Derivaten ist intensiv untersucht und Katalysatorsysteme für die in der Regel exothermen Reaktionen sind prinzipiell bekannt. Allerdings besteht erheblicher Forschungsbedarf an der Schnittstelle zwischen Chemie und Ingenieurwissenschaften. Auch die Reverse Water Gas Shift-Reaktion (RWGS) ist im Prinzip eine denkbare Option für einen Einstieg in die chemische Wertschöpfungskette.

Da gegenwärtig Wasserstoff praktisch ausschließlich aus fossilen Rohstoffen gewonnen wird, wäre eine Reduktion der CO₂-Emission nur bei Verwendung von H₂ aus CO₂-freien Quellen realisierbar. Der Einsatz z.B. für die Methanolproduktion müsste sich daran messen lassen.

Aus Kraftwerken abgeschiedenes CO₂ kann stofflich genutzt werden. Aufgrund der möglichen kraftwerkstypischen Verunreinigungen des CO₂-Stroms kann es unter Umständen notwendig sein, das CO₂ vor einer stofflichen Nutzung zu reinigen.

Die Art der Verunreinigung des CO₂ entscheidet über spätere Anwendungsgebiete der Produkte. Die Einsatzgebiete können sensitiv auf bestimmte Verunreinigungen sein (Beispiel: Harnstoff bezüglich Schwermetalle, eingesetzt als Dünger), oder es ergeben sich hohe Reinheitsanforderungen aus zulassungsrechtlichen Voraussetzungen wie bei der Herstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen (Beispiel: Salizylsäure). Bei klassischen chemischen Synthesen folgen nach dem Einbau von CO₂ meist weitere Aufreinigungsschritte.

Weitaus wichtiger ist die CO₂-Reinheit bei der physikalischen Nutzung von CO₂. Da CO₂ oft ohne weitere Aufarbeitungsschritte in Güter der Lebensmittel- oder Nahrungsmittelindustrie eingesetzt wird, können Verunreinigungen hier eine entscheidende Rolle spielen.

Für die Kopplung von Kohlendioxid mit ungesättigten Substraten wie Butadien oder Acetylenen existieren eine Reihe aktiver Katalysatoren. Mit Ausnahme bestimmter Telomerisierungsreaktionen (Kurarayi-Verfahren) gibt es für die entstehenden Produkte jedoch keinen offensichtlichen Markt, so dass eine wirtschaftliche Verwertung sowohl die Herstellung als auch die Produktentwicklung beinhalten müsste.

Die direkte Carboxylierung von Kohlenwasserstoffen durch formale Insertion von CO₂ in die C-H Bindung von Alkanen, Aromaten oder Olefinen zählt zu den „dream reactions“ der modernen Katalyseforschung und würde einen eleganten Weg zur Herstellung von Feinchemikalien eröffnen. U.a. sind auf diese Weise die Umwandlungen von Methan und CO₂ zu Essigsäure, von Benzol und CO₂ zu Benzoesäure und von

Ethylen und CO₂ zu Acrylsäure denkbar. Obwohl die Prozesse in vielen Fällen thermodynamisch prinzipiell möglich sind und z.B. die metallorganische Grundlagenforschung wichtige Hinweise zur Möglichkeit katalytischer Kreisläufe gibt, existieren derzeit keine effizienten Lösungen für dieses Problem.

Die elektro- und insbesondere photokatalytische Reduktion von CO₂ wäre grundsätzlich die eleganteste Form der Kohlendioxid-Nutzung, da sie die Syntheseleistung der Natur in der Photosynthese imitiert. Sowohl heterogene (v.a. auf Basis von TiO₂ als Photosensitizer) als auch homogene (v.a. auf Basis von Ruthenium und Rhenium-Bipyridyl-Komplexen) Katalysatoren wurden und werden intensiv erforscht. Bisherige Systeme erfordern aber noch erhebliche Verbesserungen, bevor eine technisch verwertbare Effizienz erreicht wird.

