



Carbon Capture and Utilization (CCU) – Verfahrenswege und deren Bewertung

12. Symposium Energieinnovation

15. - 17.02.2012, TU Graz

Markus Lehner, Markus Ellersdorfer, Robert Treimer, Peter Moser, Vassiliki Theodoridou, Hubert Biedermann

Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Montanuniversität Leoben



Inhaltsübersicht

- Von CCS zu CCU - Begriffe
- Aspekte der stofflichen Nutzung von CO₂
- Überblick über verschiedene Verfahrenswege
 - Methanisierung
 - Kraftstoffe
 - Chemierohstoffe
 - Karbonatisierung von mineralischen Rohstoffen
 - Biologische CO₂-Verwertung
- Mengenpotentiale und Limitierungen
- Stand der Technik – Forschungs- und Entwicklungsbedarf
- Zusammenfassung



Von CCS zu CCU - Begriffe

- Carbon Capture - Verfahren
- CO₂-Wäsche (Post-Combustion), Kohlevergasung (Pre-Combustion), Oxyfuel-Verfahren
- Pilotmaßstab (Wirkungsgrad, Abscheidungsrate, Energiebedarf, Kosten)

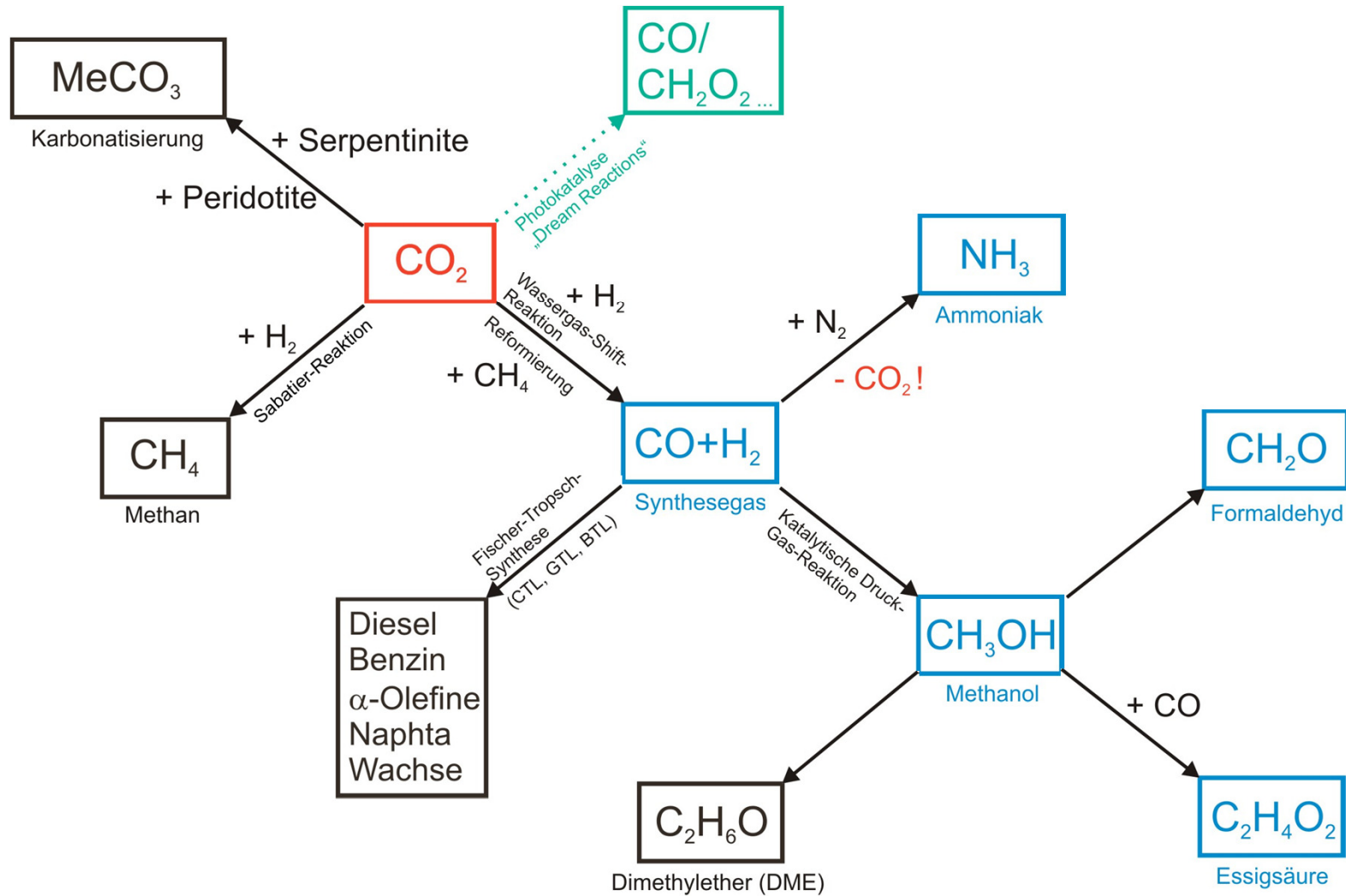
- Carbon Storage - Varianten
- Sedimentschichten (Aquifere), Erdgas- & Erdölfelder, Kohleflöze
- Umsetzung der EU-Richtlinie 2009/31/E (CCS nicht ausdrücklich verboten)
- In Österreich: Verbot der dauerhaften geologischen Speicherung von Kohlenstoffdioxid (ausgenommen Forschungsvorhaben geringen Umfangs) - Bundesgesetzblatt I Nr. 144/2011
- Deutschland, Niederlande, Großbritannien arbeiten an Umsetzung



CCU - Aspekte der stofflichen Nutzung von CO₂

- „Wertstoff CO₂“ ? - freie Standardbildungsenthalpie $\Delta G_f = -394$ kJ/mol
- stoffliche Nutzung = Wertschöpfung, Prozess kann wirtschaftlich selbsttragend sein
- Kriterien für stoffliche Nutzung:
 - Energie- und gesamte CO₂-Bilanz des Prozesses
 - Mengenpotential
 - Generierte Wertschöpfung
 - Dauer der CO₂-Bindung
- kann Übergangstechnologie zur CO₂-Reduzierung sein
- ist an Verfügbarkeit nicht fossiler Energiequellen gebunden

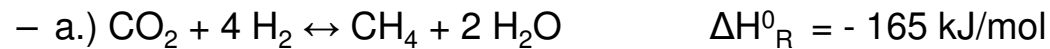
Überblick zu chemischen Verwertungswegen



