

Diskussionspapier
Verwertung und Speicherung von CO₂

Dr. F. Ausfelder, Dr. A. Bazzanella, DECHEMA e.V.



Oktober 2008

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Der Kohlenstoffzyklus | 3 |
| 3 | CO₂-Quellen | 7 |
| 3.1 | Strom- und Wärmeerzeugung..... | 8 |
| 3.2 | Stahlherstellung..... | 8 |
| 3.3 | Zementherstellung..... | 8 |
| 3.4 | Erdölraffinierung..... | 8 |
| 3.5 | Chemische Produktion..... | 8 |
| 3.6 | Kraftstoffe für Transportzwecke..... | 9 |
| 3.7 | Weitere anthropogene Quellen..... | 9 |
| 4 | CO₂-Abtrennung und -Speicherung (CCS) | 9 |
| 4.1 | Abtrennung von CO ₂ | 10 |
| 4.1.1 | Abtrennung durch Absorptionsverfahren..... | 11 |
| 4.1.2 | Abtrennung mit Adsorptionsverfahren..... | 12 |
| 4.1.3 | Abtrennung durch Ca-basiertes chemical looping..... | 12 |
| 4.1.4 | Abtrennung mit Membranen..... | 13 |
| 4.1.5 | Abtrennung im Oxyfuel-Verfahren..... | 13 |
| 4.2 | Transport von CO ₂ | 13 |
| 4.3 | Speicherung von CO ₂ | 14 |
| 5 | Stoffliche CO₂-Nutzung | 15 |
| 5.1 | CO ₂ als C1-Kohlenstoffquelle für chemische Synthesen..... | 16 |
| 5.1.1 | Nutzbare CO ₂ -Quellen..... | 17 |
| 5.1.2 | Kraftstoffe aus CO ₂ | 18 |
| 5.1.3 | Chemierohstoffe aus CO ₂ – heutiger Stand..... | 19 |
| 5.1.4 | Chemierohstoffe aus CO ₂ – Entwicklungspotential..... | 19 |
| 5.1.5 | Elektro- und photochemische CO ₂ -Aktivierung..... | 20 |
| 5.2 | CO ₂ als Rohstoff für biotechnologische Synthesen..... | 22 |
| 5.2.1 | Mikroalgen..... | 22 |
| 5.2.2 | Anaplerotische Carboxylierung..... | 23 |
| 5.3 | CO ₂ als Industriegas..... | 23 |
| 6 | Weitere technische Konzepte | 24 |
| 6.1 | Umsetzung von CO ₂ mit Silikaten..... | 24 |
| 6.2 | Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse..... | 25 |
| 7 | Bindung von CO₂ als zusätzliche Biomasse | 26 |
| 7.1 | Terrestrische Biosphäre..... | 26 |
| 7.1.1 | Aufforstung und schnell wachsende Pflanzen..... | 26 |
| 7.1.2 | Begrünung erodierter Flächen..... | 27 |
| 7.2 | Maritime Biosphäre..... | 27 |
| 7.2.1 | Erhöhung des maritimen Algenwachstums durch Eisendüngung..... | 28 |
| 7.3 | Mikroorganismen..... | 28 |
| 7.4 | Korallenriffe..... | 29 |
| 8 | Anhang | 30 |
| 8.1 | Übersicht Optionen zur Abtrennung von CO ₂ | 30 |
| 8.2 | Übersicht Verwertungsoptionen von CO ₂ | 31 |
| 8.3 | Übersicht Speicheroptionen von CO ₂ | 33 |
| 9 | Danksagung | 34 |
| 10 | Glossar | 35 |

1 Einleitung

Die wissenschaftlich basierte Prognose eines durch anthropogene Emissionen von CO₂ und anderen klimarelevanten Gasen verursachten Klimawandels führt in jüngster Zeit, insbesondere seit Veröffentlichung des vierten Sachstandsberichts des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2007, zu einer intensiven öffentlichen Debatte. Weitreichende Maßnahmen zur Vermeidung von CO₂-Emissionen und zur effizienteren Energienutzung, sowie die Erschließung neuer Energiequellen und die teilweise Umstellung unseres Energiesystems von fossilen auf erneuerbare Quellen haben in diesem Zusammenhang die höchste Priorität. Der Chemie kommt hierbei eine Schlüsselstellung zu, die Beiträge der Chemie zu einer nachhaltigen Energieversorgung sind in einem Papier des Koordinierungskreises „Chemische Energieforschung“ der Chemieorganisationen ausführlich beschrieben worden¹.

Die verschiedenen, im IPCC-Report in die Zukunft extrapolierten Szenarien für die Entwicklung der atmosphärischen CO₂-Konzentration zeigen jedoch, dass Strategien zur CO₂-Vermeidung (Mitigation) alleine nicht ausreichen werden, um den Klimawandel aufzuhalten. In diesem Kontext werden verstärkt auch Maßnahmen zur Sequestrierung von CO₂ diskutiert² und politisch vorangetrieben. Ziel dieses Diskussionspapiers ist es, die verschiedenen Verwertungs- und Speicherstrategien für CO₂ aus Kraftwerks- und Industrieprozessen oder auch direkt aus der Atmosphäre aufzuzeigen und zu diskutieren.

Zu diesem Diskussionspapier gehört ein gemeinsam von DECHEMA und dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) verfasstes gleichnamiges Positionspapier. In diesem Positionspapier werden politische und ökonomische Rahmenbedingungen erörtert, Schlussfolgerungen gezogen und Handlungsempfehlungen und Forschungsbedarf formuliert.

2 Der Kohlenstoffzyklus

Die Erde bildet bezüglich der Gesamtmenge des Kohlenstoffes ein geschlossenes System, das sich in vier Teilbereiche unterteilen lässt: Lithosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Atmosphäre. Der Kohlenstoff findet sich in verschiedensten chemischen Zusammensetzungen in diesen Teilsystemen wieder.

Die Teilsysteme stehen in vielfacher Wechselwirkung untereinander. Jedes bildet ein Reservoir an Kohlenstoff und unterliegt durch seine Eintrags- und Abbauprozesse einer charakteristischen Umsatzzeit³. Die größten Mengen (ungefähre Mengen C, t = ungefähre Umsatzzeit in Jahren) befinden sich in der Lithosphäre (77 Mio. Gt, t=10⁶), hauptsächlich als Carbonat, gefolgt von der Hydrosphäre (38118 Gt, t=10-5000), der Biosphäre (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff, 2269 Gt, t=50 (terrestrisch), 3

¹ Energieversorgung der Zukunft – der Beitrag der Chemie, März 2007; Koordinierungskreis Chemische Energieforschung der Chemieorganisationen DECHEMA, GDCh, DBG, DGMK, VDI-GVC und VCI

² W.Arlt, Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Verringerung des Anstiegs von Kohlendioxid in der Luft, CIT 2003, 74, 340-348.

³ Die Umsatzzeit ist hier definiert als Größe des Reservoirs dividiert durch die Summe der Abbau- oder Eintragsprozesse. Zur Gültigkeit der Definition siehe auch Fußnote 5, Kapitel 3.6.1.