Vor dem Hintergrund der Klimagasreduktion sind die potentiellen CO₂-Nutzungsarten hinsichtlich Fixierungsdauer und -menge detailliert zu untersuchen. Unter Berücksichtigung aller Verfahrensschritte zur Herstellung sowie einschließlich vorgelagerter Ketten und möglicher Substitution von CO₂ aus anderen Quellen ist produktbezogen eine Energie- und CO₂-Bilanz zu erstellen, mit der eine mögliche Klimagasreduktion über den gesamten Zyklus gezeigt werden kann. Die Bewertung von Wertschöpfungspotenzialen erfordert eine detaillierte produktbezogene Marktanalyse, die auch mögliche Substitutionseffekte in den Blick nimmt.

VIII Literatur

- ABANADES, J. C., et al. (2004) Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE)*, 50:7, 1614-1622.
- ALMOG, J., et al. (2006) Urea nitrate and nitrourea: Powerful and regioselective aromatic nitration agents. *Tetrahedron Letters*, 47, 8651-8652.
- ALTHAUS, H.-J., et al. (2007) *Life cycle inventories of chemicals*. Dübendorf.
- ARESTA, M. & DIBENEDETTO, A. (2007) Utilization of CO₂ as chemical feedstock: Opportunities and challenges. *Dalton Transactions*, 28, 2975-2992.
- ASINGER, F. (1986) *Methanol - Chemie und Energierohstoff. Die Mobilisation der Kohle*. Berlin, Springer-Verlag.
- ASSIS, A. J., et al. (2008) *Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment*. www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2008/PDF/19-AdilsonJAssis.pdf.
- AUSFELDER, F. & BAZZANELLA, A. (2008) *Verwertung und Speicherung von CO₂*. Frankfurt.
- AWASTHI, A. & TRIVEDI, R. K. (1997) A review on supercritical carbon dioxide extraction of natural products. *Chemical Engineering World*, 32, 65-71.
- BAGRATASHVILI, V. N., et al. (2004) Doping of nanoporous glasses by supercritical fluid impregnation of β-diketonate Cu. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345 + 346, 256-259.
- BALLIVET-TKATCHENKO, D., et al. (2006) Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate *Catalysis Today*, 115, 80-87.
- BAUER, C., et al. (2009) *NEEDS (New Energy Externalities Development for Sustainability) 2009: Final report on technical data, costs, and life cycle inventories of advanced fossil power generation systems*.
- BEYSEL, G. (2004) Linde Engineering Luftzerlegungsanlagen für Kraftwerke der Zukunft. *Kraftwerkstechnisches Kolloquium*. Dresden.
- BIAN, Z. J., et al. (2009) Synthesis and properties of a novel tripodal bipyridyl ligand tb-carbinol and its Ru(II)RE(I) trimetallic complexes: Investigation of multimetallic artificial systems for photocatalytic CO₂ reduction. *Dalton Transactions*, 6, 983-993.
- BMW (2003) *Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke. Bericht der COORETEC-Arbeitsgruppen*. BMWi-Dokumentation 527, Berlin.
- BMW (2007) *Leuchtturm COORETEC - Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen*. Berlin.
- BRAGA, M. E., et al. (2008) Supercritical solvent impregnation of ophthalmic drugs on chitosan derivatives. *Journal of Supercritical Fluids*, 44, 245-257.
- BROWNSCOMBE, T. E., et al. (2001) Carboxylation of Hydrocarbons to Terephthalic Acid or Naphtalenedicarboxylic Acid.
- BUCHERER, H. T. & STEINER, W. (1934) Synthesis of hydantoin. Reactions of α-hydroxy and α-amino nitriles. *Journal für Praktische Chemie*, 140, 291-316.

