

CARBON CAPTURE AND UTILIZATION (CCU) – VERFAHRENSWEGE UND DEREN BEWERTUNG

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Markus Lehner¹, Dipl.-Ing. Markus Ellersdorfer¹, Mag.
Robert Treimer², Univ.-Prof. Dr. mont. Peter Moser², Dipl.-Ing. Vassiliki
Theodoridou³, O.Univ.-Prof. Dr. mont. Hubert Biedermann³

Key Words: Carbon Capture and Utilization, Methanisierung, Karbonatisierung, Mikroalgen,
Photokatalyse

Zusammenfassung

Neben den reinen Speicheroptionen für CO₂, beispielsweise in geologischen Formationen, werden weltweit erhebliche Anstrengungen zur Verwertung, also Nutzung von CO₂ als Rohstoff für chemische und biologische Prozesse unternommen. Gegenüber den Speicheroptionen bietet die stoffliche Nutzung die Chance einer Wertschöpfung, die den gesamten Prozess wirtschaftlich selbsttragend machen kann. Als chemische Verwertungswege kommen dabei die Methanisierung, die Erzeugung von Synthesegas, die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe sowie die direkte Umsetzung, beispielsweise in photokatalytischen Reaktionen, in Frage. Im Bereich der biologischen Prozesse laufen derzeit eine Vielzahl von Untersuchungen zum Einsatz von Mikroalgen. Bei allen diesen Optionen ist es notwendig, eine ganzheitliche Betrachtung der Prozesse hinsichtlich ihrer Energie- und CO₂-Bilanz, der Bindungslänge sowie des Mengenpotentials anzustellen. Während einzelne Verwertungswege technisch weit ausgereift sind, wie beispielsweise die Methanisierung, sind andere (z.B. Photokatalyse) noch im Bereich der Grundlagenforschung anzusiedeln. Grundsätzlich kann gezeigt werden, dass mit Carbon Capture and Utilization alleine die gesetzten CO₂-Minderungsziele nicht erreicht werden können. Jedoch liefern einige Prozesse einen wirtschaftlich interessanten und technisch aussichtsreichen Weg zur stofflichen Verwertung von CO₂. Für die meisten Verwertungswege sind noch weitere Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen notwendig. Dazu gehört auch die Entwicklung einer Methode zur systematischen ökologischen und ökonomischen Gesamtbewertung der Verwertungsoptionen.

1. Einführung

Die Reduktion der CO₂ Emissionen und des CO₂-Gehaltes in der Atmosphäre basiert auf den drei Elementen Vermeidung, Speicherung und stofflicher Verwertung. Dabei nimmt die Vermeidung von CO₂ Emissionen eine vorrangige Stellung ein, da Maßnahmen zur Speicherung oder Verwertung von CO₂ zusätzliche Energie erfordert und damit, falls diese Energie nicht aus CO₂ neutralen Quellen stammt, die Emission von zusätzlichem CO₂ erzeugt. Die Speicherung von CO₂ kann bestenfalls eine Übergangslösung sein, nicht zuletzt deshalb, da sie mit erheblichen Kosten und einem großen Energieaufwand verbunden ist,

¹ Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Str. 18, 8700 Leoben, 03842/402-5001, 03842/402-5002, markus.lehner@unileoben.ac.at, <http://vtiu.unileoben.ac.at>

² Lehrstuhl für Bergbaukunde, Bergtechnik und Bergwirtschaft, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben, 03842/402-2001, 03842/402-2002, robert.treimer@unileoben.ac.at, www.unileoben.ac.at/bbk

³ Lehrstuhl für Wirtschafts- und Betriebswissenschaften, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Str. 25/III, 8700 Leoben, 03842/402-6001, 03842/402-6002, vassiliki.theodoridou@unileoben.ac.at, <http://wbw.unileoben.ac.at>

der zusätzliches CO₂ emittiert [1]. Darüber hinaus lässt die in Österreich laufende Gesetzgebung CO₂-Speicherstätten nur bis zu einer Kapazität von 100.000 Tonnen zu Forschungszwecken zu. Es kann daher erwartet werden, dass Carbon Capture and Storage (CCS) für Österreich keine Option darstellt.

Da CO₂-Mitigationsmaßnahmen alleine jedoch nicht ausreichen werden, um den Anstieg an CO₂ in der Atmosphäre wirkungsvoll einzuschränken, haben wertschöpfende Verfahren zur CO₂-Nutzung eindeutig Vorrang vor nicht-wertschöpfender Speicherung. Die stoffliche Nutzung von CO₂ als eine billige, in großen Mengen verfügbare C1-Kohlenstoffquelle kann dabei grundsätzlich in chemischen oder biologischen Prozessen unter Generierung einer Wertschöpfung in Produkten erfolgen [2] [3].

Als CO₂-Minderungsmaßnahmen sind chemische Verwertungswege nur dann sinnvoll, wenn netto über den gesamten Lebenszyklus CO₂ eingespart wird. Da CO₂ ein Endprodukt aus Verbrennungsprozessen mit einer freien Standardbildungsenthalpie von -393 kJ/mol ist, ist die Aktivierung, also Reduktion von CO₂, als Umkehrung der Verbrennung energetisch entsprechend aufwändig. Daher ist die stoffliche Nutzung von CO₂ im großen Maßstab an die Verfügbarkeit nicht fossiler Energiequellen gebunden, weil sonst im Extremfall ein höherer Energieeinsatz erforderlich ist als die aus der ursprünglichen Verbrennung gewonnene Energie. Für die stoffliche Nutzung von CO₂ als C1-Synthesebaustein, sowohl in chemischen als auch in biologischen Prozessen, sind unter anderem folgende Kriterien relevant:

- Die Energie- und CO₂-Bilanz des gesamten Prozesses
- Die generierte Wertschöpfung, die den Prozess wirtschaftlich selbsttragend machen kann
- Das jeweilige Mengenpotential in Relation zu den gesamten, fassbaren CO₂-Emissionen
- Mögliche Prozessalternativen, auch im Vergleich mit herkömmlichen Synthesewegen
- Die notwendige Reinheit des CO₂ im Hinblick auf katalytische Synthesewege
- Die Produkteigenschaften, sowohl im Vergleich mit auf herkömmlichen Wege synthetisierten Produkten, als auch im Hinblick auf die Lebensdauer der Produkte (vollständige Lebenszyklusbetrachtung)