Gt, t=0,1-1 (maritim)), und der Atmosphäre (762 Gt, t=2,7-3,8)^{4,5}. Diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht über die wesentlichen Parameter des Kohlenstoffzyklus^{4,5}. Da die Umsatzzeit in einem System beträchtlich variieren kann, sind nur die Größenordnungen angegeben.

| | | Reservoir / GtC | Umsatzzeit / Jahre |
|--------------------|----------------------|--------------------|--|
| Atmosphäre | | 762 | 10 ⁰ (Jahre) |
| Biosphäre | Terrestrisch | 2269 | 10 ¹ (Jahrzehnte) |
| | Maritim | 3 | 10 ⁻¹ (Monate) |
| Hydrosphäre | Oberflächenwasser | 918 | 10 ¹ (Jahrzehnte) |
| | Tiefenwasser | 37200 | 10 ³ (Jahrtausende) |
| Lithosphäre | Oberflächensedimente | 150 | 10 ² (Jahrhunderte) |
| | Restliche Erdkruste | 77x10 ⁶ | >>10 ⁶ (weit über Jahrillionen) |

Der atmosphärische Kohlenstoff liegt hauptsächlich als CO₂ vor, in geringem Umfang auch als CH₄ und CO. Die Zunahme des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre ist eine der wesentlichen Ursachen (ca. 60%) der globalen Erwärmung der Atmosphäre, des so genannten „anthropogenen Treibhauseffektes“. Die Umsatzzeit des atmosphärischen Kohlenstoffs beträgt nur wenige Jahre, und rund 210 Gt Tonnen Kohlenstoff werden jedes Jahr zwischen Atmosphäre und Bio- sowie Hydrosphäre ausgetauscht⁴. Der Austausch zwischen Atmosphäre und Lithosphäre spielt eine untergeordnete Rolle. Die wesentlichen Stoffströme sind in Abbildung 1 dargestellt.

Bezogen auf menschliche Zeitskalen kann der CO₂-Gehalt der vorindustriellen Atmosphäre näherungsweise als konstant betrachtet werden, d.h. seit der letzten Eiszeit bestand ein „temporäres“ Gleichgewicht von Eintrag und Austrag des CO₂ der Atmosphäre⁶. Dieses „temporäre“ Gleichgewicht wird seit der industriellen Revolution durch die anthropogene Verbrennung fossiler Brennstoffe (ca. 7,2 Gt C pro Jahr^{4,7,8},

⁴ IPCC Climate Change 2007: The Physical Science Basis: Denman, K.L. et al., 2007: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Für CO₂ wird in dem Report keine Lebensdauer angegeben, sondern eine "response function", basierende auf dem Bern2.5CC Modell. Siehe auch Glossareintrag „Umsatzzeit, charakteristische“.

Sie wird, bezogen auf das Modell Bern2.5CC mit einer Ausgangskonzentration von 378 ppm, beschrieben durch:

$$\frac{[CO_2]_t}{[CO_2]_0} = a_0 + \sum_i^3 a_i \cdot e^{-t/t_i}$$

Mit den Parametern: [CO₂]₀= Größe der Konzentrationserhöhung, [CO₂]_t= Anteil der ursprünglichen Erhöhung zum Zeitpunkt t. a₀=0,281; a₁=0,259; a₂=0,338; a₃=0,186 und t₁=172,9 Jahre, t₂=18,51 Jahre; t₃=1,186 Jahre.

Originalquelle: Joos, F., et al., 2001: Global warming feedbacks on terrestrial carbon uptake under the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) emission scenarios. *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 891–908.

⁵ Richard P. Wayne: *Chemistry of Atmospheres*, 3rd edition, Oxford Science Publication, Oxford 2000

⁶ Auf geologischen Zeitskalen befindet sich Atmosphäre der Erde nicht in einem Gleichgewicht. Die Entstehung und Entwicklung des Lebens hat die Zusammensetzung der Atmosphäre im Laufe der geologischen Geschichte radikal verändert.

⁷ IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

vergleichbar mit dem Zweieinhalbfachen der gesamten lebenden maritimen Biomasse, jährlicher Zuwachs ca. 1,4%), sowie durch Änderung der Landnutzung gestört. Die Zusammensetzung der Atmosphäre verändert dadurch sich auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala.

Die folgenden Beobachtungen gelten den Wechselwirkungen der verschiedenen Teilsysteme mit der Atmosphäre auf menschlicher Zeitskala:

Die Atmosphäre und oberen Wasserschichten der Ozeane befinden sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Die Zunahme von CO₂ in der Atmosphäre führt zu einer Zunahme des CO₂-Gehalts in den Ozeanen und durch das Kohlensäure-Gleichgewicht zu einer schleichenden Versauerung der Ozeane. Die Speicherkapazität der Ozeane kann den Anstieg von CO₂ in der Atmosphäre verringern, aber nicht umkehren. Gleichzeitig puffert die gewaltige Wärmekapazität der Ozeane den Temperaturanstieg. Die CO₂-Aufnahmefähigkeit der Ozeane sinkt jedoch mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Säuregehalt. Daher wird die Speicherkapazität der Ozeane in Zukunft abnehmen⁴.

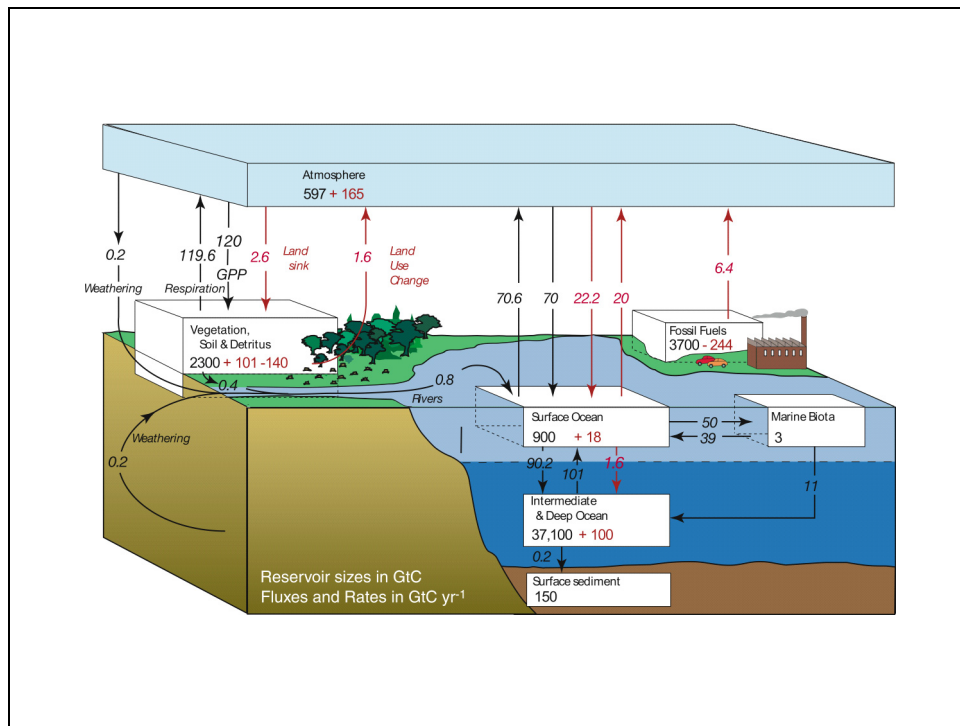


Abbildung 1: Wesentliche Stoffströme (in GtC pro Jahr) zwischen den verschiedenen Reservoirs (in GtC). Vorindustrielle "natürliche" Stoffmengen und -ströme in schwarz, anthropogene Anteile in rot. Abbildung aus IPCC Climate Change 2007 report entnommen. Der anthropogene Eintrag durch Verbrennung fossiler Brennstoffe beträgt aktuell 7.2 GtC.

Das gestörte „temporäre“ Gleichgewicht für CO₂ kann grundsätzlich durch Verringerung des Eintrages oder durch Beschleunigung eines vorhandenen, bzw. die Integration eines zusätzlichen Eliminierungsprozesses wiederhergestellt werden. Da alle Koh-

⁸ Andere Quellen gehen sogar von 8,7 Gt C a⁻¹ aus: World Resources Institute (WRI) / Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), 2005: *Carbon Dioxide Emissions by Source 2005*

lenstoffzyklen der oben genannten Teilsysteme mit dem atmosphärischen CO₂ verknüpft sind, ist eine Entnahme und Speicherung grundsätzlich nur ein Zwischenlager, beschrieben durch eine charakteristische Zeitkonstante.