- BURCHARDT, U., et al. (2008), *Erfahrungen aus der Inbetriebnahme und erste Ergebnisse aus der Oxyfuel-Forschungsanlage von Vattenfall*. 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium "Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik Dresden.
- CASERO, P. (2007) Puertollano IGCC Power Plant. Operational Experience and Current Developments. *2nd International Freiberg Conference on IGCC & XTL Technologies*. Freiberg, Germany.
- CASTILLO, R. (2009) Technical evaluation of CO₂ compression and purification in CCS power plants. *4th Int. Conf. on Clean Coal Technologies*. Dresden.
- CHEN, H. C., et al. (2008) Sol-gel prepared InTaO₄ and its photocatalytic characteristics. *Journal of Materials Research*, 23, 1364-1370.
- CHOI, S. K., et al. (2002) Utilization of carbon dioxide for neutralization of alkaline waste water. *GHG6*. Kyoto, Japan.
- COATES, G. & MOOREN, D. R. (2004) Diskrete Metallkatalysatoren zur Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden: Entdeckung, Reaktivität, Optimierung, Mechanismus. *Angewandte Chemie*, 116, 6784-6806.
- CZYPEREK, M., et al. (2008) MEM-BRAIN gas separation membranes for zero emission fossil power plants. *Energy Procedia*, 1:1, 303-310.
- DAVISON, J., et al. (2001) *Putting Carbon Back Into The Ground*. www.ieagreen.org.uk/publications.html.
- DITTMAYER, R., et al. (Eds.) (2005) *Chemische Technik*. Wiley-VCH.
- DOCTOR, F. D. (2000) Transporting Carbon Dioxide Recovered from Fossil Energy Cycles. *5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Cairns, Australia.
- DOLL, K. M. & ERHAN, E. Z. (2005) Improved synthesis of carbonated soybean oil in supercritical carbon dioxide. *229th ACS National Meeting*. San Diego, US.
- DUEX, A., et al. (2009) Method for Producing Diarylcarbonates and or Arylalkylarylcarbonates From Dialkylcarbonates (Patent).
- DURAN, C., et al. (2008) Thermal desorption pre-concentrator based system to assess carbon dioxide contamination by benzene. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, B131, 85-92.
- ENDO, T., et al. (2004) A novel construction of a reversible fixation - Release system of carbon dioxide by amidines and their polymers. *Macromolecules*, 37, 2007-2009.
- ERKEY, C. (2000) Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: A review. *Journal of Supercritical Fluids*, 17, 259-287.
- FAIST-EMMENEGGER, M. & HECK, T. (2007) *Erdgas*. In DONES, R. (Ed.) *Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz* Dübendorf, Paul Scherrer Institut.
- FAKEEV, A. A. (2004) Study and development of a technology for manufacture of special-purity calcium carbonate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77, 869-874.
- FERON, P. E. A. (2007) Development of Post-Combustion Capture of CO₂ within the CASTOR Integrated Project: Result from the Power Plant Operation Using MEA. *3rd Int. Conf. on Clean Coal Technologies for our Future*. Cagliari, Sardinia.