Einen Überblick über ausgewählte chemische Synthesewege gibt Abb. 1, über biologische Verfahrenswege Abb. 2. Die chemischen Synthesewege können dabei nach Abb. 1 unterteilt werden in eine heterogen-gaskatalytische Umsetzung mit Wasserstoff zu Methan (Methanisierung), einer Umkehrung der Wassergas-Shift-Reaktion zur Erzeugung von Synthesegas, der Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe sowie der direkten Umsetzung, beispielsweise mittels Photokatalyse. Während basierend auf dem Zwischenprodukt Synthesegas eine umfangreiche Folgechemie aufgesetzt werden kann, wie beispielsweise die Umsetzung zu Methanol in der katalytischen Druck-Gas-Reaktion oder die Erzeugung höherwertiger Kohlenwasserstoffe in der Fischer-Tropsch-Synthese, wird die Methanisierung derzeit intensiv diskutiert im Zusammenhang mit einer Umstellung der Energieerzeugung auf erneuerbare Energiequellen und die damit verbundene Notwendigkeit zu mittel- und langfristigen Speicherung großer Strommengen [5], [6]. Die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe wird vielfach weniger als Option zur stofflichen Nutzung von CO₂ betrachtet, sondern vielmehr als Speicheroption [2]. Jedoch gibt es eine weltweit steigende Anzahl von Forschungsaktivitäten, die abzielen auf eine Erzeugung von Wertstoffen aus karbonatisierten Mineralien, seien die dabei eingesetzten Rohstoffe natürlichen oder industriellen Ursprungs

[7], [8]. Photokatalyse und sogenannte „Dream Reactions“ befinden sich hingegen praktisch durchwegs auf dem Stand wissenschaftlicher Grundlagenforschung [9].

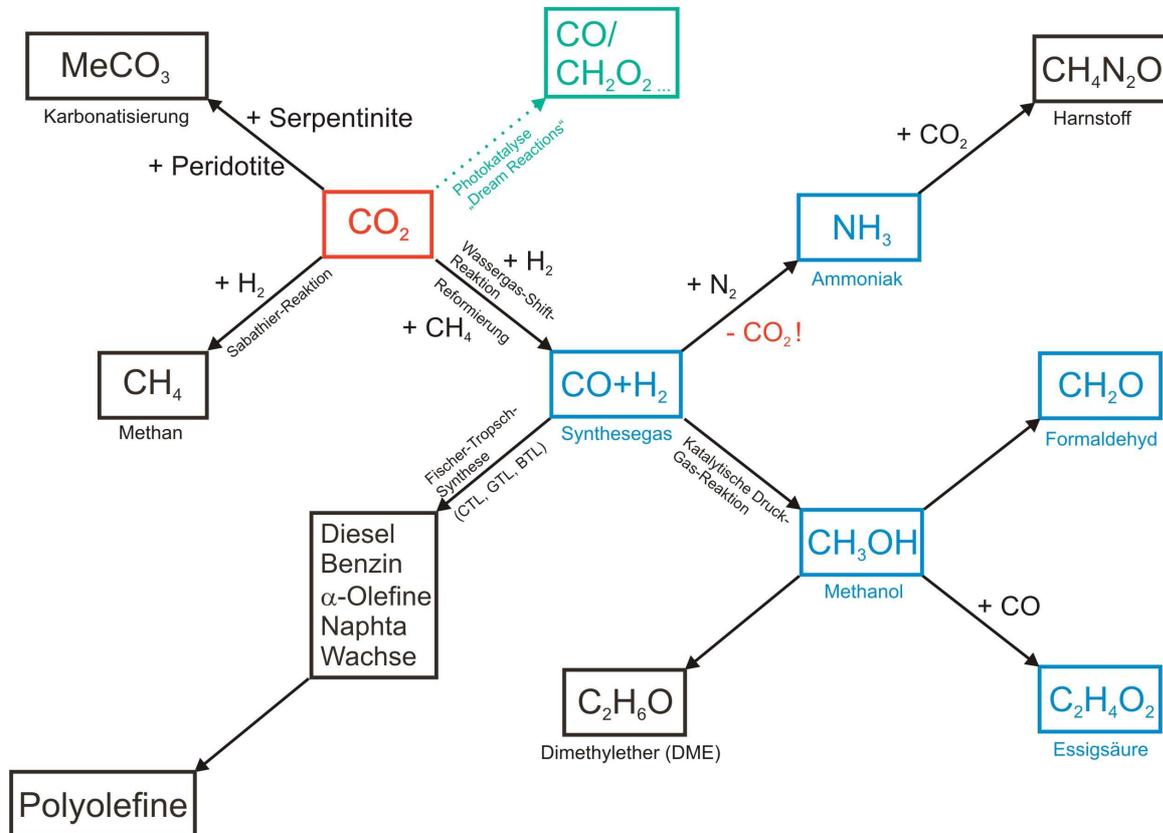


Abbildung 1: Überblick über ausgewählte chemische Verwertungsrouten für CO₂

Der in Abb. 2 dargestellte Überblick gibt die aktuell diskutierten, autotrophen Mikroorganismen und ihre, bei der CO₂-Verwertung anfallenden Produkte wieder [4]. Unter den Begriff „Mikroalgen“ fallen im Wesentlichen Eukaryoten, d.h. Organismen mit echtem Zellkern. Dazu zählen die angeführten gelb-grünen, Gold-, Kiesel-, und Braunalgen sowie die Rot- und Grünalgen. Diese Organismen können verschiedene Photosyntheseformen betreiben und synthetisieren dabei Biomasse oder Stoffwechselprodukte wie Lipide aus CO₂. Blaualgen sind nur dem Namen nach „Algen“ und zählen eigentlich zu den Cyanobakterien, sind also Prokaryoten (ohne Zellkern), die ebenfalls Photosynthese unter CO₂-Verwertung betreiben. Ihnen und den Grünalgen ist gemein, dass sie bei Aktivierung gewisser Stressfaktoren (z.B. Schwefelmangel) mit der Produktion von Wasserstoff (d.h. der photolytischen Spaltung von Wasser) beginnen. Manche Algenstämme neigen unter Nährstoffmangel wiederum zu erhöhter Lipidproduktion, was zu besseren Ausbeuten im Hinblick auf die Gewinnung von Ölen für die Biodieselproduktion führen kann. Aktuell werden vier Algenstämme kommerziell genutzt: Spirulina, Dunaliella, Chlorella und Hämatococcus [10].