Eine CO₂-Speicherung in Reservoirs kurzer Verweildauer mit anschließender Freisetzung in die Atmosphäre hat nur einen einmaligen Effekt, nämlich die Vergrößerung des Reservoirs um die entsprechende Menge. Dies ist zum Beispiel bei Vergrößerung der Biomasse gegeben. Der Kohlenstoffgehalt der lebenden maritimen Biomasse entspricht ungefähr 40% des jährlichen anthropogenen Eintrags an CO₂ in die Atmosphäre. Da sie sehr schnell umgesetzt wird, ist nur der Anteil, der als tote Biomasse auf den Meeresboden absinkt und dort sequestriert wird, der Atmosphäre auf menschlichen Zeitskalen entzogen.

Die terrestrische Biomasse stellt in dieser Hinsicht ein größeres Potential mit einer größeren Zeitkonstante dar. Zusätzliche Biomasse müsste jedoch in Gebieten produziert werden, die bisher über wenig Biomasse verfügen, um den maximalen Effekt zu erreichen. Auch hier wird das CO₂ in menschlichen Zeitskalen, wenn auch (im Fall von Wäldern) um Jahrzehnte verzögert, wieder freigesetzt. Der Gesamteffekt ist eine Nettoverschiebung von dem atmosphärischen Reservoir in die terrestrische Biosphäre. Dies entspricht einer einmaligen Reservoirvergrößerung (Umkehrung der Waldrodung) in der terrestrischen Biomasse und die entsprechende Menge wird einmalig sequestriert.

Die Ozeane können nur in tiefen Bereichen, in denen keine vertikale Strömung existiert, als Speicher genutzt werden, da das CO₂ sonst direkt wieder mit der Atmosphäre in Wechselwirkung tritt. Die Auswirkungen auf die Biosphäre sind kaum abzuschätzen und Änderungen der Meeresströmungen könnten das gespeicherte CO₂ schneller als beabsichtigt wieder freisetzen.

Aufgrund der obigen Ausführungen wird deutlich, dass die Effizienz einer stofflichen Speicherung von CO₂ durch Erweiterung der Kapazitäten der natürlichen Kohlenstoffzyklen oder durch künstliche Senken (Speicherprodukte) einerseits vom Mengenpotential des Speicherweges, andererseits von der Umsatzzeit abhängt. Ein reversibler Speicherweg, der CO₂ nach wenigen Jahren wieder freisetzt, ist vergleichsweise uneffektiv. Im Sinne der Umsatzzeit ist auch anzumerken, dass z.B. Polymere unter Nutzung von CO₂ als C1-Baustein unter Klimaschutzgesichtspunkten bevorzugt nicht biologisch abbaubar sein sollten (sie sollten aber sicherlich in der Nutzung recycelt werden), um nicht nach kurzer Zeit wieder CO₂ in die Atmosphäre freizusetzen.

Das Entziehen von CO₂ aus den bestehenden Kreisläufen auf längeren Zeitskalen ist durch Überführen in die Lithosphäre möglich. Natürliche Prozesse, wie die Umsetzungen von Biomasse zu fossilen Brennstoffen oder die Verwitterung von Silikaten sind Beispiele. Als technische Möglichkeit wird auch die Abtrennung und Speicherung von CO₂ in ehemaligen Öl- und Gas-Lagerstätten sowie salinen Aquiferen in Betracht gezogen.

Neben der Speicherung von CO₂ besteht die Möglichkeit, CO₂ stofflich zu nutzen, d.h. als Reaktionspartner in chemischen oder biotechnologischen Umsetzungen einzusetzen. CO₂ wird in diesem Fall als eine billige, in großen Mengen verfügbare C1-Kohlenstoffquelle genutzt. CO₂ wird hierbei stofflich unter Generierung einer Wertschöpfung in Produkte eingebaut, Die Umsatzzeit des als C1-Baustein gebundenen CO₂ entspricht dem Lebenszyklus des jeweiligen Produkts. Extremfälle sind Kraftstoffe

(unmittelbare Wiederfreisetzung) und langlebige Polymere (Jahrzehnte oder länger). Im Sinne der CO₂-Bilanz muss jedoch eine vollständige Lebenszyklusbetrachtung erfolgen, die auch die bei der Umsetzung anfallenden prozessbedingten CO₂-Emissionen berücksichtigt. Auch ist anzumerken, dass das Mengenpotential der stofflichen Nutzung von CO₂ im Vergleich zu den meisten Speicheroptionen begrenzt ist.

3 CO₂-Quellen

Die Abtrennung und Speicherung von CO₂ wird primär im Kraftwerksbereich diskutiert, aber auch in anderen Industrieprozessen fällt CO₂ in erheblichen Mengen an. Für eine potentielle stoffliche Nutzung von CO₂ sind insbesondere Quellen mit hoher CO₂-Konzentration und Reinheit von Interesse, da eine zusätzliche Aufreinigung aus verdünnten Abgasströmen energetisch aufwändig und somit zu vermeiden ist. In diesem Kapitel soll daher betrachtet werden, wo CO₂ in großen stationären Quellen in welchen Konzentrationen und Reinheiten auftritt.

Die weltweite jährliche anthropogene CO₂-Emission durch die Nutzung fossiler Brennstoffe betrug im Jahr 2005 rund 28 Gt.^{9,10} Deutschland ist für jährlich 844 Mt CO₂ verantwortlich. Nachfolgend sind die wesentlichen CO₂-Quellen aufgeführt. Die genannten Zahlenwerte beziehen sich auf große stationäre Quellen mit einem Ausstoß von jeweils mehr als 0,1 Mt CO₂ pro Jahr¹¹. Tabelle 2 bietet eine Zusammenfassung.

Tabelle 2: Übersicht CO₂-Quellen und Emissionen großer stationärer Quellen durch Nutzung fossiler Brennstoffe

| Sektor | CO ₂ -Emissionen aus großen stationären Quellen weltweit (Gt) | Prozentualer Anteil an der Gesamtemission aus diesen Quellen | CO ₂ -Konzentration im Abgasstrom |
|---------------------|--|--|--|
| Energiewirtschaft | 10,5 | 45% | 3-4% (Gasturbine) 14% (IGCC) |
| Stahlherstellung | 1,5 | 6% | 15-27% |
| Zementherstellung | 0,93 | 4% | 14-33% |
| Raffinerien | 0,8 | 3% | 3-13% |
| Chemische Industrie | 0,4 ¹² | 2% | z.B. NH ₃ , EO: 100% |
| Transport | 5,6 | 24% | - |
| Sonstige | 3,4 | 14% | - |

⁹ International Energy Annual 2005, <http://www.eia.doe.gov/iea/carbon.html>

¹⁰ Im Gegensatz zum ersten Kapitel beziehen sich die Mengenangaben in diesem und den folgenden Kapiteln auf CO₂ und nicht mehr auf C. Die Umrechnung ist über das Verhältnis der Molmassen gegeben: 44 g CO₂ enthalten 12 g C.

¹¹ s. Fußnote 7; ungefähr 60% des CO₂ wird aus großen stationären Quellen ausgestoßen. Die Zahlenwerte beziehen sich auf das Jahr 2000, ein Ausstoß von 23 Gt a⁻¹ wird zugrunde gelegt; die Prozentangaben beziehen sich auf CO₂, das durch die Verwendung fossiler Brennstoffe freigesetzt wird.

¹² Der IPCC-Report bezieht die Angaben für die chemische Industrie auf Anlagen für Ethylen, Ammoniak und Ethylenoxid.