- FISCHEDICK, M., et al. (2006) CO₂-Abtrennung im Kraftwerk - Ist eine Nachrüstung für bestehende Anlagen sinnvoll? *VGB PowerTech*, 86:4, 108-117.
- FISCHER, B. (2009) CCS - Ein Muss für den Klimaschutz. *IZT Kongress 2009*. Berlin.
- FISCHER, J., et al. (1981) The production of oxalic acid from carbon dioxide and water. *Journal of Applied Electrochemistry*, 11, 743-750.
- FU, X., et al. (2008) Reversible CO₂ adsorption by MgAl-complex oxide materials. *235th ACS National Meeting*. New Orleans.
- FUJITA, S., et al. (2005) *Chemical fixation of carbon dioxide: Green processes to valuable chemicals*. In BEVY, L. P. (Ed.) *Progress in catalysis research*. New York, Nova Science.
- FUKUOKA, S., et al. (2003) A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. *Green Chemistry*, 5, 497-507.
- GALE, J. & DAVISON, J. (2004) Transmission of CO₂ - Safety and Economic Considerations. *Energy*, 29, 1319-1328.
- GALE, J., et al. (2009) What have we learnt to date from large-scale CCS projects? *Climate Change Congress 2009*. Copenhagen.
- GARCIA DELEON, R., et al. (2002) Catalytic methoxycarbonylation of 1,6-hexanediamine with dimethyl carbonate to dimethyl hexane-1,6-dicarbamate using Bi(NO₃)₃. *Applied Catalysis, A: General*, 225:1-2, 43-49.
- GIBBINS, J. E. A. (2004) Maximising the effectiveness of post-combustion CO₂ capture systems. *GHG 4*. Vancouver.
- GÖRNER, K. (2008) Post-Combustion Carbon Capture (PCC). Gelsenkirchen.
- GRAHAM, D. C., et al. (2007) Production of acrylic acid through nickel-mediated coupling of ethylene and carbon dioxide: A DFT Study. *Organometallics*, 26, 6784-6792.
- HAWTHORNE, C., et al. (2008) Simulation of the carbonate looping power cycle. *Energy Procedia*, 1:1, 1387-1394.
- HAY, J. N. & KHAN, A. (2002) Review of environmentally friendly coatings using carbon dioxide as the carrier medium. *Journal of Materials Science*, 37, 4743-4752.
- HEIN, D. & FISCHER, T. (2002) *Technologiepotenziale und -ziele aus Sicht der Forschung*. Berlin.
- HEITHOFF, J. (2009) Die Rahmenbedingungen für CCS - Anreiz für Investition? *Forum für Zukunftsenergien*. Berlin.
- HIYOSHI, N., et al. (2004) Reversible adsorption of carbon dioxide on amine-modified SBA-15 from flue gas containing water vapor. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 153, 417-422.
- HOFACKER, S. (2006) Metal Acetylacetonates as Transesterification Catalysts (Patent).
- IEA (2004) *Impurities on CO₂ capture, transport and storage* London.
- IEA (2006) *Energy Technology Perspectives - Scenarios & Strategies to 2050* Paris.
- IEA (2007) *CO₂ Capture Ready Plants. Technical Study* London.
- IEA (2008a) *CO₂ Capture And Storage*. IEA/OECD, Paris.

- IEA (2008b) *Energy Technology Perspectives - Scenarios & Strategies to 2050*. Paris.
- IEA GHG (2009) *CO₂ Capture and storage - R,D&D projects database*. London.
- INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION (2009) Fertilizer production.
- IPCC (2005) *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*.
- IRONS, R., et al. (2007), *Implications of building 'capture ready' power plants*. 3rd Int. Conf. on Clean Coal Technologies for our Future, Cagliari, Sardinia.
- IZ KLIMA (2009) Sechs CCS-Projekte für Förderung aus dem EU-Konjunkturpaket vorgeschlagen. 19.11.2009.
- JOCKENHÖVEL, T., et al. (2009) Development of an economic post-combustion carbon capture process. *VGB PowerTech*, 4/2009, 89-94.
- KANG, S. M., et al. (2005). *Wood Science and Technology*, 39, 328-338.
- KAPPE, C. O. (2000) Recent advances in the Biginelli dihydropyrimidene synthesis. New tricks from an old dog. *Accounts of Chemical Research*, 33, 879-888.
- KATHER, A. & PFAFF, I. (2008) Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane-based air separation *Energy Procedia*, 1:1.
- KATMATANI, Y. & FUJITA, N. (1986) Reaction of an oxadiazinetrione derivative and its application to polyurethane coatings. *Journal of Coatings Technology*, 58, 63-66.
- KIKELJ, D. (2004) Product class 13: Quinazolines *Science of Synthesis*, 16, 573-749.
- KITANO, M., et al. (2007) Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis, A: General*, 325, 1-14.
- KNEER, R., et al. (2006) Oxycoal AC - Innovative Herausforderungen für eine saubere Lösung der zukünftigen Stromversorgung. *VGB PowerTech*, 10, 74-81.
- KNUDSEN, J., et al. (2006) CASTOR 1t/h pilot plant at the ELSAM Kraft A/S Esbjerg power plant - First year operation experience. *GHG 8*. Trondheim.
- KOCI, K., et al. (2009) Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 89, 494-502.
- KOOP, U., et al. (2001) Process for Reaction of Carbonyl Compounds with Organometallic Reagents Especially Grignard Reagents (Patent).
- KOORNEEF, J., et al. (2008) Life cycle assessment of a pulverized coal power plant with post-combustion capture, transport and storage of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2:4, 448-467.
- KORKMAZ, Ö., et al. (2008), *Energiesystemtechnische Bewertung zur Nachrüstung von Kohlekraftwerken mit einer CO₂-Rückhaltung*. 40 Kraftwerkstechnisches Kolloquium "Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik", Dresden.
- KOSEL, D. & BIELE, M. (2009) Vattenfall oxyfuel power plant. *10. Jülicher Werkstoffsymposium*. Jülich.
- KOSS, U. (2005), *Kraftwerklinien und Abscheideoptionen*. Kuckshinrichs, W. et al. (Hrsg.): CO₂-Abscheidung und -Speicherung - eine Zukunftsoption für die deutsche Klimaschutzstrategie?, Jülich.