Sogenannte „Archaeen“ bilden eine weitere Gruppe meist anaerober Mikroorganismen, die Methanogenese betreiben, das heißt aus Wasserstoff und CO₂ Methan produzieren, aber streng genommen nicht zu den Bakterien zählen.

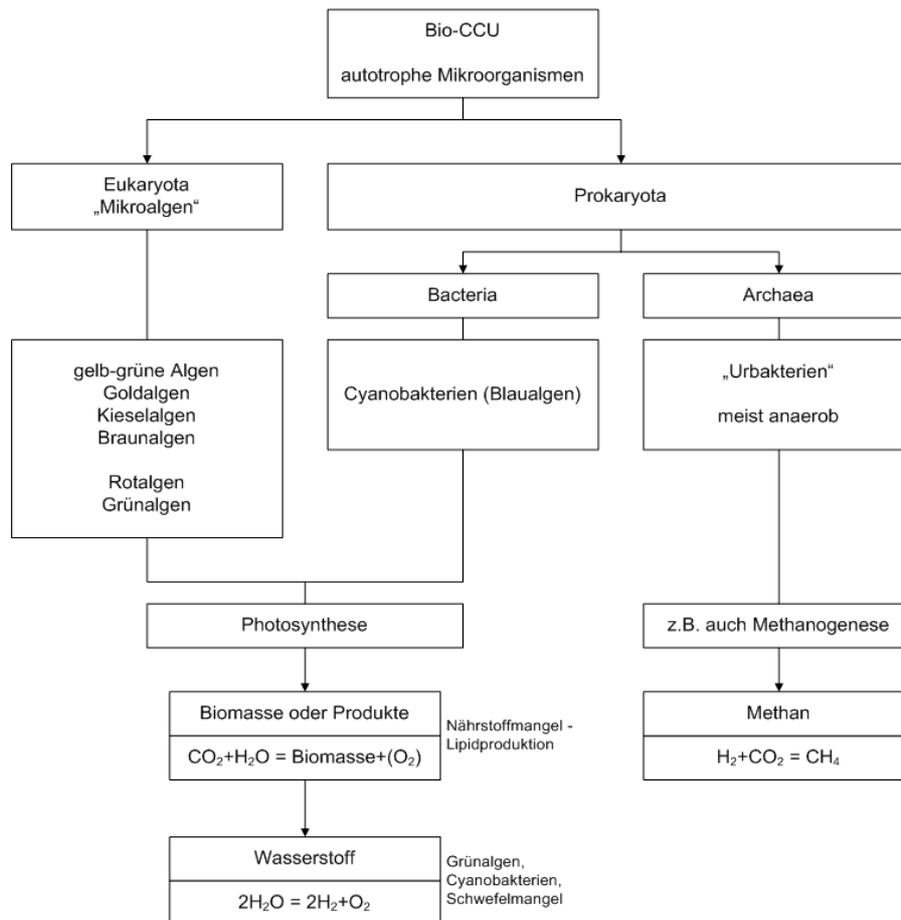


Abbildung 2: Überblick über biologische Verfahren der Kohlenstoffumsetzung (aus [4])

2. Chemische und biologische Verwertungswege

2.1 Methanisierung

Ein Ausbau der Energieerzeugung auf Basis erneuerbarer Energieträger, wie Windkraft oder Photovoltaik, erfordert zunehmend die Speicherung von Überschussstrom. Dabei wird als eine langfristige Speicheroption die Umwandlung des Stromes in chemische Energiespeicher, wie Wasserstoff oder Methan, gesehen. Methan hat gegenüber Wasserstoff den Vorteil einer höheren Energiedichte sowie einer vorhandenen Infrastruktur für Verteilung und Speicherung. Aus Abb. 3 wird deutlich, dass die Synthese von Methan an Wasserstoff gebunden ist, der – nicht zuletzt wegen einer positiven CO₂-Bilanz – aus erneuerbarem Strom mittels Elektrolyse von Wasser gewonnen werden soll.

Die Synthetisierung von Methan erfolgt dabei als heterogen gas-katalytische Reaktion nach folgendem Schema:



Diese exothermen Gleichgewichtsreaktionen sind bei der technischen Umsetzung mit der Wassergas-Shift-Reaktion und dem Boudouard-Gleichgewicht verbunden und finden im Temperaturbereich von 250 bis 400°C und bei Drücken von 7 bis 85 bar an überwiegend Nickel-basierten Katalysatoren statt [12] [13]. Die Technologie ist im Bereich der Kohlevergasung industriell entwickelt und großtechnisch erprobt. Beispielsweise ist ein von dem deutschen Anlagenbauunternehmen Lurgi in den 80er-Jahren entwickelter Prozess, der auf Festbettreaktoren beruht, in der Great Plains Synfuels Plant, North Dakota, USA im

industriellen Einsatz. Darüber hinaus ist eine Wirbelbett-Technologie basierend auf dem ComFlux-Verfahren verfügbar und wird im Pilotmaßstab an der Biomasseanlage in Güssing eingesetzt.