3.1 Strom- und Wärmeerzeugung

Die CO₂-Emissionen der Energiewirtschaft bilden mit rund 45% den größten Einzelposten der Gesamtemissionen aus großen stationären Quellen. Pro Jahr fallen rund 10,5 Gt CO₂-Emissionen in Kraftwerken auf Basis fossiler Energieträger als Abgas an. Die Konzentration des CO₂ im Abgas variiert stark mit der Art des Kraftwerkes. Für Gasturbinenkraftwerke liegt der CO₂-Anteil bei 3-4% des Abgases, für Kohlekraftwerke und für kohle- oder ölgefeuerte Kraftwerke mit integrierter Vergasung (IGCC) bei rund 14%. Obwohl die Abgase in großen Mengen an stationären Einrichtungen anfallen, stehen die relativ geringe Konzentration und das Vorhandensein von Katalysatorgiften (im Rauchgas) einer direkten chemischen Nutzung des Abgases ohne weitere aufwendige Aufarbeitung entgegen. Dies gilt jedoch nicht für das aus dem Vergasungsschritt von IGCC-Kraftwerken nach Wassergasshift anfallende CO₂, das in vergleichsweise reiner Form anfällt.

3.2 Stahlherstellung

In der Eisen- und Stahlindustrie werden beträchtliche Mengen CO₂ erzeugt. Die Gesamtmenge des erzeugten CO₂ liegt schätzungsweise bei 1,5 Gt a⁻¹, inklusive kleinerer Anlagen und steuert so rund 6% zum jährlichen Gesamteintrag bei. Der CO₂-Anteil im Abgas ist mit 20-27% deutlich höher als in den Kraftwerken, das Abgas eignet sich somit für ein Abtrennen des CO₂ und eine weitere Verwendung. Für die stoffliche Verwertung ist aber eine Aufarbeitung notwendig (Abtrennen von SO₂, NO_x etc.).

3.3 Zementherstellung

Die Zementherstellung in großen Anlagen steuert rund 4% zum jährlichen Gesamteintrag CO₂ in die Atmosphäre bei. Im Jahre 2001 gab es weltweit 1175 Zementwerke mit einem CO₂-Ausstoß von über 0,1 Mt a⁻¹. Diese haben insgesamt 932 Mt a⁻¹ ausgestoßen. Das Abgas aus Zementwerken enthält mit 14-33% einen deutlich höheren Anteil von CO₂ als die Abgase von Kraftwerken. CO₂ aus diesen Abgasen bietet sich ebenfalls für eine weitere stoffliche Verwertung an, erfordert aber die Abtrennung von u.a. SO₂, NO_x und flüchtigen Spurenelementen.

3.4 Erdölraffinierung

Raffinerien sind ebenfalls bedeutende CO₂-Quellen. Sie sind verantwortlich für rund 3% des Eintrages an CO₂ in die Atmosphäre und waren 2001 für rund 800 Mt a⁻¹ CO₂-Eintrag verantwortlich. Die CO₂-Konzentration variiert allerdings je nach Prozess erheblich und liegt zwischen 3-13%, in derselben Größenordnung der Konzentration wie in Abgasen aus Kraftwerken.

3.5 Chemische Produktion

Die chemische Industrie ist eine energieintensive Branche. Anlagen der chemischen Industrie sind verantwortlich für rund 2% des aus großen stationären Quellen stam-

menden CO₂, rund 400 Mt a⁻¹, wovon ca. 380 Mt a⁻¹ auf die Petrochemie entfallen. In diversen Prozessen entsteht CO₂ als Nebenprodukt, in einigen dieser großen Prozesse fällt CO₂ dabei in hoher Reinheit an. Dieses reine CO₂ wird bereits für verschiedene industrielle Zwecke verwendet (vgl. 5.1), die zur Verfügung stehende Menge übersteigt jedoch derzeit den Bedarf, eine Rohstoffbasis für die weitergehende stoffliche Nutzung von CO₂ ist somit vorhanden.

3.6 Kraftstoffe für Transportzwecke

Transport in seinen verschiedenen Erscheinungsformen ist verantwortlich für rund 5,6 Gt a⁻¹ CO₂ (24%) des weltweiten Gesamtausstoßes. Allerdings handelt es sich hierbei um sehr viele kleine und mobile CO₂-Quellen, die sich nicht zu einer Abtrennung und weiteren Verwendung eignen. Dieser Vorbehalt könnte aber bei einer Umstellung auf Wasserstoff als Kraftstoff in seiner Bedeutung abnehmen. Der benötigte Wasserstoff würde dann in zentralen stationären Einrichtungen auf Basis fossiler Brennstoffe¹³ produziert und das dort entstehende CO₂ in entsprechenden Konzentrationen und Mengen anfallen, die eine weitere Verwendung sinnvoll erscheinen lassen können.

3.7 Weitere anthropogene Quellen

Weitere anthropogene CO₂-Quellen sind für ca. 14% (3,4 Gt a⁻¹ CO₂) des Gesamtausstoßes verantwortlich, wobei der größte Anteil auf das Verfeuern fossiler Energieträger zu Heizzwecken zurückzuführen ist (8% und 1,9 Gt a⁻¹). Hier gilt analog zum Transportwesen, dass es sich um viele kleine Punktquellen handelt, deren Behandlung zwecks Abtrennung und Verwertung des CO₂ nicht praktikabel ist. Auch diese Schlussfolgerung steht unter Vorbehalt einer weiterhin hauptsächlich auf fossile Brennstoffe aufbauenden Brennstoffstruktur.

Des Weiteren ist die Änderung der Landnutzung, z.B. Brandrodung von Waldflächen zur Gewinnung von Ackerland, verantwortlich für einen beträchtlichen Eintrag von CO₂ in die Atmosphäre. Laut IPCC Climate Change Report 2007 wird geschätzt, dass dieser Eintrag, der zusätzlich zu den Emissionen aus der Verwendung fossiler Brennstoffe verursacht wird, rund ein Viertel der anthropogenen Gesamtemissionen ausmacht⁴. Dies entspricht einer einmaligen Reservoirverschiebung aus der terrestrischen Biomasse in die Atmosphäre.

4 CO₂-Abtrennung und -Speicherung (CCS)

Rund 60% der Kraftwerksleistungen der aktuell bekannten Kraftwerksplanungen in Deutschland beruhen auf dem fossilen Energieträger Kohle. Die von Energiewirtschaft und Politik verfolgte „Clean-Coal“-Strategie sieht zwei zentrale Maßnahmen vor:

1. Die weitere konsequente Erhöhung der Kraftwerks-Wirkungsgrade. Aktuell gilt bei großen erdgasbefeuerten Kombikraftwerken (Gas- und Dampfturbinenkraftwerke, GuD) ein elektrischer Nettowirkungsgrad von 59% als technisch erreicht, Wirkungs-

¹³ Die zukünftige Nutzung von Wasserstoff als Kraftstoff ist an dessen Herstellung aus regenerativen Energiequellen gebunden.

grade bis 63 % werden für zukünftige Kraftwerke ab 2020 angestrebt¹⁴. Das 700°C Kraftwerk soll die Effizienz für Dampfkraftwerke von bisher 43 bis 44% für Braunkohleblöcke und 45 bis 46% für Steinkohleblöcke auf über 50% anheben. Trotzdem bleiben die Kraftwerke weit unter den möglichen Wirkungsgraden, wie sie durch Kraft-Wärme-Kopplung, z.B. an großen Chemie-Standorten, erreichbar sind.