- KOZAK, F., et al. (2008), *Chilled Amonia Process for CO₂ Capture* GHG9, Washington.
- KUCKSHINRICHS, W. (2008) R&D programmes for carbon abatement technologies - Assessment report on UK CATS, German COORETEC, Dutch CATO and Norwegian CLIMIT. *IEF-STE Research Report*, 01/2008.
- LAMBERTZ, J. & EWERS, J. (2009) Optionen und Potenziale der CO₂-Umwandlung und -Nutzung. *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, 59:Heft 1/2, 112-117.
- LAMBERTZ, J. & HEITHOFF, J. (2008) Carbon Capture and Storage (CCS) aus Investoren- und Betreibersicht. *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, 58:11, 16-19.
- LEBLANC, J. R., et al. (1994) *Production of Methanol*. In CHENG, E.-H. (Ed.) *Methanol Production and Use*. New York, Marcel Dekker Inc.
- LEIFELD, P. (2008) *Technische Analyse eines Oxyfuel-Kraftwerksprozesses in AspenPlus unter besonderer Berücksichtigung der kryogenen Luftzerlegung und Ermittlung entscheidender Parameter für eine ganzheitliche Bilanzierung*. Aachen.
- LEIGRAF, C., et al. (2002) CO₂ for pH-stabilisation in specialty paper production through using Adalka process. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 130, 772-781.
- LEITNER, W. (1995) Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and Its Derivatives from CO₂. *Angew. Chem.*, 107, 2391-2405.
- LINSSEN, J., et al. (2006) Technologien zur Abscheidung und Speicherung von CO₂ - Option für eine nationale Klimagas-minderungsstrategie? *Brennstoff-Wärme-Kraft*, 58:7, 59-62.
- LIU, X., et al. (2007) Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to capture/separation of CO₂ and CH₄. *Chemical Engineering Science*, 62, 1101-1110.
- LÖSCHEL, A. (2009) *Die Zukunft der Kohle in der Stromerzeugung in Deutschland*. 1/2009, Berlin.
- LUCAS, S., et al. (2007) Supercritical CO₂ impregnation of radiata pine with organic fungicides: Effect of operating conditions and two-parameters modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, 40, 462-469.
- MANNA, L., et al. (2007) Impregnation of PVP microparticles with ketoprofen in the presence of supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, 44, 245-257.
- MARKEWITZ, P., et al. (2009) Kohlekraftwerke mit CO₂-Abscheidung: Strategien, Rahmenbedingungen und umweltseitige Auswirkungen. *Zeitschrift für Energiewirtschaft*:1, 31-41.
- MARKEWITZ, P. & VÖGELE, S. (2004) Einzeltechnikspezifische CO₂-Vermeidungskosten - Eine geeignete Bewertungsgröße für Klimagas-minderungsmaßnahmen? *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, 54:9, 601-605.
- MARX, J., et al. (2009) *Synthesis report of environmental evaluation of CCS using Life Cycle Assessment(LCA)*. Jülich.
- MAY, F. (2005) How much CO₂ can be stored in deep saline aquifers in Germany? *VGB PowerTech*, 85:6, 32-37.
- MCKINSEY (2008) *Carbon Capture and Storage: Assessing the Economics*. www.mckinsey.com.