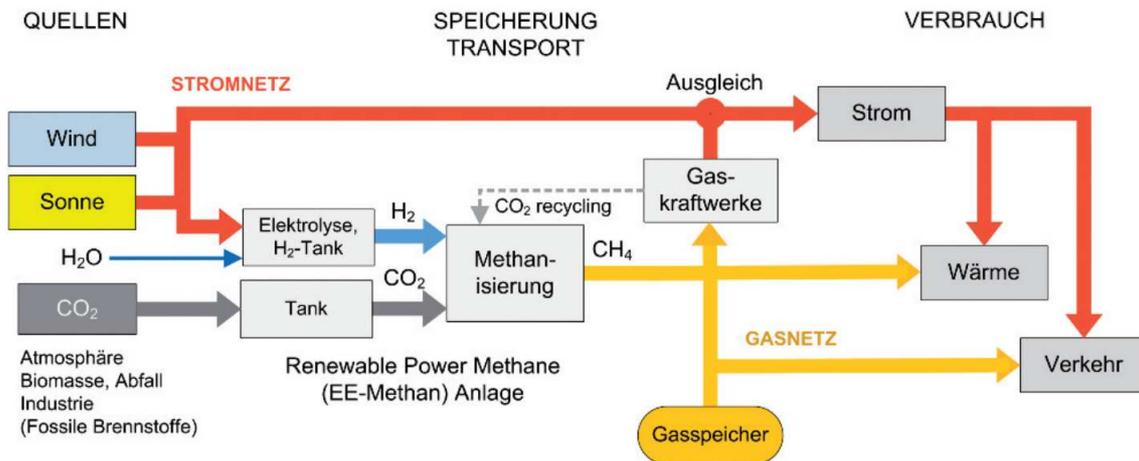


Abbildung 3: Schema der Stromspeicherung aus erneuerbaren Energien (aus [11])

Die energetischen Wirkungsgrade nehmen dabei aufgrund der Verluste jedes einzelnen Prozessschrittes von der Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse (ca. 64 bis 75%), über die Synthetisierung von Methan (ca. 51 bis 65%) bis zur Wiederverstromung des synthetischen Methans (ca. 30 bis 38%) ab [14]. Daher ist es naheliegend, den aus Überschussstrom erzeugten Wasserstoff direkt zu verwenden, sofern es dafür in unmittelbarer Nachbarschaft des Produktionsortes Abnehmer gibt, wie z.B. Raffinerien, petrochemische oder metallurgische Betriebe. Außerdem ist es energetisch sinnvoller, einmal erzeugtes Methan direkt zu nutzen, beispielsweise als Energieträger im Verkehr, als es wieder in Gas- bzw. Gas- und Dampfkraftwerken zu verstromen.

2.2 Synthesegaserzeugung und chemische Folgeprodukte

Bei der Umsetzung von CO₂ in katalytischen Prozessen spielt dessen Reinheit eine entscheidende Rolle. Aus Kraftwerksabgasen abgetrenntes CO₂ kann Spuren von Schwefel und Schwermetallen enthalten, die als Katalysatorgifte wirken. Dies erfordert eine aufwändige Reinigung der Abgase, die sich entsprechend negativ auf die Gesamt-CO₂-Bilanz dieser chemischen Verwertungswege auswirkt.

Wesentliche Plattform für die Herstellung chemischer Massenprodukte ist Synthesegas, also eine Mischung von CO und H₂. Die Umsetzung von CO₂ zu Synthesegas kann dabei entweder über die Umkehrung der Wassergas-Shift-Reaktion ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) erfolgen, was große Mengen an regenerativ erzeugtem H₂ erfordert. Der zweite Weg ist die trockene Reformierung mit Methan ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) in einem katalytischen Hochtemperaturverfahren [1].

Über die Fischer-Tropsch-Synthese oder über die Basischemikalie Methanol, die aus Synthesegas in der katalytischen Druck-Gas-Reaktion erzeugt wird, können Kraftstoffe synthetisiert werden (Abb. 1). Gegenüber Chemikalien oder chemischen Zwischenprodukten haben Kraftstoffe ein weit höheres CO₂ Verwertungspotential (siehe Kap. 3), jedoch wird bei der Verbrennung der Kraftstoffe das gebundene CO₂ sofort wieder freigesetzt. Damit stellen synthetische Kraftstoffe eine Möglichkeit zur Stabilisierung des CO₂-Gehaltes in der Atmosphäre dar, jedoch keine CO₂-Senke. Darüber hinaus ist die Fischer-Tropsch-Synthese

wenig selektiv, so dass aufwändige Aufbereitungsschritte (Raffinierung) zur Erzeugung marktfähiger Kraftstoffe notwendig sind.

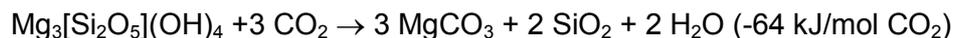
Neben der bereits erwähnten Synthese von Methanol wird CO₂ in der Herstellung von Chemierohstoffen großtechnisch bei der Synthese von Harnstoff mit Ammoniak verwendet (Abb. 1). Methanol wird nicht nur als Basis für Kraftstoffe, sondern beispielsweise zur Herstellung von Formaldehyd und Essigsäure eingesetzt. Diese Stoffe sind wiederum Zwischenprodukte für eine umfangreiche Folgechemie. In kleineren Mengen dient CO₂ als Rohstoff für cyclische Carbonate oder der Synthese von Salicylsäure.