Verwertungsweg – Methanisierung: Chemismus

- Grundlage: Sabatier- Reaktion, entdeckt (1902)

- Heterogene katalytische Gasphasenreaktion

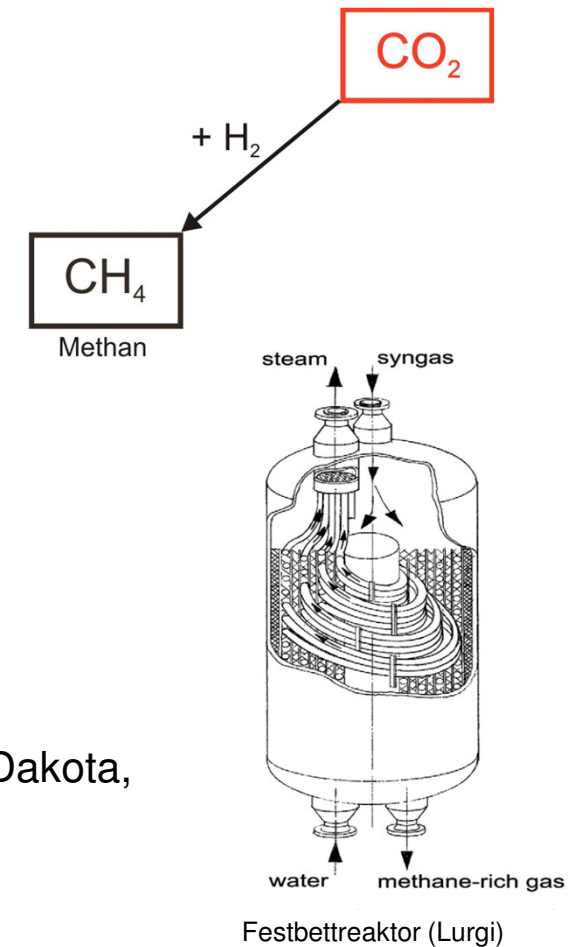


- Reaktionsparameter

- Temperatur in Bereich 250 - 400 °C; Drücke 7 - 85 bar

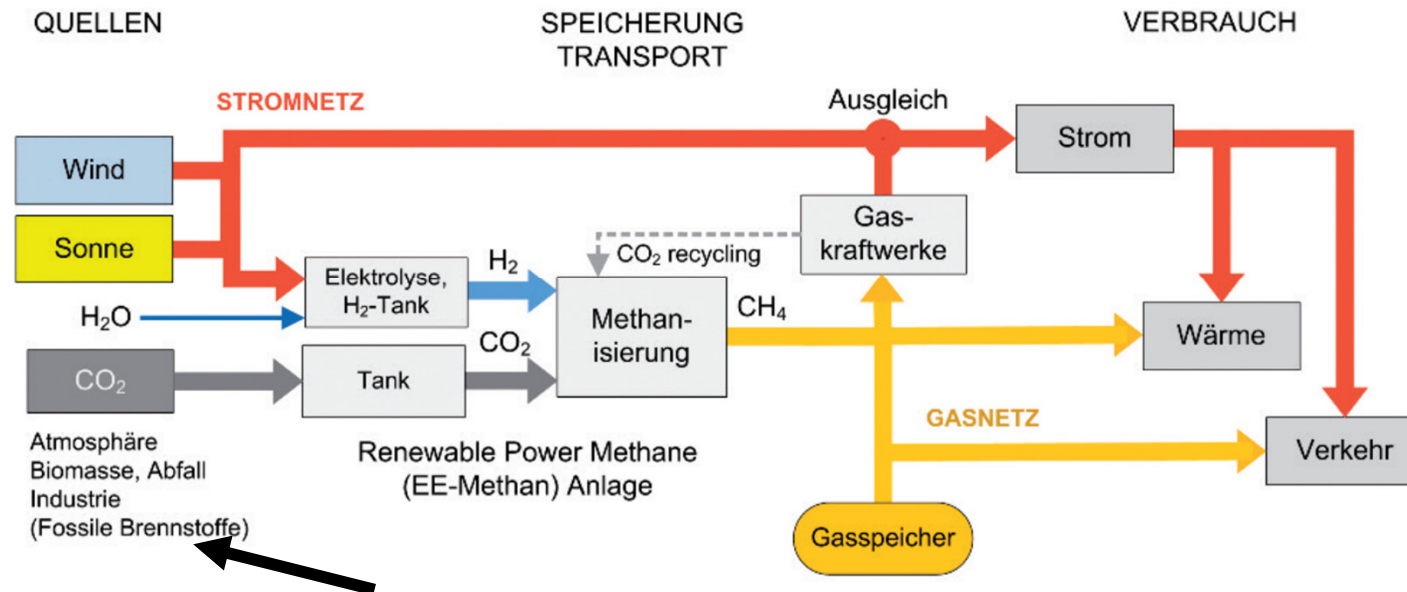
- Katalysatoren auf Ni-Basis, sowie (Ru, Rh, Pt, Fe, Co)

- Kommerzielle Anlage Great Plains Synfuels Plant in North Dakota, 4,81 Mio. m³/d (Lurgi-Verfahren)



Verwertungsweg – Methanisierung: Hintergrund

- Speicherung von Strom aus erneuerbaren Energien wie Wind, Photovoltaik und Biomasse in Form von SNG (Substitute Natural Gas, CH₄)
- CO₂ aus Carbon Capture fossiler Kraftwerke: nur kurzzeitige Bindung bis zur Wiederfreisetzung

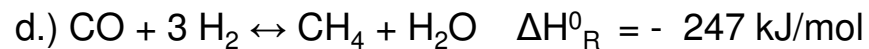
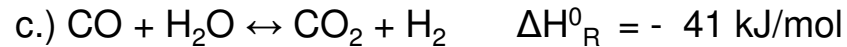