- MIT (2007) *The future of coal*. Cambridge.
- MIZUNO, T. (2002) Pharmaceutical materials from CO₂. New possibility. *Eco Industry*, 7, 18-27.
- MODAHL, I. S., et al. (2009), *LCA as an ecodesign tool for production of electricity, including carbon capture and storage - a study of a gas power plant case with post-combustion CO₂ capture at Tjeldbergodden* Joint Actions on Climate Change, Aalborg, Denmark.
- MOSER, P. (2008) Die CO₂-Wäsche Pilotanlage Niederaussem - als Teil der CCS-Strategie von RWE. *NRW Kompetenznetzwerk Kraftwerkstechnik*. Gelsenkirchen.
- MOSER, P., et al. (2009) Enabling post-combustion capture optimization - the pilot plant project Niederaussem. *Energy Procedia*, 1:1, 807-814.
- NAZARKO, J., et al. (2007) Environmental Analysis for Coal-based Power Production with Amine-based Carbon Capture. *Risø International Energy Conference*. Risø, Denmark.
- NGUYEN, T. V. & JEFFREY, C. S. (2008) Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor. Effects of metals addition and catalyst carrier. *Applied Catalysis, A: General*, 335, 112-120.
- NICOLAI, B. M., et al. (2005) Gas exchange properties of fruit and vegetables. *Food Science and Technology*, 144, 645-677.
- O'CONNOR, W. K., et al. (2000), *CO₂ Storage in Solid Form: A Study of Direct Mineral Carbonation*. 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Qld.
- ODEH, N. A. & COCKERILL, T. T. (2008) Life cycle GHG assessment of fossil power plants with carbon capture and storage. *Energy Policy*, 36:1, 367-380.
- ODENBERGER, M. & SVENSSON, R. (2003) *Transportation systems for CO₂ application to carbon sequestration*. Chalmers University, Gothenburg.
- OHASHI, A. & OHASHI, K. (2008) Supercritical carbon dioxide extraction of metal ions from aqueous solutions: A review of recent studies. *Solvent Extraction Research and Development*, 15, 11-20.
- OLAH, G. A., et al. (2006) *Beyond oil and gas: The methanol economy*. Weinheim.
- OSTERLOH, F. E. (2008) Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials*, 20, 35-54.
- PAYRHUBER, K. (2007) Gas Turbines for Syngas. 2nd Int. Freiberg Conf. on IGCC & XTL Technologies. Freiberg.
- PEHNT, M. (2002) *Ganzheitliche Bilanzierung von Brennstoffzellen in der Energie- und Verkehrstechnik*. VDI-Verlag.
- PEHNT, M. & HENKEL, J. (2008) Life cycle assessment of carbon dioxide capture and storage from lignite power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3:1, 49-66.
- PLOUMEN, P. (2006) Retrofit of CO₂ capture at coal-fired power plants in the Netherlands. *GHG 8*. Trondheim.
- PRELIPCEANU, A., et al. (2007) Linde Rectisol Wash Process. 2nd International Freiberg Conference on IGCC & XTL Technologies. Freiberg, Germany.
- RADGEN, P., et al. (2006) *Verfahren zur CO₂-Abscheidung und -Speicherung*. Berlin/Dessau.