2.3 Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe

Unter Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe (natürliche Gesteine und industrielle anorganische Rückstände) wird die exotherme Reaktion von CO₂ mit Metalloxiden (Me⁺, Me²⁺) unter Bildung von Karbonaten verstanden [7], [8]:



Diese Karbonatisierungen sind als natürliche Prozesse in Gesteinsformationen bekannt. Ein Beispiel für eine natürliche Karbonatisierung ist die Bildung von kryptokristallinem Magnesit MgCO₃ in ultramafischen Gesteinen (Dunit, Peridotit, Serpentin) wie z.B. im Au Graben bei Kraubath, Stmk., Österreich. Die Genese geht auf CO₂-haltige Wässer zurück, die entlang von Spalten und Störungen in das Gestein eingedrungen sind, Mg²⁺ wurde aus dem Gestein gelöst und Magnesit nach folgendem Schema ausgefällt:



Diese natürlichen Karbonatbildungen finden in geologischen Zeiträumen statt – für die Bildungen in Kraubath nimmt man einige Tausend Jahre an – und sind daher für eine technische Nutzung nicht direkt übertragbar. Jedoch sind die gebildeten Karbonate stabil, d.h. eine Wiederfreisetzung von CO₂ kann ausgeschlossen werden. Darüber hinaus sind entsprechende ultramafische Gesteine, die sich zur Speicherung von CO₂ durch Karbonatisierung eignen, weltweit in großen Mengen vorhanden, beispielsweise sind die in den USA zugänglichen Vorkommen ausreichend, um die gesamten jährlichen CO₂ Emissionen des Landes zu binden und zwar für die nächsten 500 Jahre [15].

Die technische Umsetzung der Karbonatisierung von mineralischen Rohstoffen basiert auf einem in Abb. 4 dargestellten Schema: aus industriellen Prozessen abgeschiedenes CO₂ wird mit bergmännisch abgebauten Gesteinen oder geeigneten industriellen Rückständen (z.B. Stahlwerksschlacke, Flugaschen) in Reaktion gebracht unter Gewinnung von Karbonaten und, je nach Ausgangstoff, anderen Nebenprodukten, wie Fe-Oxid oder SiO₂. Diese Nebenprodukte können im Idealfall, also bei entsprechender Reinheit und Körnung, als Wertstoffe verwendet werden und damit eine Wertschöpfung erzeugen. Als natürliche Minerale bzw. Gesteine kommen unter anderem Peridotit, Serpentin, Olivin bzw. Wollastonit in Frage. Dabei werden für die Umsetzung von 1 kg CO₂ etwa 2 bis 3 kg Serpentin benötigt. Um 25 Mt CO₂ im Jahr zu binden, was in etwa 1/3 der österreichischen jährlichen Gesamtemission entspricht, wären also etwa 70 Mt Serpentin notwendig, was vergleichsweise der zehnfachen aktuell am steirischen Erzberg abgebauten Gesteinsmenge entspricht. Eine interessante Alternative zu natürlichen Gesteinen sind industrielle Rückstände, die Ca- und/oder Mg-reich, alkalisch und anorganisch sein sollten. Schlacken, Aschen, Flugaschen oder Baurestmassen erfüllen diese Bedingungen, jedoch sind die verfügbaren Mengen dieser Rückstände begrenzt und alternative, konkurrierende Verwertungsverfahren existieren teilweise.

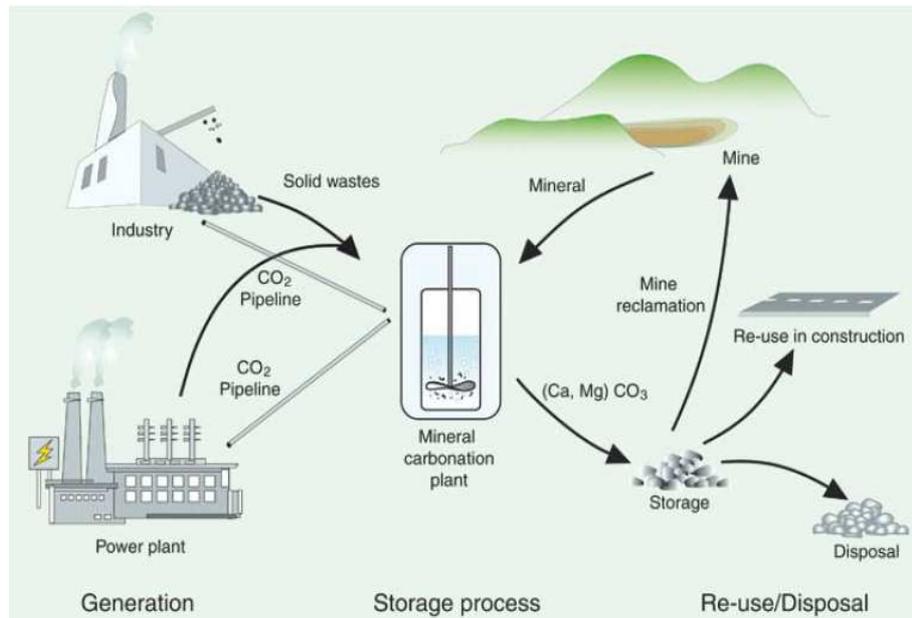


Abb. 4: Prinzip der CO₂-Bindung durch Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe [16]

Die Vorteile der Karbonatisierung liegen eindeutig in ihrem enormen Mengenpotential (siehe Kap. 3) und in der über geologische Zeiträume sicheren Speicherung des CO₂ ohne der Notwendigkeit eines CO₂-Monitorings für die Speicherstätten. Es gibt weltweit mehrere Ansätze Karbonatisierung mit der Generierung von wertschöpfenden Produkten zu verbinden [7], um aus einer reinen Speicheroption eine Nutzungsoption zu erhalten. Die Nachteile liegen in dem Handling von sehr großen Mengenströmen, der energieintensiven Bereitstellung und Aufbereitung der Rohstoffe und daraus folgend den Kosten des Verfahrens. Es gibt jedoch interessante Ansätze, die Karbonatisierung als CCS/CCU-Option zu verbessern, wie z.B. die direkte Nutzung von Kraftwerksabgasen ohne die vorherige energieintensive Abtrennung in Carbon Capture Verfahren.

2.4 Photokatalyse und „Dream Reactions“

Photokatalysatoren katalysieren unter der Einwirkung von Licht chemische Reaktionen auf ihren Oberflächen. Solche Photokatalysatoren werden im Bereich selbstreinigender oder antibakterieller Oberflächen bereits erfolgreich kommerziell verwendet. Die heterogene Photoreduktion von CO₂ oder auch die direkte Spaltung von Wasser zur Erzeugung von H₂ befindet sich hingegen noch im Bereich der Grundlagenforschung [17].