Schema der Stromspeicherung aus erneuerbaren Energien

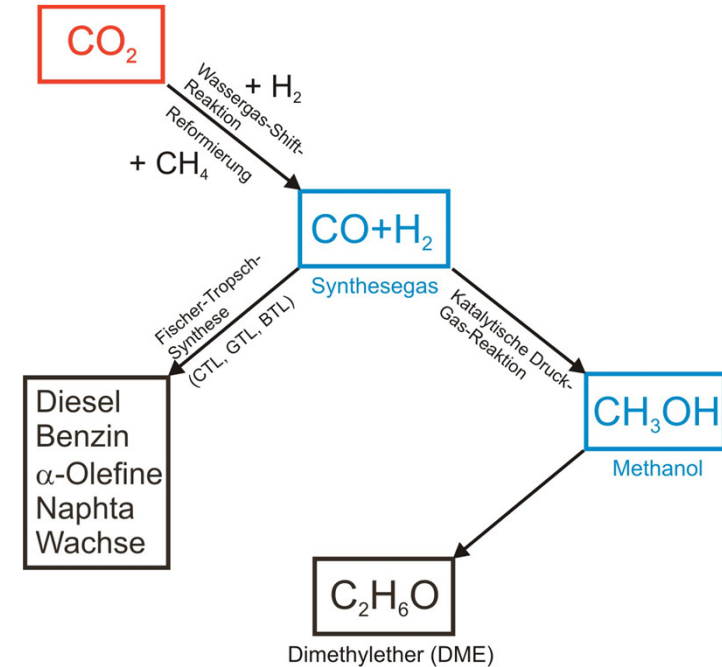
Verwertungsweg – Kraftstoffe

- Aus Synthesegas: flüssige Kraftstoffe (GtL) über Fischer-Tropsch-Synthese oder auf Methanolbasis

Umkehrung Wassergas-Shift und Reformierung

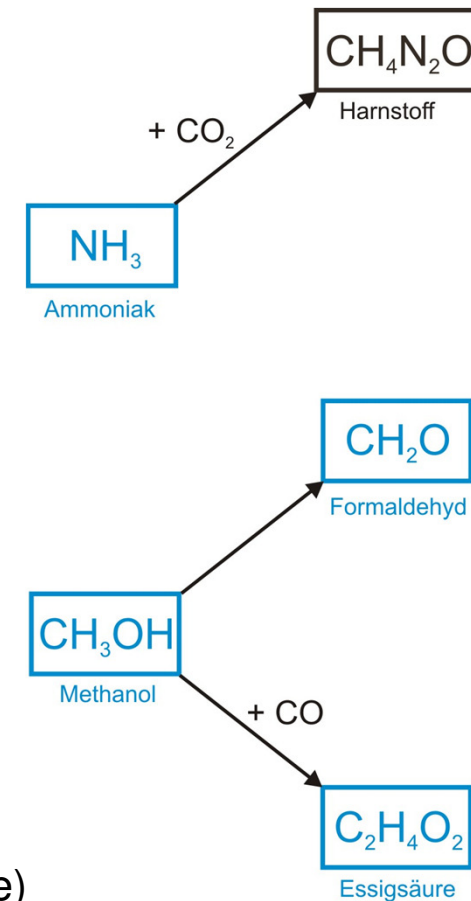


- CO_2 – Bilanz nur positiv, wenn regenerativer Wasserstoff vorhanden
- zusätzlicher Energieaufwand für Raffinierung, sehr reines CO_2 notwendig (Katalyse)
- Kraftstoffe setzen CO_2 beim Verbrauch wieder frei!



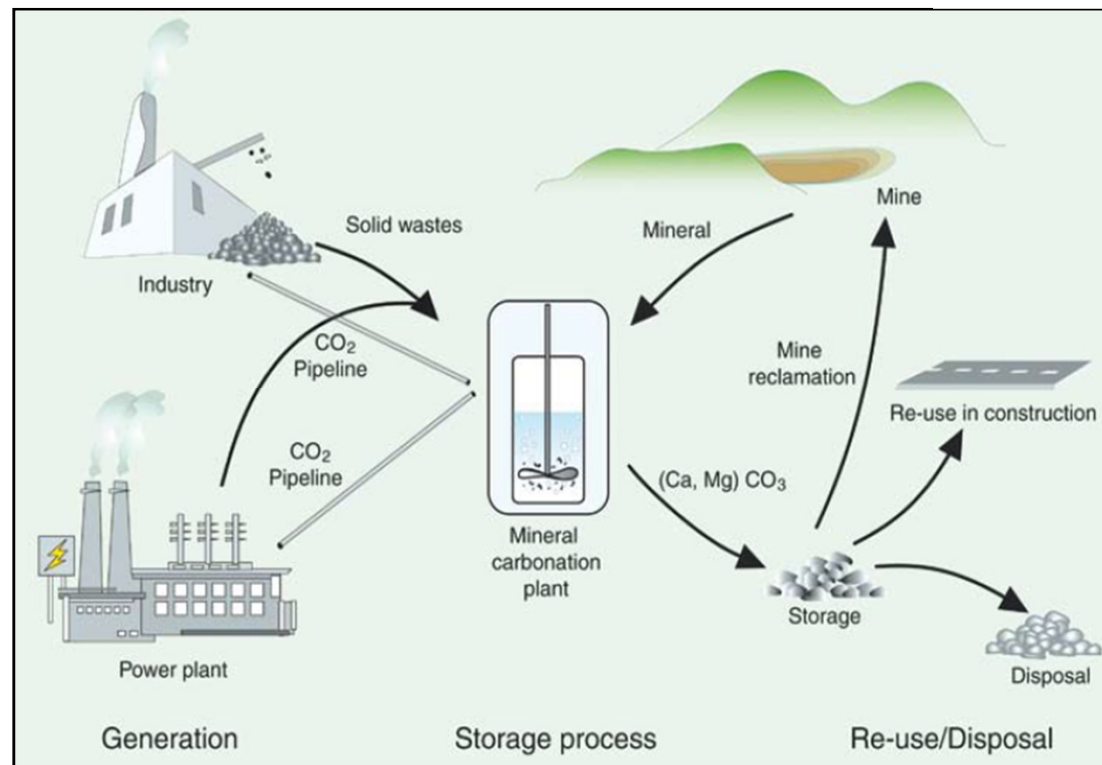
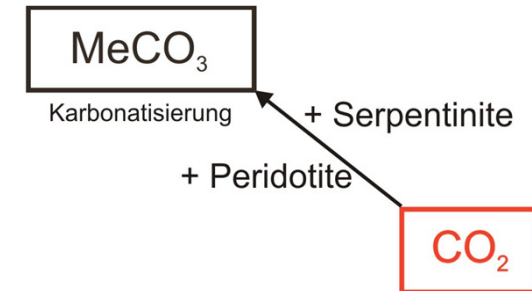
Verwertungsweg – Chemierohstoffe