- RAO, A. B. & RUBIN, D. S. (2002) A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Control. *Environmental Science and Technology*, 36, 4467-4475.
- RENZENBRINK, W., et al. (2008) RWE's 450 MW IGCC/CCS Project - Status and Outlook. *Energy Procedia*, 1, 615-622.
- RITTER, S. K. (2007) What can we do with carbon dioxide? . *Chemical and Engineering News*, 85, 11-17.
- RODE, H. (2008) Post-combustion Capture Pilotflotte bei E.ON Energie. COORETEC-Workshop. www.cooretec.de.
- RWE POWER (2005) *Power Perspektiven 2005 - Innovationen zur Klimavorsorge in der fossil gefeuerten Kraftwerkstechnik*. Essen/Köln.
- SAKAKURA, T., et al. (2007) Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*, 107, 2365-2387.
- SAKAKURA, T. & KOHNO, K. (2009) The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chemical Communications*, 11, 1312-1330.
- SANUKI, S., et al. (2000) Preparation of Nd(III) carbonate by precipitation stripping of Nd(III)-loaded VA10. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31B, 5-13.
- SAUK, J., et al. (2004) Grafting of styrene on to nafion membranes using supercritical CO₂ impregnation for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 132, 59-63.
- SAWADA, T. (1990) Preparation and properties of high purity phthalocyanines. *Physical Sciences and Engineering*, 26, 47-59.
- SCHIMKAT, A. (2008) Mit Ammoniak auf CO₂-Jagd. *energiespektrum*, 3/2008, 28-29.
- SCHOLZ, M. & PAYRHUBER, K. (2009), *Gas turbine fuel flexibility for IGCC*. SAFE Conference - Sustainable Fossil Fuel for Future Energy, Rome.
- SCHREIBER, A., et al. (2009) Environmental Assessment of German Electricity Production from Coal-fired Power plants with Amine-based Carbon Capture. *International Journal for LCA*, 14:6, 547-559.
- SEEVAM, P., et al. (2008) The next generation of CO₂ pipelines. *CCS Summer School*. Vancouver Island.
- SEKKAPAN, G., et al. (2006) Oxyfuel Technology for CO₂ Capture from Advanced Supercritical Pulverised Fuel Power Plants. *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Trondheim.
- SON, W. J., et al. (2008) Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 31-40.
- SONG, C. (2006) Global challenges for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, 2-32.
- STÖVER, D. & MEULENBERG, W. A. (2005) CO₂-Minderungstechnik und Membranen. IN EF.RUHR (Ed.) *Symposium Innovation durch Energieforschung*. Gelsenkirchen.
- STROHLE, J., et al. (2008) Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO₂ capture from coal-fired power plants. *Energy Procedia*, 1:1, 1313-1320.

- STRÖMBERG, L., et al. (2006) Vattenfall's 30 MWth Oxyfuel Pilot Plant Project. *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies* Trondheim.
- SUN, D., et al. (2004) Grafting of polypropylene with N-cyclohexylmaleimide and styrene simultaneously using supercritical CO₂. *Polymer*, 45, 3805-3810.
- TAKEDA, H., et al. (2008) Development of an efficient photocatalytic system for CO₂ reduction using Rhenium(I) complexes based on mechanistic studies. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 2023-2031.
- TAMURA, K. & TSUGE, H. (2006) Characterisations of multistage column crystallizer for gas-liquid reactive crystallization of calcium carbonate. *Chemical Engineering Science*, 61, 5818-5826.
- TANG, M., et al. (2003) Synthesis of electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide: II. Effects of the doping conditions. *European Polymer Journal*, 39, 151-156.
- THAMBIMUTU, K. (2008) What is the status of CCS? *GHG 9*. Washington.
- THEYSSEN, N. (2005) Chapter 6.2. In CORNILS, B., et al. (Eds.) *Multiphase Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH.
- TIGGES, K.-D. E. A. (2008) Conversion of existing coal-fired power plants to Oxyfuel combustion: Case study with experimental results and CFD simulations. *GHG 9*. Washington, Energy procedia.
- TSUDA, T., et al. (1995) Efficient spontaneous 1:1 copolymerization of bis(ynamine)s with carbon dioxide to poly(4-pyrone)s. *Chemical Communications*, 23, 2417-2418.
- TUNDO, P., et al. (2004) Synthesis of methylethers by reaction of alcohols with dimethylcarbonate. *Green Chemistry*, 6, 609-612.
- TURNA, O. (2007) Saol-Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Gasification for Fuels and Chemicals. *2nd International Freiberg Conference on IGCC & XTL Technologies*. Freiberg, Germany.
- UBA (2009) *Strommix*. Dessau www.umweltbundesamt.de/energie/archiv/co2-strommix.pdf.
- VAGANI, R., et al. (2006) Oxy-combustion Process for CO₂ Capture from Coal-fired Power Plants: An Overview of Techno-Economic Study and Engineering Feasibility Analysis. *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Trondheim.
- VATTENFALL (2009) *Bridging to the Future - Newsletter on Vattenfall's Carbon Capture & Storage Activities*.
- VEERAMALU, R. & MAINARDI, D. S. (2008) Photochemical reduction of carbon dioxide to methanol with the assistance of methanol dehydrogenase enzyme. *64th Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society*. Little Rock, US.
- VIEBAHN, P. & LUHMANN, H.-J. (2009) Der europäische Rechtsrahmen für CCS: Was ist entschieden, was bleibt zu tun? *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, 59:1/2, 40-43.
- VISSER, E., et al. (2007) *DYNAMIS CO₂ Quality Recommendations*. www.dynamis-hypogen.com.
- VISSER, E., et al. (2008) *DYNAMIS CO₂ Quality Recommendations*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 478-484.