Unter „Dream Reactions“ werden atomeffiziente Synthesen unter Beteiligung von CO₂ verstanden, z.B. die direkte Hydrogenierung mit Wasserstoff zu höheren Alkoholen oder die Copolymerisation mit Olefinen. Die direkten Darstellungswege sind entweder noch nicht gelungen oder es stellen sich Probleme mit der Aufbereitung der gewonnenen Reaktionsprodukte [1]. Weltweit werden in diesen Bereich jedoch erhebliche Forschungsaktivitäten unternommen [9].

2.5 Biologische Verwertungswege

In den Bereich der biologischen Verwertungswege fallen unter dem übergeordneten Begriff „CCU“ jene Verfahren, die unter „künstlicher“ Nutzung der Photosynthese mittels autotropher Mikroorganismen gezielt CO₂ aus Industrieprozessen abzutrennen und zu verwerten suchen. Prozesse, bei denen atmosphärisches CO₂ in Biomasse umgesetzt und diese genutzt wird, werden in diesem Zusammenhang folglich nicht adressiert (Biotreibstoffe 1. und 2. Generation, Meeresdüngung, Aufforstung u.ä.). Der betrachtete Bereich umfasst somit die

Verwertung von CO₂-haltigen Gasen aus industriellen Anlagen mittels Mikroorganismen mit dem Ziel, Wertstoffe (z.B. Aminosäuren, Vitamine) oder Energieträger (H₂, CH₄) zu produzieren. Dabei liegt der Fokus auf autotrophen Mikroorganismen, welche CO₂ als direkte Kohlenstoffquelle für den Aufbau von Biomasse nutzen können und es dabei binden, wobei sie Energie in Form von Sonnenlicht und zusätzliche Nährstoffe wie Stickstoff, Phosphor, Kalium und Schwefel benötigen. Abbildung 5 zeigt den schematischen Ablauf der (oxygenen) Photosynthese, die als Mechanismus zur Umsetzung von CO₂ in Biomasse/-moleküle genutzt werden kann.

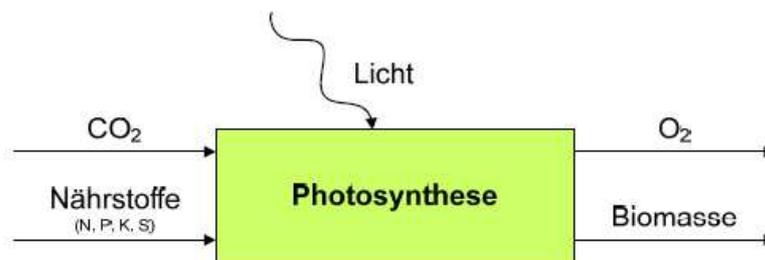


Abb. 5: Ablauf der oxygenen Photosynthese (aus [4])

Mikroalgen sind ein- bis mehrzellige Organismen (1 – 10 µm), die aufgrund ihrer hohen Effizienz, die in entsprechenden Kultivierungssystemen zu einer Überlegenheit gegenüber der Biomasseausbeute von saisonal abhängigen Ackerpflanzen und anderen Biomasse-Rohstoffen führen kann, vor allem für die Produktion von Wertstoffen wie Nahrungsergänzungsmitteln, Grundstoffen für die chemische Industrie, die Pharmazie und Kosmetika sowie als Zusatzstoffe für die Landwirtschaft eingesetzt werden. Neben dieser stofflichen Nutzung ist zuletzt vermehrt der Zusatzaspekt der CO₂-Bindung in Kopplung mit einer energetischen Verwertung der kultivierten Biomasse in den Blickpunkt der Wissenschaft gerückt. In beiden Fällen werden fossile Ausgangsstoffe ersetzt, was zu einer Reduktion der CO₂-Emissionen beitragen kann. Die wesentlichen Gründe für den Einsatz von Algen als CO₂-Verwertungsstrategie können wie folgt zusammengefasst werden [4]

1. Hohe Wachstumsraten und damit höhere Biomasseausbeute im Vergleich zu Landpflanzen: wachsen ca. 10 – 30 mal schneller, da jede einzelne Algenzelle zur Photosynthese befähigt ist.
2. Diversität und Artenvielfalt (viele noch unbekannte Algenstämme mit unterschiedlichsten Eigenschaften)
3. Entschärfte Konkurrenzsituation zur Lebensmittelindustrie (Anbauflächen auch in landwirtschaftlich wenig fruchtbaren Gebieten möglich, solange Lichtintensität ausreichend)
4. Algen können hochwertige Biomoleküle (Lipide, Farbstoffe u.ä.) produzieren
5. Geringe Anforderungen an die Umgebungsbedingungen (je nach Stamm ist Salz-, Brack-, Süß- und Abwasser als Kulturmedium möglich)
6. Wenig empfindlich gegen Abgaskomponenten wie NO_x, SO_x, Schwermetalle (unter pH-Stabilisierung direkte Anzucht mit Abgas-CO₂ möglich)

Für die Kultivierung von Mikroalgen sind Open-Pond-Systeme und geschlossene Photobioreaktoren im Einsatz, wobei letztere bisher nur im Pilotmaßstab realisiert wurden. In der Massenkultivierung dominieren zurzeit offene Systeme, die technisch sehr einfach aufgebaut sind und die Situation in Teichen nachahmen. In sogenannten „raceway-ponds“ (auch: „open-ponds“), runden Becken mit einer Tiefe von 10 bis 20 cm, wird eine Suspension aus Mikroalgen und Nährlösung (Biomassekonzentrationen meist < 1 g/l [10]) durch

Schauflerräder oder Propeller durchmischt. Die Produktivität in den offenen Systemen ist mit 8 bis 12 g/m²d begrenzt. Im Gegensatz zu den offenen Systemen ermöglichen geschlossene Photobioreaktoren eine höhere Flächennutzung sowie gezielte Prozesssteuerung (Temperaturkontrolle, CO₂- und Düngerzugabe, keine Kontamination durch Fremdalgen), sind aber deutlich teurer in Anschaffung und Betrieb (komplexer Aufbau, Druckverluste).