2. Die Abtrennung des verbleibenden Kohlendioxids mit nachfolgender Deponierung (Carbon capture and storage, CCS). Diese soll nachfolgend detaillierter diskutiert werden. CCS beinhaltet die Schritte der Abtrennung von CO₂ aus den Kraftwerksabgasen, den Transport zu einer geeigneten Lagerstätte und die Injektion und Lagerung des CO₂, abgeschlossen von der Atmosphäre, über einen langen Zeitraum. CCS-Strategien sind prinzipiell auch auf CO₂-haltige Abgasströme anderer Industrieprozesse anwendbar, vgl. 3.1-3.5. Die Anwendungsreife für CCS im großen Maßstab wird frühestens 2020 erwartet¹⁵. Neue Kohlekraftwerke sollen auf die Anwendung von CCS vorbereitet werden. Der hierfür verwendete Begriff „capture-ready“ ist jedoch noch nicht eindeutig definiert. Entsprechende Maßnahmen beschränken sich derzeit häufig auf das Vorhalten des Bauplatzes für die CO₂-Abscheidungsanlage.¹⁶

Falls keine anderen Quellen angegeben sind, beruhen die in diesem Kapitel angegebenen Informationen auf dem SRCCS Bericht⁷.

4.1 Abtrennung von CO₂

Zur Abtrennung von CO₂ in Kohlekraftwerken werden verschiedene Entwicklungspfade verfolgt; die wichtigsten sind:

- die Rauchgaswäsche (post combustion) mittels geeigneter Absorber (derzeit üblicherweise Amine) für Dampfkraftwerke oder Gas- und Dampfkraftwerke (GuD)
- die Abtrennung vor der Verbrennung (pre combustion) in Kohlekraftwerken mit integrierter Vergasung (IGCC)
- die Verbrennung mit Sauerstoff anstatt Luft und anschließender Auskondensierung des Wassers unter Verbleib von CO₂ (Oxyfuel-Verfahren)

Die Abtrennung von CO₂ erfordert zusätzliche Energie. Energieaufwändige Verfahrensschritte sind bei Wäschern insbesondere die Regenerierung des Absorbens, beim Oxyfuel-Verfahren die erforderliche Luftzerlegung und schließlich die Verdichtung/Kondensation und der Transport des abgetrennten CO₂. Je nach Verfahren erfordert die CO₂-Abscheidung kraftwerksseitig einen zusätzlichen Primärenergieverbrauch von 20 bis 44%. Die Kosten der Abscheidung betragen je nach Verfahren zwischen 20 €/t CO₂ für Kombikraftwerke (IGCC) und 40-50 €/t CO₂ für konventionelle Kraftwerke.

Nachfolgend sollen verschiedene Verfahren zur Abtrennung von gasförmigem CO₂ aus Kraftwerksabgasen diskutiert werden, auf eine detaillierte Darstellung der verschiedenen Capture-Strategien (pre-/post combustion, oxyfuel) wird an dieser Stelle jedoch verzichtet. Hier sei auf entsprechende Übersichtsberichte verwiesen^{7,17}.

¹⁴ Forschungsbericht "Leuchtturm COORETEC - Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen", BMWi, 2007.

¹⁵ Technikfolgenabschätzung -Theorie und Praxis 2007, 16, 70-77

¹⁶ siehe u.a. : Bericht des Ausschusses für Bildung, Forschung und Technikfolgenabschätzung des Deutschen Bundestags 16/9896 vom 1.7.2008

¹⁷ COORETEC Dokumentationen, www.cooretec.de

4.1.1 Abtrennung durch Absorptionsverfahren

Die Abtrennung von CO₂ aus Rauchgasen mittels flüssiger Absorptionsmittel stellt das Verfahren mit der größten technische Reife dar. Waschverfahren sind außerdem de facto die einzige Möglichkeit zur Nachrüstung bestehender Kraftwerke ohne Eingriff in den bestehenden Prozess. Durch fehlende Gesamtoptimierung ist die Nachrüstung einem Neubau jedoch immer unterlegen. Es ist zwischen chemischen und physikalischen Wäschen zu unterscheiden. Die thermodynamischen und verfahrenstechnischen Randbedingungen wurden in der Literatur bereits ausgiebig diskutiert¹⁸.

Eine etablierte chemische Wäsche (z.B. bei der Verarbeitung von Erdgas und Erdöl-Begleitgas oder für die Reinigung von Synthesegas) ist die Aminwäsche. Hierbei werden wässrige Lösungen von primären, sekundären oder tertiären, z. T. sterisch gehinderten Aminen sowie Amingemische eingesetzt. Das bekannteste Amin zur CO₂-Abtrennung ist Monoethanolamin (MEA).

Bei der CO₂-Abtrennung mit Aminen wird das Lösungsmittel direkt in den Rauchgasstrom eingesprüht. Nach der Absorption wird das mit CO₂ beladene Amin thermisch bei etwa 100 bis 130°C regeneriert. Zu diesem Zweck wird Niederdruckdampf aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf des Kraftwerks entnommen. Nach der Regeneration im Desorber wird das Lösungsmittel erneut zur Absorption eingesetzt. Da die Amine thermisch regeneriert werden, wird eine große Menge an Energie für den Regenerationsprozess in Form von Dampf aufgewendet, für MEA rund 4 MJ/kg abgetrenntem CO₂. Der hohe Regenerationswärmebedarf ist letztlich die Ursache für die Reduktion des Kraftwerkswirkungsgrades.

Die zentrale Herausforderung für die Aminwäsche ist folglich, Amine oder Aminmischungen sowie prozesstechnologische Absorptions- und Destillationsverfahren zu finden, die einen reduzierten Regenerationswärmebedarf haben. Dazu werden in Forschungsprojekten neue Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische entwickelt und erprobt. Häufig werden tertiäre Amine mit Aktivatoren (zum Beispiel primären Aminen) versetzt. Das ist notwendig, da die Absorptionsreaktion der tertiären Amine im Vergleich zur Reaktion der primären Amine sehr langsam verläuft. Bei der Entwicklung neuer Aminmischungen muss ferner die korrosive Wirkung des Lösungsmittels und seine Stabilität gegenüber Begleitgasen wie SO_x, NO_x und O₂ im Rauchgas untersucht und berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu den drucklosen chemischen Wäschen steigt die Aufnahmefähigkeit physikalischer Absorbentien etwa proportional zum Druck an. Physikalische Wäschen sind für die angestrebten hohen Abtrennraten (>90%) daher nur bei hohen CO₂-Partialdrücken sinnvoll anwendbar, d.h. unter pre-combustion-Bedingungen in einem IGCC-Kraftwerk nach der Vergasungsstufe und dem CO-Shift. Zur physikalischen Absorption werden Lösungsmittel wie Methanol (Rectisol-Verfahren), Polyethylenglykoldimethylether (Selexol-Verfahren), oder N-Methyl-Pyrrolidin (Purisol-Verfahren) eingesetzt. Die größte, derzeit verfügbare, technische Anlage ist ein Rectisol-Absorber (SASOL II) mit 5,4 m Durchmesser und 62 m Höhe, ausreichend für eine Kraftwerkskapazität von 700 MW_{el}.

¹⁸ J. Rolker, W. Arlt: Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption, CIT 2006, 78, 416-424.

4.1.2 Abtrennung mit Adsorptionsverfahren

Aktivkohle kann als Adsorbens für CO₂ eingesetzt werden. Die anschließende Freisetzung des CO₂ und die Reaktivierung des Adsorbens erfolgt dann entweder über ein Druckwechselverfahren (pressure swing) oder Temperaturwechselverfahren (temperature swing). Verschiedene Studien und erste Pilotversuche sind durchgeführt worden. Noch sind diese Verfahren mit einem Energiemalus von rund 20% bzgl. der Kraftwerkleistung verbunden. Außerdem muss das zu adsorbierende Gas unter Umständen gekühlt und getrocknet werden. Das im Verfahren freigesetzte CO₂ hat jedoch eine Reinheit von 99% und ist daher für weitere, auch chemische Prozesse gut geeignet.