- WAGNER, H.-J., et al. (2009) Globale Energie- und CO₂-Szenarien. *STE Preprint*, 2009:20.
- WAI, C. M. (2005) Extraction of natural products from herbs using high-pressure cold water and supercritical carbon dioxide. *230th ACS National Meeting*.
- WAKAYAMA, H. & FUKOSHIMA, Y. (2006) Supercritical CO₂ for making nanoscale materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 3328-3331.
- WEIL, S. (2009) Statusbericht IGCC-CCS-Projekt von RWE-Power. *COORETEC-Workshop*. www.coorettec.de.
- WIELICKA, J., et al. (2003) Disinfectants containing active oxygen: Method for the preparation of urea hydroperoxide and melamine hydroperoxide. *Polish Journal of Chemical Technology*, 5, 19-21.
- WIESNER, M., et al. (1998) Carbon dioxide fixation by pyrrole-2-carboxylate decarboxylate from *Bacillus megaterium* PYR2910. *European Journal of Biochemistry*, 257, 495-499.
- WIRZ, B. & KUENG, W. (1983) Reaction of carbon dioxide 14-C with Grignard reagents to form either carboxylic acids or ketones. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 20, 635-653.
- XU, X. & ZHU, T. (2005) Coupled process of reaction and solvent extraction: I. The reaction between CO₂ and SrCl₂ coupled with solvent extraction of HCl. *Hydrometallurgy*, 76, 11-17.
- YAJIMA, K., et al. (1996) Kinetic study on the reaction of heptylmagnesium bromide with carbon dioxide using non-carrier-added C-11 labeled carbon dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 14936-14940.
- YASUYUKI, Y. (2005) Improvements of Carbon Dioxide Capture Technology from Flue Gas. *7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Vancouver.
- YON, Z., et al. (2002) Adsorption of carbon dioxide at high temperature - a review. *Separation and Purification Technology*, 26, 195-205.
- YU, K. M. K., et al. (2008) Recent advances in CO₂ capture and utilization. *ChemSusChem*, 1, 893-899.
- ZAPP, P., et al. (2009) Future Coal-based Power Production Using Amines for Carbon Capture. *VGB PowerTech*, 89:4, 95-102.
- ZEP (2008) *EU Demonstration Programme for CO₂ Capture and Storage (CCS) - ZEP's Proposal*. Brussels.
- ZEVENHOVEN, R., et al. (2006) Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today*, 115, 73-79.
- ZOU, J. & HO, W. S. (2006) CO₂-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol). *Journal of Membrane Science*, 286, 310-321.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT**
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massensbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂-Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3

60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 60
ISBN 978-3-89336-617-0