- CO_2 bereits seit langem Rohstoff für die Synthese von Harnstoff aus Ammoniak
- Methanol = Basischemikalie u.a. für Formaldehyd und Essigsäure
- Harnstoff & Formaldehyd für Harze & Melamin (umfangreiche Folgechemie)
- CO_2 -Gesamtbilanz maßgebend
- Folgeprodukte oft lange Lebenszyklen = entsprechende CO_2 -Speicherzeiten (Jahre - Jahrzehnte)



Verwertungsweg – Karbonatisierung: Hintergrund

- Karbonatisierung mineralischer Roh- und Abfallstoffe = Methode der langfristigen Speicherung von CO₂ (CCMC)
- Gewinnung von Wertstoffen



Verwertungsweg – Karbonatisierung: Rohstoffe

- Verwendung von ultramafischen Gesteinen (weltweit häufige Vorkommen):



	Ultramafit Kraubath [Gew. %]	
	Dunit	Peridotit
SiO ₂	41,75	45,64
Al ₂ O ₃	0,51	0,66
FeO	7,90	8,47
MgO	48,69	44,05
CaO	0,37	0,41
MnO	0,17	0,15
Cr ₂ O ₃	0,39	0,38
NiO	0,22	0,24



Serpentin H6chgr6ssen [Gew. %]	
SiO ₂	38,00
Al ₂ O ₃	0,19
FeO	7,73
MgO	42,33
CaO	0,11
MnO	0,11
Cr ₂ O ₃	0,42
NiO	0,33
H ₂ O	10,95

- Alternative: Verwendung von industriellen R6ckst6nden (Ca- und/oder Mg-reich, alkalisch und anorganisch)

Aschen, Flugaschen, Schlacken, Abraum Bergbau

	Stahlwerksschlacken	
	HOS Gew%	LDS Gew%
SiO ₂	35-40	11-18
Al ₂ O ₃	8-12	1-4
Fe _{ges}	< 0.3	14-19
Mn _{ges}	< 1.5	1-4
CaO	33-40	45-54
MgO	8-10	1-4
S	< 1.5	< 1



Verwertungsweg – Karbonatisierung: Vor- und Nachteile

Vorteile:

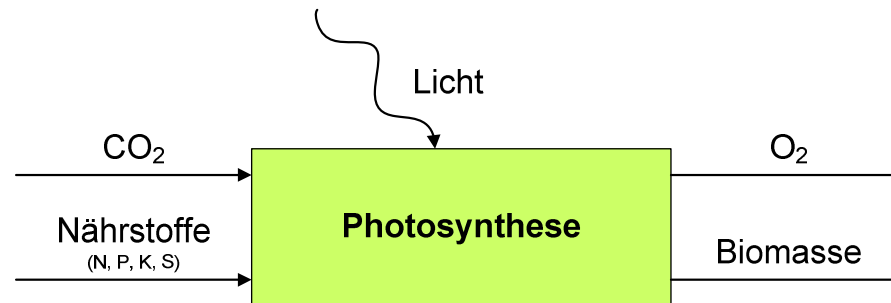
- Enormes Speicherpotential für CO₂
- Sichere Speicherung über geologische Zeiträume
- Gewinnung von Karbonaten als Rohstoffe sowie Nebenprodukten wie Siliciumdioxid, Eisenoxid, Chrom, Nickel, Calciumkarbonat
- interessante Verwertungsoption für industrielle Abfälle wie Schlacken, Aschen, Baurestmassen, Bergbauabfälle
- Umsetzung mit bestehenden Technologien möglich

Nachteile:

- Große Mengen an Ausgangsrohstoffen erforderlich
- Energieintensive Erzeugung dieser Rohstoffe (Bergbau, Transport, Aufbereitung)
- Kosten

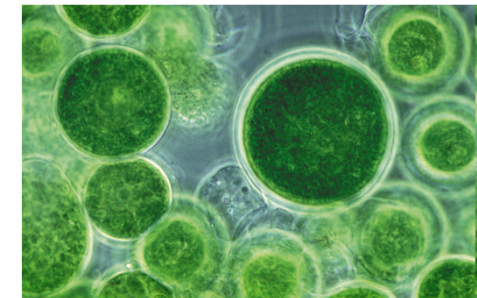
Verwertungsweg - Biologische Umsetzung: Hintergrund und Vorteile

- Mikroorganismen nutzen CO_2 zum Aufbau von Biomasse (Photosynthese)
- gebildete Biomasse für Biokraftstoffe, Dünger usw. verwertbar



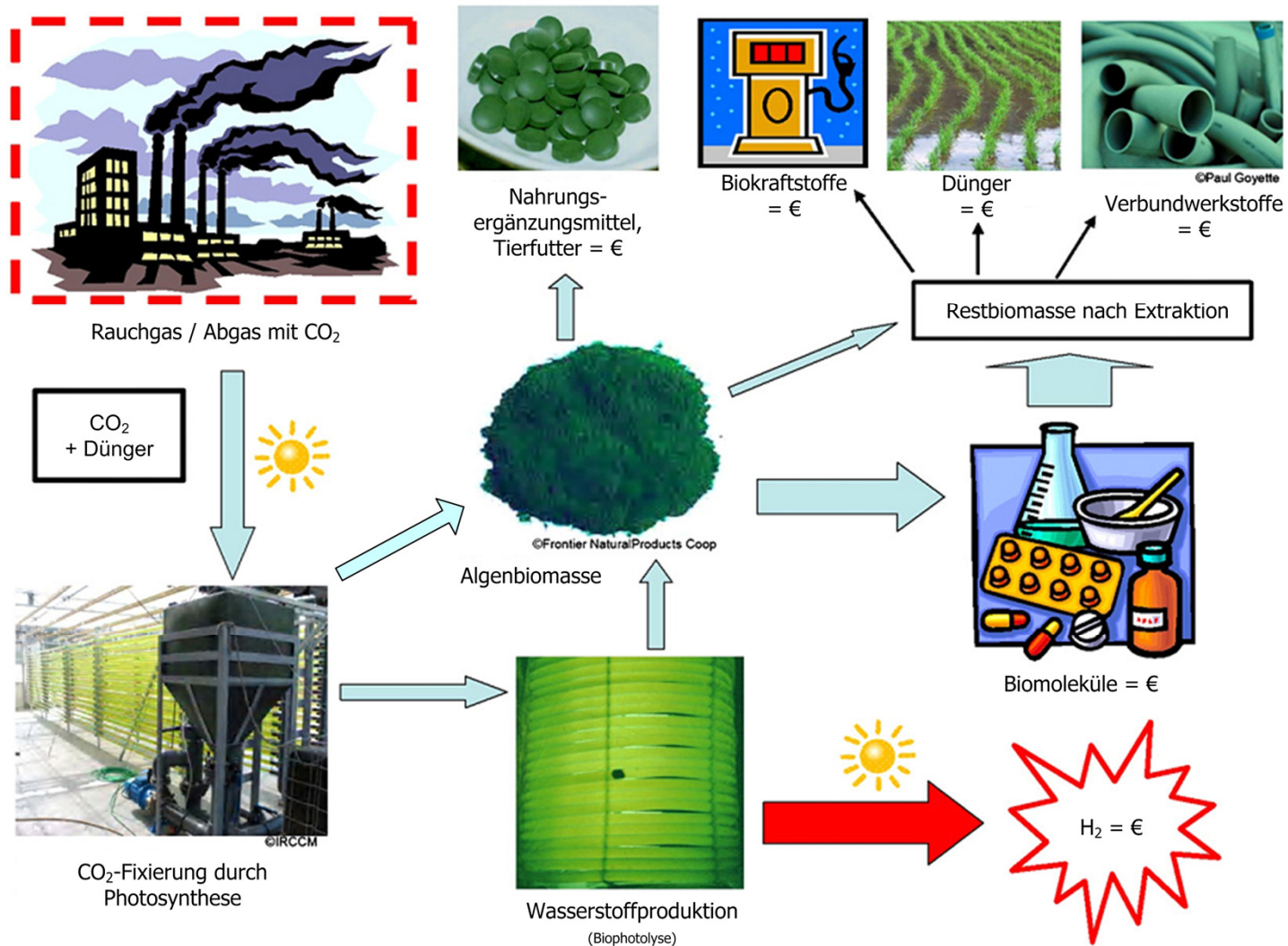
Vorteile:

- hohe Wachstumsraten von Mikroalgen im Vergleich zu Landpflanzen
- Anzucht in Bioreaktoren entschärft Konkurrenzsituation zur Lebensmittelindustrie
- Mikroalgen produzieren hochwertige Biomoleküle und
- können direkt mit Abgas- CO_2 angezchtet werden (theoretisch geschlossener CO_2 -Kreislauf möglich)



Mikroalge *Haematococcus pluvialis*
©Fraunhofer IGB

Verwertungsweg - Biologische Umsetzung: mögliche Wege



nach: Skjanes et al. - Biomolecular engineering Vol. 24 (2007) p. 406

Verwertungsweg – Biologische Umsetzung: Nachteile

Aktueller Stand:

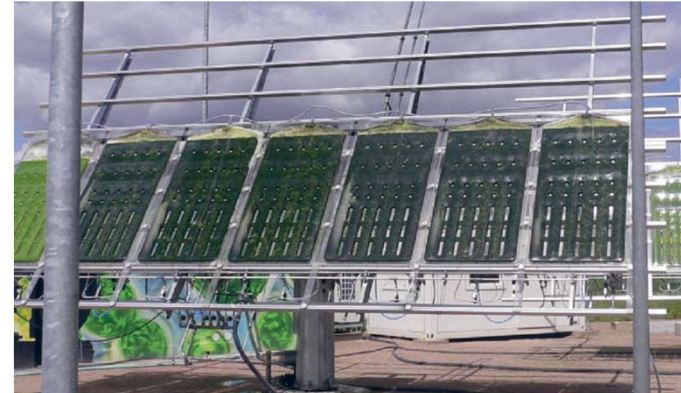
- Wenig großtechnische Erfahrungen (bis ~1 ha Reaktorfläche momentan realisiert, wobei 1 ha ca. 60 – 90 t CO₂/Jahr bindet)
- Grund: Wirtschaftlichkeit

Nachteile:

- Hoher Flächenbedarf für die Anzuchtssysteme
- Photobioreaktoren zu teuer (Gaseintrag, Umwälzung)
- Energieeffiziente Verfahren zur Biomasseabtrennung aus Nährlösung und zum Zellaufschluss notwendig
- Standortfrage (Licht, CO₂, Wasser)

Ansatz:

- Gewinnung von Biomolekülen hoher Wertschöpfung (Pharma, Pigmente, Nahrungsergänzung) mit “Nebeneffekt” CO₂-Verwertung (Bioraffinerie)



Projekt TERM: Sonnennachgeführte Photobioreaktoren der SSC GmbH



Vergleich Mengenpotentiale und Limitierungen

Weltweite CO₂ Freisetzung aus fossilen Quellen: ~ **30 Gt CO₂/a** (Jahr 2008),
davon etwa 50% aus stationären (fassbaren) Quellen.

Quelle: International Energy Annual 2009, <http://www.eia.doe.gov/iea/carbon.html>

	Mengenpotential:	Limitierung:
Methanisierung	hoch D: 0,35 Mt CO ₂ /a basierend auf 5% Überschussstrom Wind (2010)	H ₂ aus erneuerbaren Quellen
Kraftstoffe	hoch – ca. 2,05 Gt CO ₂ /a	nur kurzzeitige Bindung!
Chemierohstoffe	gering – ca. 0,3 Gt CO ₂ /a	notwendige Reinheit, regenerativer Wasserstoff
Karbonatisierung	potentiell hoch - ? Gt CO ₂ /a	energetischer Aufwand, Wirtschaftlichkeit
Biologische Wege	gering - mittel abhängig von Klimazone; USA: ca. 1 % der Kraftwerksemissionen biologisch nutzbar (27 Mt CO ₂ /a)	Standort, Flächenbedarf



Vergleich Stand der Technik und Forschungsbedarf

Stand der Technik:Forschungsbedarf:

Methanisierung	bei CTL/GTL weit ausgereift	Katalyse, smarte Einbindung in bestehende Energiekonzepte
Kraftstoffe	Teilschritte in Anwendung	Katalyse
Chemierohstoffe	Vereinzelte Anwendung	Potential von „Dream Reactions“, Katalyse, neue Reaktionsrouten
Karbonatisierung	Teilschritte bekannt	Bewertung der Rohstoffvorkommen Gesamtbilanz, Verfahrensentwicklung, großtechn. Umsetzung
Biologische Wege	Pilotmaßstab	Ausbeutesteigerung, Erntetechnologien, Reaktordesign