4.1.3 Abtrennung durch Ca-basiertes chemical looping

Bei der Abtrennung von CO₂ durch „chemical looping“ fängt ein Absorbens (Metalloxid) unter Carbonatbildung das entstehende CO₂ während der Verbrennung *in-situ* ab. Das Abgas ist CO₂ frei. In einem zweiten Schritt, der Reaktivierung, wird das Metallcarbonat, entweder im gleichen Reaktor oder nach Überführung in einem zweiten Reaktor, unter Abspaltung von CO₂ wieder in das Metalloxid überführt.

Diese Umwandlung erfolgt entweder thermisch unter reduziertem Druck (z.B. CaCO₃) oder unter Verwendung eines Reduktionsmittels, wie z.B. Wasserstoff. Das Abgas dieses zweiten Reaktors besteht aus hochkonzentriertem CO₂, das sich unter Umständen auch ohne weitere Aufreinigung für chemische Umsetzungen eignen würde (siehe auch Kapitel 5).

Eine Reihe von Metalloxiden ist zur Verwendung im „chemical loop“ System vorgeschlagen worden. Besonders attraktiv ist die Verwendung des CaO/CaCO₃-Systems, da der Ausgangsstoff billig verfügbar ist. Eventuell nicht mehr zu reaktivierendes CaCO₃ kann als Baumaterial Verwendung finden. Mit diesem System sind auch bereits begrenzte Erfahrungen im technischen Maßstab gemacht worden. Es wurde jedoch eine relativ schnelle und dauerhafte Deaktivierung der verwendeten natürlichen, billigen Loop-Substanzen, Kalkstein und Dolomit, beobachtet. Die benötigte Ersatzmenge für die deaktivierte Substanz ist beträchtlich⁷.

Der Vorteil dieser Technologie ist die hohe CO₂-Konzentration im Abgas, die eine weitere Verwendung erheblich erleichtert. Die energetischen und finanziellen Kosten der Technologie sind hauptsächlich mit dem Reaktivierungsschritt verbunden. Diese sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur schwer abzuschätzen, da noch kein ausreichend stabiles, optimiertes Absorbens vorliegt.

Im Forschungsstadium befindlich sind weiterführende Konzepte der sog. „chemical-looping combustion“¹⁹, bei der der Brennstoff in einem Fließbettreaktor nicht durch Luft, sondern durch geeignete Sauerstoffträger (meist Metalloxide) oxidiert wird. Letztere werden in einem zweiten Reaktor mit Luft wieder regeneriert. Durch Vermeiden des direkten Kontakts zwischen Brennstoff und Luft bestünden die resultierenden Verbrennungsabgase vornehmlich aus CO₂ und Wasser, letzteres ließe sich durch Auskondensieren einfach abtrennen. Eine Vielzahl von potentiellen Sauerstoffträgern

¹⁹ Lyngfelt, A., Johansson, M. and Mattisson, T., Chemical-looping combustion - status of development, 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Hamburg, 13.-16. Mai 2008

wurde bereits untersucht. Die Anforderungen an die Reaktivität, Konversionsrate von Brennstoff zu CO₂ und Wasser und die Regenerierbarkeit in wiederholten Oxidations-Reduktions-Zyklen sind jedoch sehr hoch.

4.1.4 Abtrennung mit Membranen

Polymerbasierte, metallische oder keramische Membranen werden schon heute zur Abtrennung von CO₂ von CH₄ bei hohem Druck eingesetzt. Im Falle von konventionellem Abgas ist jedoch die relative CO₂-Konzentration gering und damit auch der Konzentrationsgradient als Triebkraft des Verfahrens. Die direkte Abtrennung von CO₂ unter Abgasbedingungen ist den chemischen Absorptionsverfahren unterlegen. Besonders vielversprechend ist die Kombination einer Membran mit einem Absorptionssystem, wodurch das System recht kompakt wird und Probleme vermieden werden, die sich bei einem direkten Kontakt von Abgas und dem Absorbens ergeben. Des Weiteren wird der Einsatz von transport-unterstützenden Membranen (facilitated transport membranes) diskutiert, in der eine Transportsubstanz im Inneren der Membran den Transport des CO₂ übernimmt. Versuche mit diesen Membranen sind bisher nicht über das Laborstadium hinausgekommen.

4.1.5 Abtrennung im Oxyfuel-Verfahren

Im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung mit Luft wird im Oxyfuel-Verfahren der Brennstoff mit reinem Sauerstoff (also ohne Stickstoff) verbrannt. Es kann sowohl für Gasturbinenkraftwerke, als auch kohlegefeuerte Dampfkraftwerke zum Einsatz kommen. Das Oxyfuel-Verfahren bietet eine potentielle Effizienzerhöhung der Kraftwerksleistung durch höhere Verbrennungstemperaturen und einen geringeren anlagentechnischen Umfang im Vergleich zu anderen Abscheidetechnologien.

Stand der Technik für die Bereitstellung des Sauerstoffs ist die energieintensive kryogene Luftzerlegung, die Forschung konzentriert sich jedoch auf den Einsatz von Sauerstoff-Transport-Membranen (OTM). Im Idealfall der stöchiometrischen Verbrennung eines reinen Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff entstehen als Verbrennungsprodukte nur CO₂ und Wasser. Nach Auskondensieren des Wassers bliebe reines CO₂ zurück. Nur bei der Verwendung von Erdgas liegt dieser Fall auch nur annähernd vor, bei Kohle treten zahlreiche Verunreinigungen auf, die eine weitere Reinigung erforderlich machen.

4.2 Transport von CO₂

Der Transport von CO₂ nach der Abtrennung kann unter hohem Druck in flüssiger Form oder oberhalb 73,7 bar (bei der kritischen Temperatur von 31°C) im überkritischen Zustand erfolgen. Trockeneis spielt als Transportform aufgrund des hohen Energieaufwands bei dessen Herstellung keine Rolle. Folgende Transportoptionen werden diskutiert (Zusammenfassung siehe Tabelle 3:

- der Transport über Pipelines; Betriebskosten 1-3 €/t_{250km}; hinzu kommen erhebliche Investitionskosten. Für die EOR-Weyburn-Pipeline (330 km Entfernung, 300-350 mm Durchmesser, 1,8 Mt a⁻¹ Durchsatz, 152 bar Druck) wurden insgesamt 110 Mio. US\$ (bzw. 330000 US\$ pro km) aufgewendet.

- Transport per Schiff in Druck-, Tieftemperatur- oder Hybridtanks; Kosten 1 €/t_{250km}
- Transport per LKW oder Bahn in gekühlten Drucktanks; Kosten >25€/t_{250 km}. Diese Option ist aus Kosten-, Kapazitäts- und Umweltschutzgründen nur als Übergangslösung denkbar.

Generell ist zu bemerken, dass der Transport von CO₂ einen zusätzlichen Energieaufwand bedingt. Dieser wird für einen Pipelinetransport über 100 km auf 106 kWh/t CO₂ geschätzt. Dies beinhaltet als größte Komponente 93 kWh/t CO₂ für die Verflüssigung. Onshore sind Pipelines dennoch die einzig sinnvolle Alternative, offshore sind die Kosten noch wesentlich höher. Hier sind Schiffe schneller und flexibler einsetzbar, erfordern jedoch Zwischenspeicher. Die onshore-Durchleitung von CO₂ in Pipelines bis zur endgültigen Lagerstätte wirft aber auch Fragen zur gesellschaftlichen Akzeptanz auf.

Tabelle 3: Transportoptionen und deren Kosten

| Transportmethode | Kosten | Anmerkungen |
|--------------------|-----------------------------|--|
| Pipeline, onshore | 1-3 € / t _{250 km} | Hohe Investitionskosten, abhängig von Durchmesser und geographischen Gesichtspunkten |
| Pipeline, offshore | 2-4 € / t _{250 km} | Hohe Investitionskosten, abhängig von Durchmesser und geographischen Gesichtspunkten |
| Schiff | 1 € / t _{250 km} | Schiffe (34-82 M\$ für 10-50 kt Kapazität) und Infrastruktur nötig |
| Bahn, LKW | >25 € / t _{250 km} | |

4.3 Speicherung von CO₂

Zur Speicherung des abgetrennten CO₂ werden gasundurchlässige Lagerstätten wie Salzbergwerke, Erdöl- und Erdgaslagerstätten, aber auch saline Aquifere diskutiert und in Pilotprojekten bereits evaluiert.