3 Bewertung der vorgestellten Verfahrenswege

3.1 Mengenpotentiale, Limitierungen und Stand der Technik

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Mengenpotentiale sowie wesentlichen Limitierungen wieder und beschreibt den aktuellen Stand der Technik der sechs, in Kap. 2 vorgestellten Verfahrenswege zur stofflichen Verwertung von CO₂.

Tabelle 1: Bewertung der Verfahrenswege

Verfahrensweg	Mengenpotential	Limitierungen	Stand der Technik
Methanisierung	Hoch (im Bereich von Gt/a) ⁴	H ₂ aus erneuerbaren Quellen	Industriell ausgereift
Kraftstoffe	Hoch – ca. 2 Gt CO ₂ /a [1]	Nur kurzzeitige Bindungen, aufwändige Raffination	Teilschritte in Anwendung
Chemierohstoffe	Gering – max. 0,3 Gt CO ₂ /a [1]	Notwendige Reinheit des CO ₂ , regenerativer H ₂	Vereinzelte Anwendung
Karbonatisierung	Sehr hoch – mehrere Gt CO ₂ /a	Energetischer Aufwand, Wirtschaftlichkeit	Nur Umsetzungen im Pilotmaßstab
Photokatalyse, „Dream Reactions“	unbekannt	Katalysatoren und Verfahren	Grundlagenforschung
Mikroalgen	Gering bis mittel – im Bereich von Mt CO ₂ /a	Ausbeuten, Flächen- und Energiebedarf, Gesamt-CO ₂ -Bilanz	Reaktoren nur im Pilotmaßstab

Das Mengenpotential für die Methanisierung ist dann hoch, wenn ausreichend regenerativer Wasserstoff zur Verfügung steht, der aus Kostengründen vornehmlich aus Überschussstrom erzeugt werden muss. Derzeit sind sicherlich die Überschussstrommengen noch zu gering, aber bei einem zu erwartenden weiteren Ausbau der Stromerzeugung aus solaren Quellen (Wind, Photovoltaik, Wasser) wird es eine ansteigende Notwendigkeit zur Zwischenspeicherung großer Strommengen geben. Die Verfahrenstechnik für die Methanisierung ist industriell ausgereift durch die etablierten Kohlevergasungsanlagen.

Kraftstoffe weisen mit 2 Gt CO₂/a ein sehr hohes Verwertungspotential auf, jedoch ist dieser Verwertungsweg aufgrund der kurzen Bindungszeiten keine CO₂-Minderungsmaßnahme, sondern würde durch Substitution fossiler Quellen zur Stabilisierung des CO₂-Gehaltes in der Atmosphäre beitragen. Chemierohstoffe hätten durchaus längere Bindungszeiten im Bereich von Jahren bis Jahrzehnten, wenn man beispielsweise an Kunststoffe oder Materialien für das Baugewerbe denkt, jedoch ist das geschätzte Mengenpotential mit ca. 0,3 Gt CO₂/a gegenüber den weltweiten, anthropogenen CO₂-Gesamtemissionen von rund 30 Gt/a gering.

⁴ Auf Basis der Stromproduktion aus Windkraft im Jahr 2010 in Deutschland, ergibt sich unter der Annahme von 5% Überschussstrom und einer verlustfreien Umsetzung zu Methan das Mengenpotential von 0,35 Mto CO₂/a.

Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe als reine Speicheroption wird sich wegen des hohen energetischen Aufwands und der mangelhaften Wirtschaftlichkeit nach dem Stand der Technik schwer in großem Umfang durchsetzen, jedoch wäre grundsätzlich ein extrem hohes Mengenpotential gegeben. Die Verfahren und Prozesse zur chemischen Umsetzung von mineralischen Rohstoffen mit CO₂ befinden sich noch in der Weiterentwicklung und sind noch nicht über kleinere Pilotanlagen hinaus etabliert. Jedoch würde die Erzeugung von Wertstoffen durch die Karbonatisierungstechnologie, wie z.B. hochreine synthetische Karbonate, die wirtschaftliche Situation dieses Verwertungsweges erheblich verbessern und so eine Umsetzung im technischen Maßstab ermöglichen. Dafür ist aber noch Forschungsbedarf gegeben. Photokatalyse und sogenannte „Dream Reactions“ bewegen sich noch im Bereich der Grundlagenforschung, daher sind Abschätzungen über deren Potentiale noch nicht möglich.

Bei den biologischen Verwertungswegen über Mikroalgen laufen derzeit weltweit eine Vielzahl von Aktivitäten. Auch hier ist die Verwertung von großen Mengen an CO₂ nicht sehr wahrscheinlich. Bei den Verfahren sind vor allem die Ausbeuten sowie der Flächen- und Energiebedarf zu optimieren. Wie bei allen aufgezeigten Verwertungswegen sind auch für biologische Verfahren Gesamt-CO₂-Bilanzen notwendig, um das CO₂-Minderungspotential abschätzen zu können.

Insgesamt wird als CCU alleine bei weitem nicht ausreichen, um die Reduktionsziele für CO₂ zu erreichen. Jedoch sind diese wertschöpfenden Verfahren ein wirtschaftlich interessanter Beitrag, um den CO₂-Gehalt in der Atmosphäre zu vermindern.