Zusammenfassung

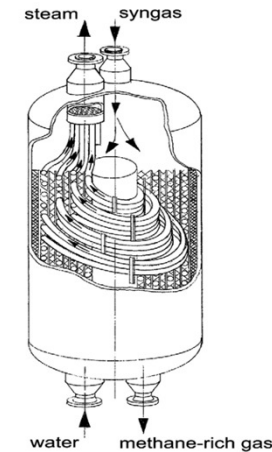
- Potential von CO₂-Verwertungswegen muss **ganzheitlich** betrachtet werden (Gesamt-CO₂-Bilanz, Bindungslänge, Mengenpotential, mögliche Wertschöpfung) Life-Cycle-Assessment notwendig, welches derzeit nicht vorliegt
- Chemische Prozesse vielfach an erneuerbaren Wasserstoff gebunden, sowohl Elektrolyse als auch Methanisierung Gegenstand weiterer Forschung
- Biologische Prozesse durch Ausbeute und Standortfrage limitiert, zur reinen CO₂-Verwertung letztlich nicht wirtschaftlich
- Vielversprechende Technologien (Karbonatisierung, Photokatalyse) noch nicht weit genug ausgereift
- **CO₂-Verwertung ist immer nur eine Teillösung der CO₂-Problematik**



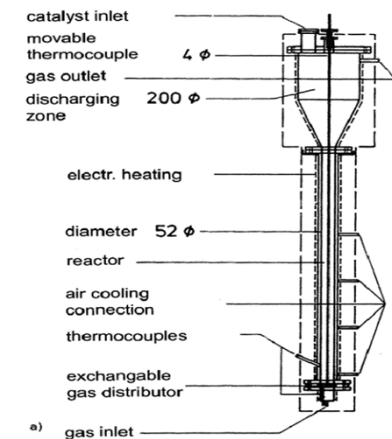
Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Verwertungsweg – Methanisierung: Stand der Technik

- Um 1960 aus Angst vor einer Erdgasverknappung Entwicklung der Methanherzeugung durch Kohlevergasung (USA, Deutschland)
- Intensivierung der Entwicklungstätigkeit durch Ölkrise in den 70ern
- 2 Reaktortypen
 - Festbettreaktor (Lurgi-Verfahren)
 - Wirbelschichtreaktor (Comflux-Verfahren)
- Kommerzielle Anlage Great Plains Synfuels Plant in North Dakota, 4,81 Mio. m³/d (Lurgi-Verfahren)

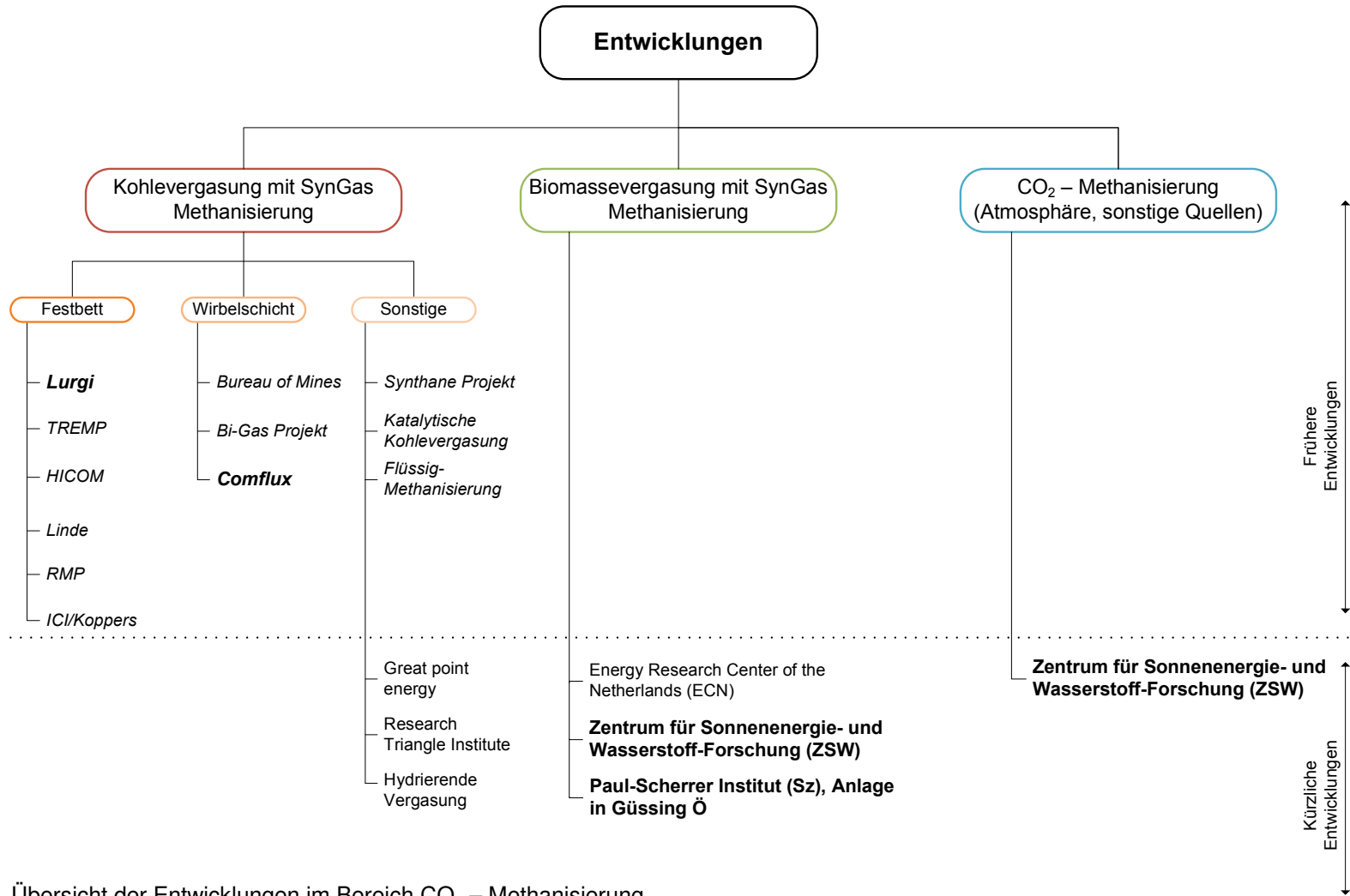


Festbettreaktor



Wirbelschichtreaktor

Synthesewege – Methanisierung: Stand der Technik



Übersicht der Entwicklungen im Bereich CO₂ – Methanisierung

Wirkungsgrade betreffend Methanisierung

Wirkungsgrade

Strompfad hat in Ferntransport/Speicherung Effizienzverluste,
Wasserstoffzumischung effizienter als Methanisierung,
Methan als Multitalent für Transport und Speicher