Eine Speicherung von CO₂ an sich ist mit keiner zusätzlichen Wertschöpfung verbunden, sondern verursacht in aller Regel erhebliche Kosten. In Einzelfällen kann aber die CO₂-Speicherung zu einer zusätzlichen Wertschöpfung beitragen. Diese werden im folgenden diskutiert, da sie die Mehrzahl der sich im Betrieb befindlichen Anlagen stellen. Bei diesen Verfahren ist die Speicherung von CO₂ ein willkommener Nebeneffekt, aber nicht das eigentliche Verfahrensziel, z. B. die verbesserte Gewinnung von Erdgas. Bei einer konsequenten Umsetzung einer umfassenden Speicherstrategie werden diese Verfahren allerdings nur einen unbedeutenden Anteil ausmachen, zudem sind sie nicht repräsentativ bzgl. ihrer Kostenstruktur.

So trennt Statoil seit 1996 jährlich ungefähr eine Millionen Tonnen CO₂ bei der Aufbereitung von Erdgas im Sleipner-Feld in der norwegischen Nordsee ab und verpresst es

in eine Salzwasser-führende Schicht oberhalb der Gaslagerstätte. Anreiz für diese Vorgehensweise war die Steuer, anfänglich etwa 50 Euro pro Tonne Kohlendioxid, welche die norwegische Regierung auf den Ausstoß von offshore-Kohlendioxid erhebt.

Wirtschaftlich interessant ist, unter bestimmten Randbedingungen, die Injektion von CO₂ zur Ausbeutesteigerung von Öl- und Erdgasfeldern (enhanced oil/gas recovery, EOR/ EGR), angewandt z.B. im Weyburn EOR Projekt in Kanada. Für nicht wirtschaftlich abbaubare Kohleflöze kommt die Enhanced Coal Bed Methane-Produktion (ECBM) zum Einsatz, bei der Methan (Grubengas) aus Kohleflözen durch injiziertes CO₂ verdrängt wird (z.B. Fenn Big Valley in Kanada, Qinshui Basin in China).

Tiefe, saline Aquifere stellen von allen geologischen Speichern die Option mit der größten Speicherkapazität dar. Zwar wird verpresstes CO₂ hier druckbedingt im überkritischen Zustand vorliegen und somit in vergleichbarer Dichte zum Salzwasser, welches es verdrängt, dennoch wird die Sicherheit dieser Speicheroption kontrovers diskutiert, insbesondere bezüglich möglicher Wechselwirkungen in der Lagerstätte, dem Verhalten von Deckschichten, Reaktionen mit Grundwasser und Nebengestein und Störungen des Deckgebirges. In diesem Zusammenhang spielt auch die Reinheit des aus Kraftwerksprozessen abgetrennten CO₂ eine wichtige Rolle. Ferner liegen keine Langzeiterfahrungen über die Integrität von Bohrlochverschlüssen vor und für die verschiedenen geologischen Speicheroptionen bestehen häufig konkurrierende Nutzungskonzepte (z.B. andere Deponiezwecke, Gewinnung geothermaler Energie).

Stark umstritten (und in Europa überwiegend abgelehnt) ist das Einleiten von CO₂ in flüssiger Form in die Tiefsee oder in die Sedimentschicht des Meeresbodens. In Vertiefungen im Ozeanboden (>3000 m) bilden sich dann Seen aus CO₂ bzw. CO₂-Hydrat, experimentell wurde dies mit kleinen Mengen belegt. Anhand von Modellsimulationen wird versucht, den Verbleib von CO₂ bei Sequestrierung im Meer zu simulieren, jedoch mit stark unterschiedlichen Ergebnissen. Der Einfluss der Einbringung großer Mengen an CO₂ in das Meer auf das maritime Ökosystem ist weitgehend unklar.

Interessant sind Konzepte des IFM-GEOMAR²⁰, die eine Nutzung von Methanhydraten aus der Tiefsee mit der Deponierung von CO₂ koppeln. Hierzu wird flüssiges CO₂ in die Hydrat-Lagerstätten injiziert, um die Methanhydrate zu zersetzen und den Porenraum mit CO₂-Hydraten zu verfüllen. Die dabei deponierte CO₂-Menge ist je nach Porosität des Ausgangsgesteins ca. 2- bis 5-mal größer als die beim Abbau gewonnene Methanmenge. Die Abbaukonzepte sind auf tiefe Gashydrat-Lagerstätten begrenzt, die durch eine mindestens 50 m mächtige Deckschicht aus Meeresbodenoberfläche versiegelt sind, um das unkontrollierte Entweichen von Methangas beim Abbau zu verhindern.

5 Stoffliche CO₂-Nutzung

Im Gegensatz zu den Speicheroptionen basiert die stoffliche Nutzung von CO₂ auf dessen Verwendung als Kohlenstoffquelle für chemische oder biochemische Umsetzungen, bzw. dessen direkte Verwendung als Industriegas. Als Speicherstrategie sind chemische Umsetzungen nur dann relevant, wenn netto über den Lebenszyklus des

²⁰ Siehe auch [Projektbeschreibung](#) von "SUGAR-A: Submarine Gashydrat-Lagerstätten als Deponie für die CO₂-Sequestrierung - Prospektion und Exploration"

„Speicherprodukts“ CO₂ eingespart wird. Dies wird für Produkte auf der Basis von CO₂ generell nicht der Fall sein, da CO₂ energetisches Endprodukt aus Verbrennungsprozessen ist, mit einer freien Standardbildungsenthalpie von -393 kJ/mol. Die Aktivierung (Reduktion) von CO₂ als Umkehrung der Verbrennung ist energetisch entsprechend aufwändig. Im Extremfall ist ein Energieeinsatz erforderlich, der höher liegt als die aus der Verbrennung gewonnene Energie. Bei allen Konzepten muss entsprechend geprüft werden, wie sich der Energieumsatz von direkt aus Energieträgern (z.B. Erdöl) hergestellten Produkten zum Umweg über CO₂ und seine Reduktion und im Vergleich zur Speicherung verhält. Die Nutzung von CO₂ als C1-Baustein erfordert Innovationsketten, die auch vor- und nachgelagerte Schritte umfassen. Dies beinhaltet z.B. die intelligente Synthese hochenergetischer Reaktionspartner für CO₂.

Die stoffliche Nutzung von CO₂ wird vor diesem Hintergrund in der Regel andere Ziele verfolgen, die jedoch als Teilaspekt einer Gesamtstrategie zum CO₂-Management unter Verwertung von CO₂ als Rohstoff bzw. Kohlenstoffquelle durchaus attraktiv sind:

- der Zugang zu Produkten mit hoher Wertschöpfung, wie z.B. Polymere und Spezialchemikalien. Im Gegensatz zu den reinen Speicheroptionen können hier wirtschaftlich selbst tragfähige Konzepte zur CO₂-Nutzung entwickelt werden.
- das Erschließen von Prozessalternativen, die im Vergleich zu bestehenden Prozessen eine CO₂-Minderung erzielen. Hierzu zählen neben chemischen Syntheserouten mit CO₂ als C1-Baustein auch energieeffizientere technische Prozesse, in denen CO₂ physikalisch-chemisch genutzt wird, z.B. als alternatives Lösungsmittel im überkritischen Zustand in Trennprozessen.