3.2 Ökologische und ökonomische Bewertungsansätze

Erste Resultate aus Untersuchungen des ökonomischen Erfolgs von einigen CCU Verfahren liegen bereits vor und werden zusammen mit den ökologischen Aspekten in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 2: Ökonomische Eckdaten und ökologische Aspekte der Verfahrenswege

Verfahrensweg	Ökonomische Eckdaten	Ökologische Aspekte
Methanisierung	Produktionskosten [18]: ~8 Eurocent/kWhth (Vgl. Erdgas 1,6-2,5 Eurocent/kWhth)	Kurzzeitige Bindung Substitution fossiler Energieträger
Chemierohstoffe	Energiekosten für die Produktion [18]: HCOOH: ~ 130-140 \$/t CO: ~ 120-130 \$/t CH ₃ OH: ~ 250-260 \$/t C ₂ H ₄ : ~ 480-490 \$/t	Relativ hoher Energiebedarf Substitution fossiler Rohstoffe
Karbonatisierung	Kosten der CO ₂ Fixierung[19]: 80-130 €/t CO ₂ .	Hoher Energiebedarf. Zusätzliche Umweltbelastung durch Mineralabbau und Transport. Längerfristige Bindung
Mikroalgen	Produktionskosten einschließlich Entwässerung pro kg Algen [20]: 4,95 €/kg offene Systeme, 4,15 €/kg horizontale Photobioreaktoren 5.96 €/kg Flachplatten Photobioreaktoren	Flächen- und Energiebedarf, Gesamt-CO ₂ -Bilanz bis zum Endprodukt

Es ist dabei zu beachten, dass aufgrund unterschiedlicher Berechnungsmethoden und Abgrenzungskriterien sowie technischer als auch ökonomischer Basisparameter ein Vergleich der veröffentlichten Kostenergebnisse unrichtig wäre; folglich sollten die hier angeführten Kosten nur als Richtwerte dienen. In der Umsetzung solcher Technologien - welche das Hauptziel verfolgen, Treibhausemissionen zu verringern - ist neben der ökonomischen auch eine ökologische Bewertung unerlässlich. Einige bereits durchgeführte Life Cycle Assessments – wie z.B. für die Herstellung von Biodiesel und Biochemikalien von Algen - führten zu unterschiedlichen Ergebnissen. Slegers [21] identifiziert als Gründe dieser Differenzierung den Mangel an spezifischen Informationen sowie die mit großen Unsicherheiten behafteten Annahmen. Um diese Annahmen und somit die damit behaftete Ungenauigkeit weitgehend zu verringern sollte die Durchführung der Assessments auf Basis von Pilotprojekten erfolgen. Dabei wäre neben der ökologischen Vorteilhaftigkeit der Verfahren auch die des gesamten Zyklus -Abscheidung-Transport-Produktion- zu demonstrieren. Diesbezüglich besteht Forschungsbedarf, da hier Neuland zu betreten ist.

Literatur

- [1] Ausfelder, F.; Bazzanella, A.: Verwertung und Speicherung von CO₂. Diskussionspapier, Dechema e.V., Frankfurt/Main, Oktober 2008.
- [2] Quadrelli, E.A.; Centi, G.; Duplan, J.L.; Perathoner, S.: Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential. *ChemSusChem* 4, 2011, 1194-1215.
- [3] Aresta, M. (Ed.): Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. ISBN 978-3-527-32475-0.
- [4] Antrekowitsch, H. et al.: CCU – Carbon Capture and Utilization. Endbericht an das BMWFJ, Leoben, November 2011.
- [5] Specht, M. et al.: Speicherung von Bioenergie und erneuerbaren Strom im Erdgasnetz. *Erdöl Erdgas Kohle* 10, 2010, 342-346.
- [6] Sterner, M.: Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems. Dissertation, Universität Kassel, 2009. ISBN 978-3-89958-798-2.
- [7] Zevenhoven, R., Fagerlund, J., Songok, J.K.: CO₂ mineral sequestration: developments towards large-scale application. *Greenhouse Gas Science and Technology* 1, 2011, 48-57.
- [8] Zevenhoven, R., Fagerlund, J.: Fixation of Carbon Dioxide into Inorganic Carbonates: The Natural and Artificial „Weathering of Silicates“. In: Aresta, M. (Ed.): Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. ISBN 978-3-527-32475-0. 353-379.
- [9] Peters, M.; Köhler, B.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Markewitz, P.; Müller, T.E.: Chemical Technologies for Exploiting and Recycling Carbon Dioxide into the Value Chain. *ChemSusChem* 4, 2011, 1216-1240.
- [10] Anonym: Algae – The Future for Bioenergy? Summary and conclusions from the IEA Bioenergy ExCo64-Workshop. IAE Bioenergy ExCo:2010:02, 2010.
- [11] ForschungsVerbundErneuerbareEnergien (FVEE) (Hrsg.): Energiekonzept 2050 – Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100% erneuerbaren Energien, 2010.
www.fvee.de/fileadmin/politik/10.06.vision_fuer_nachhaltiges_energiekonzept.pdf Stand 07.07.2011.
- [12] Kopyscinski, J. et al: Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89, 2010, 1763-1783.

- [13] Rönsch, S., Ortwein, A.: Methanisierung von Synthesegasen – Grundlagen und Verfahrensentwicklungen. Chemie Ingenieur Technik 83, 2011, 1200-1208.
- [14] Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES) (Hrsg.): Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes. Kassel, 2011.
- [15] Krevor, S.C.; Graves, C.R.; Van Gosen, B.S.; McCafferty, A.E.: Mapping the mineral resource base for mineral carbon-dioxide sequestration in the conterminous United States. U.S. Geological Survey Digital Series 414, 2009. <http://pubs.usgs.gov/ds/414> (Stand 06.01.2012)
- [16] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, Cambridge 2005, 442pp.
- [17] Wagner, V.: Titandioxid Photokatalysatoren. Future Technologies Update Nr. 1, Zukünftige Technologien Consulting (ZTC), VDI Technologiezentrum, Düsseldorf, 2006, 6-8.
- [18] DNV, Carbon Dioxide Utilization: Electrochemical Conversion of CO₂ – Opportunities and Challenges Research and Innovation, Position Paper 07 – 2011.
- [19] Huijgen, W.J.J.: Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, PhD Thesis, Energy research Centre of the Netherlands, 2007.
- [20] Norsker, N.H.; Barbosa, M.J.; Vermue, M.H.; Wijffels R.H.: Microalgal production - A close look at the economics, Biotechnol. Adv. 29, 2010, 24-27.
- [21] Slegers, P.M.; Wijffels, R.H.; van Straten, G.; van Boxtel, A.J.B.: Design scenarios for flat panel photobioreactors. Applied Energy, Volume 88, Issue 10, 2011, 3342-3353.