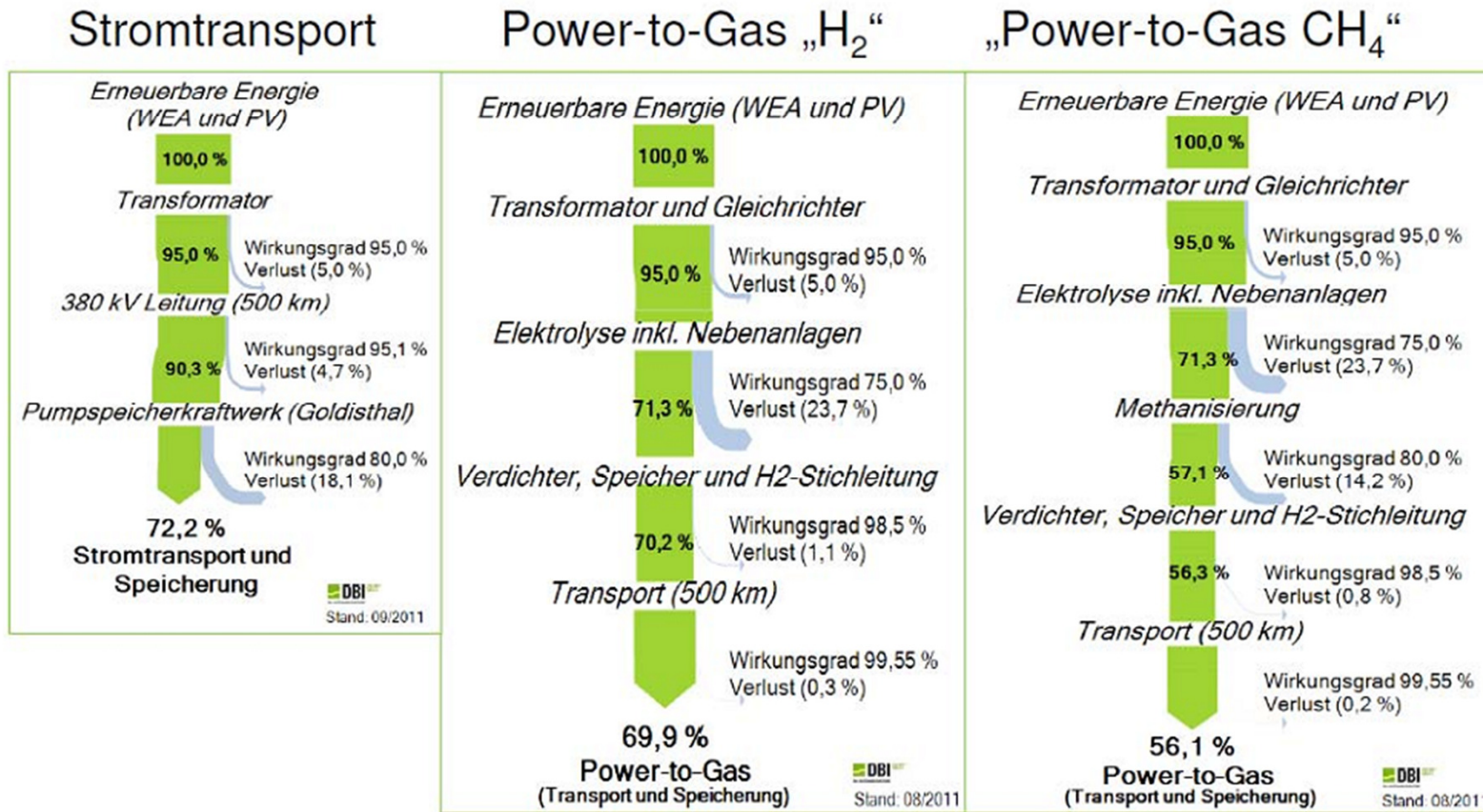


Abbildung 15: G. Müller-Syring: Power-to-Gas Konzepte, Kosten, Potenziale; Vortragsunterlagen beim DBI Fachforum Berlin September 2011

Wirkungsgrade betreffend Methanisierung

- Wirkungsgrade der Methanisierung
 - Energetischer Wirkungsgrad $> 60\%$ ($kW_{\text{Ern.Methan}}/kW_{\text{Strom}}$)
 - Energetischer Wirkungsgrad 84% ($P_{\text{LHV,Produkt}}/P_{\text{LHV,H}_2\text{-Feed}}$, LHV Lower Heating Value)
 - Wirkungsgrad von $75 - 85\%$ bei Methanisierung von Synthesegas

Pfad	Wirkungsgrad	Randbedingung
Strom-zu-Gas		
Strom → Wasserstoff	54 – 72%	bei Kompression auf 200 bar (Arbeitsdruck der meisten Gasspeicher)
Strom → Methan (SNG)	49 – 64%	
Strom → Wasserstoff	57 – 73%	bei Kompression auf 80 bar (Einspeisung Fern/Transportleitung)
Strom → Methan (SNG)	50 – 64%	
Strom → Wasserstoff	64 – 77%	ohne Kompression
Strom → Methan (SNG)	51 – 65%	
Strom-zu-Gas-zu-Strom		
Strom → Wasserstoff → Strom	34 – 44%	bei Verstromung mit 60% und Kompression auf 80 bar
Strom → Methan → Strom	30 – 38%	
Strom-zu-Gas-zu-KWK (Wärme und Strom)		
Strom → Wasserstoff → KWK	48 – 62%	bei 40% Strom & 45% Wärme und Kompression auf 80 bar
Strom → Methan → KWK	43 – 54%	

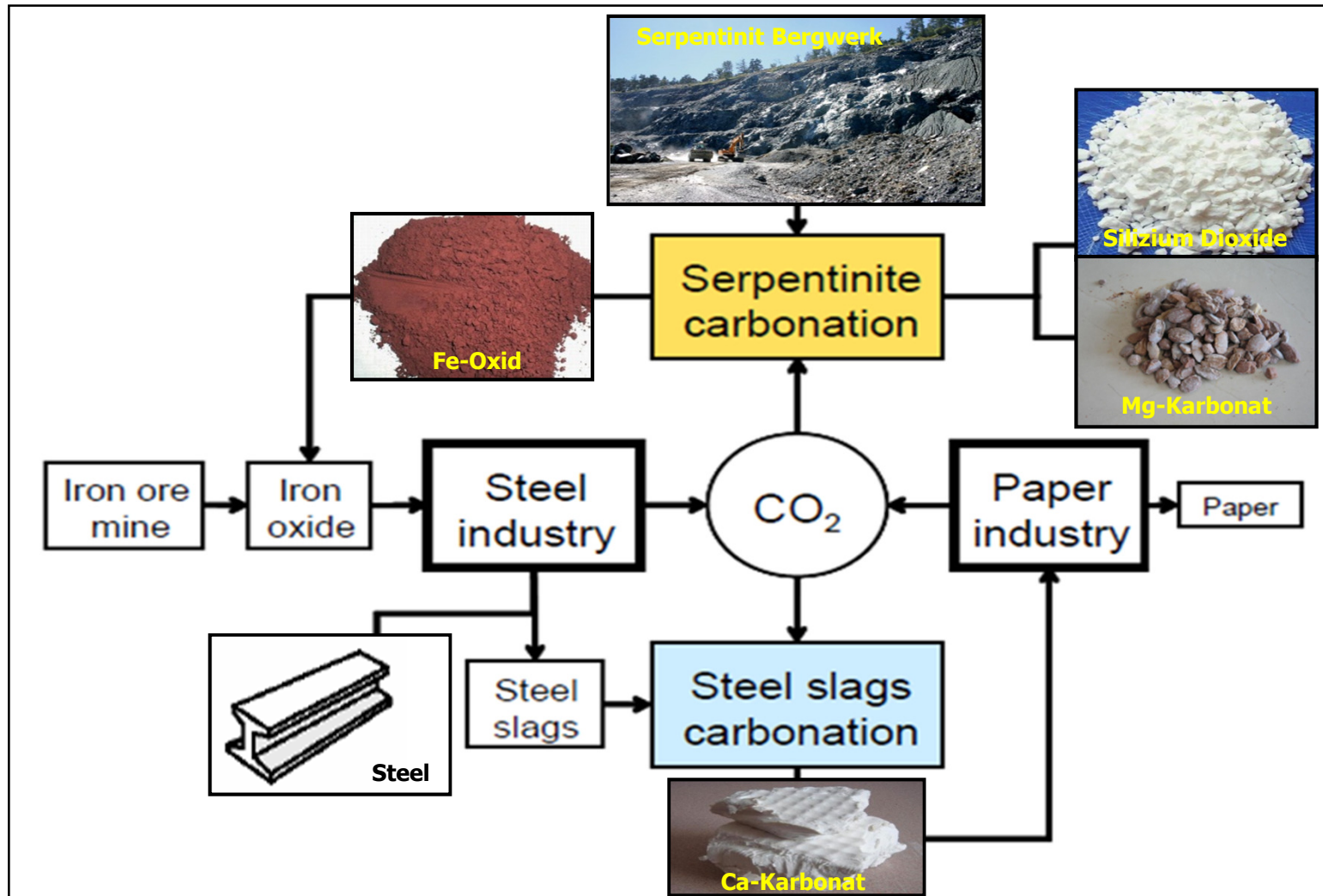
Wirkungsgrade für verschiedene Power-to-Gas Verfahren

Thermodynamische Grundlagen

- Die freie Standardbildungsenthalpie ΔG_f von CO_2 beträgt -394 kJ/mol .
- Die Aktivierung (Reduktion) von CO_2 als Umkehrung der Verbrennung ist energetisch entsprechend aufwändig.
- Die Bereitstellung der Reduktionsmittel (z.B. H_2) ist in die CO_2 -Bilanzierung des Gesamtprozesses einzubeziehen.
- Synthesestrategien mit CO_2 als Baustein beruhen auf der Knüpfung von C-O-Bindungen, die Bildung von C-C-Bindungen ist ungleich schwieriger.

Stoff und Zustand		$\Delta \bar{G}_f^{\circ},_{298}$
		$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
H_2	g	0,00
H	g	203,39
O_2	g	0,00
O	g	230,23
OH	g	37,39
H_2O	g	-228,77
H_2O	fl	-237,35
Cl_2	g	0,00
Cl	g	105,47
HCl	g	-95,33
N_2	g	0,00
NH_3	g	-16,66
N_2O	g	103,67
NO	g	86,75
NO_2	g	51,87
S	s (rhomb.)	0,00
H_2S	g	-33,03
SO_2	g	-300,57
SO_3	g	-370,62
C	s (Graphit)	0,00
C	s (Diamant)	2,87
CO	g	-137,37
CO_2	g	-394,65
CH_4	g	-50,83
C_2H_2	g	209,34

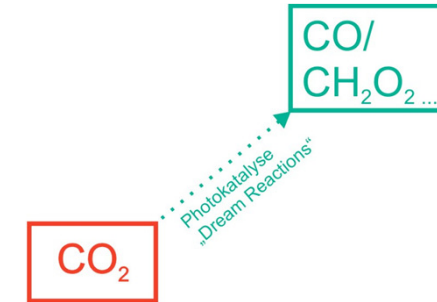
Synthesewege – Karbonatisierung: Integration in industrielle Prozesse



Synthesewege – Photokatalyse und „Dream Reactions“

Photokatalyse

- Titandioxid Photokatalysatoren katalysieren unter der Einwirkung von Licht chemische Reaktionen auf ihren Oberflächen. Ziel: heterogene Photoreduktion von CO_2 .
- Direkte Spaltung von Wasser (Produkt H_2) an Photokatalysatoren hat derzeit nur einen Wirkungsgrad von 2%, theoretische Wirkungsgrade von 30%, ähnlich Solarzellen, sind denkbar.



„Dream Reactions“

- Unter „Dream Reactions“ werden atomeffiziente Synthesen unter Beteiligung von CO_2 verstanden, z.B. die direkte Hydrogenierung mit Wasserstoff zu höheren Alkoholen oder zu Oxalsäure, die Copolymerisation mit Olefinen etc.
- Die direkten Darstellungswege sind entweder noch nicht gelungen oder es stellen sich Probleme bei der Aufbereitung der gewonnenen Reaktionsprodukte.



Kosten

Methanisierung Produktionskosten Methan: ~ 8 Eurocent / kWh_{th}
(Erdgas ~ 1,6 – 2,5 Eurocent / kWh_{th})

Chemierohstoffe Produktionskosten CH₃OH: 250 - 260 \$/t

Karbonatisierung Verwertungskosten: 80 - 130 €/t CO₂

Biologische Wege Produktionskosten Biomasse: 4,95 €/kg offene Systeme
4,15 €/kg horizontaler Bioreaktor
5.96 €/kg Flachplatten-Bioreaktor