CO₂ als Rohstoff ist in großen Mengen verfügbar und bietet im Vergleich zu anderen Reaktionspartnern Vorteile bezüglich Toxizität und Ökotoxizität. Die Wege der stofflichen Nutzung werden jedoch hinsichtlich des Mengenpotentials im Vergleich zur gesamten CO₂-Emission immer eine untergeordnete Rolle spielen.

5.1 CO₂ als C1-Kohlenstoffquelle für chemische Synthesen

Nachfolgend wird die Aktivierung und stoffliche Nutzung von CO₂ als C1-Kohlenstoffquelle für Kraft- und Chemierohstoffe umfassend diskutiert. Das Mengenpotential für die stoffliche CO₂-Nutzung in chemischen Synthesen ist begrenzt. Für Produkte der chemischen Industrie, wie Polymere und andere Chemiebasisprodukte, wird das weltweite Substitutionspotential auf 178 Mt CO₂ pro Jahr geschätzt²¹, gemessen an der weltweiten anthropogenen CO₂-Emission von rund 28 Gt a⁻¹ sind das knapp über 0,6%. Für die Umsetzung zu Kraftstoffen besteht ein mindestens zehnfach höheres Mengenpotential, allerdings werden Kraftstoffe im Zuge ihrer Nutzung praktisch sofort wieder in den atmosphärischen CO₂-Kreislauf zurückgeführt, d.h. es würde keine Reduktion der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre stattfinden, sondern nur ein Beitrag zur Stabilisierung auf bestehendem Niveau geleistet werden. Selbst unter idealen Bedingungen könnte somit nur ein Äquivalent von wenigen Prozent der weltweit anfallenden CO₂-Emissionen in chemischen Produkten verwertet werden. Das

²¹ ACS, Facts & Figures for the Chemical Industry. C&EN, June 26, 2000, 48-89

maximale Substitutionspotential im Chemiebereich weltweit wird insgesamt auf 2,05 Gt a⁻¹ geschätzt.

Diese Sichtweise gilt allerdings aus heutiger Perspektive und berücksichtigt nicht potentielle Innovationsleistungen auf dem Gebiet der Synthesen mit CO₂ als Reaktionspartner und die möglichen Potentiale für neue hochtonnagige Produkte, die heute noch fern erscheinen.

Aufgrund der o.g. thermodynamischen Randbedingungen ist im Sinne der CO₂-Bilanz eine CO₂-Aktivierung nur im Zusammenhang mit regenerativer Energieerzeugung oder photokatalytischen Wegen, ähnlich dem biologischen Vorbild der Photosynthese sinnvoll.

Generell können die vielfältigen Möglichkeiten der chemischen Synthese mit CO₂ einen Beitrag zum CO₂-Management leisten und dabei CO₂ sinnvoll zur Wertschöpfung nutzen.

Im Fall der Kraftstoffe ist eine aus energetischer Sicht sinnvolle technische Realisierung mit einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft verknüpft, bei der die Wasserstoffherzeugung auf regenerativen Prozessen beruhen muss.

5.1.1 Nutzbare CO₂-Quellen

Als Quelle für die stoffliche CO₂-Nutzung ist in erster Linie das in reiner Form anfallende CO₂ aus chemischen Syntheseprozessen geeignet. In ziemlich reiner und konzentrierter Form fällt CO₂ vor allem bei der Ammoniaksynthese an, hier stehen weltweit mindestens 120 Mt CO₂ a⁻¹ zur Verfügung²², sowie bei der Ethenoxidsynthese (schätzungsweise Produktion von 5,1 Mt a⁻¹²³). Des Weiteren entsteht reines CO₂ als Nebenprodukt der Synthesegaserzeugung, in Raffinerien oder bei der Erdgasreinigung. Als Quelle geeignet sind auch Fermentationsprozesse, wie die Bioethanolproduktion.

94 Mt des produzierten CO₂ gehen wieder in die Harnstoffsynthese²⁴, ca. 20 Mt werden der "physikalischen" Verwendung als technisches Gas, Trockeneis, in der Getränkeindustrie etc. zugeführt. Es verbleibt somit allein aus der Ammoniaksynthese und der Ethenoxidsynthese ein Überschuss von mindestens 10 Mio. t a⁻¹ an reinem CO₂ für die stoffliche Nutzung in chemischen Umsetzungen.

Die Reinheit von CO₂ ist eine wichtige Voraussetzung für dessen Einsatz als Rohstoff in katalytischen Umsetzungen. Das aus dem Rauchgas von Kraftwerken abgetrennte CO₂ enthält eine Vielzahl von potentiellen Katalysatorgiften, die für den unmittelbaren Einsatz limitierend sind und eine aufwendige Reinigung erforderlich machen. Dies gilt jedoch nicht für die Abtrennung von CO₂ nach dem Vergasungsschritt und CO-Shift in IGCC-Kraftwerken. Der höhere CO₂-Anteil in Abgasen der Zement- und Stahlproduktion lässt diese Quellen gegenüber Kraftwerken als vorteilhaft erscheinen, aber auch hier sind Reinigungsschritte erforderlich (vgl. 3.1-3.4).

²² Basis: Welt-Ammoniakproduktion 2006: 124 Mt (Quelle: United States Geological Survey Mineral Resources Program) und Annahme: 970 kg CO₂ /t Ammoniak (auf Basis Kohle fällt mehr CO₂ an)

²³ unter Annahme von 0,26 t CO₂ pro t EO und 19,8 Mio. t Produktion in 2007; Chem. Week, March 24/31, 2008

²⁴ Basis: bezogen auf Harnstoffproduktion 2002: 120 Mt a⁻¹; Annahme: heute 132 Mt a⁻¹ Harnstoff:

5.1.2 Kraftstoffe aus CO₂

CO₂ kann als eine potentielle Kohlenstoffquelle für die Umsetzung mit (insbesondere regenerativ gewonnenem) Wasserstoff zu flüssigen Kraftstoffen, Gas-to-Liquid (GTL) Produkten und Methanol dienen. Das mengenmäßig höchste Potential bietet die Erzeugung von Synthesegas, d.h. Mischungen von CO und H₂.

Synthesegas kann über die Fischer-Tropsch (FT) Synthese zur Herstellung von Kraftstoffen (Diesel, Benzin) genutzt werden. Auch Methanol besitzt als Synthesegasfolgeprodukt Potential im Kraftstoffbereich, u.a. in Form der Derivate MTBE, Dimethylcarbonat und Dimethylether.

Relevant sind außerdem die direkte Herstellung von Dimethylether (DME) aus CO₂ und H₂, bzw. die Herstellung von Dimethylcarbonat (DMC) auf der Basis von Methanol und CO₂ mit hohen Ausbeuten (Begrenzung des Umsatzes durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts). Methanol (mit einer Research-Oktananzahl von 100) bzw. DMC (Research-Oktananzahl ca. 110) stellen Alternativen zu den derzeit gebräuchlichen Ottokraftstoffen dar, DME (Cetanzahl von 55 bis 60) ist als Ersatz für Dieselmotorkraftstoff einsetzbar.

Für die Synthesegaserzeugung bieten sich die trockene Reformierung von Methan mit CO₂ an (katalytisches Hochtemperaturverfahren): $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. Das Konzept stellt eine Möglichkeit zur Ausbeutung entlegener Erdgasfelder (stranded gas) dar, unter Herstellung von Methanol oder GTL-Produkten, prinzipiell könnte aber auch Biogas eingesetzt werden.

Alternativ kann die Reduktion von CO₂ mit Wasserstoff (Umkehr der Wassergas-Shift-Reaktion) bzw. der Zusatz von CO₂ zu wasserstoffreichen Synthesegasen (zur Herstellung von Methanol unter Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffquelle) verfolgt werden. Wie schon oben ausgeführt, sind diese Umsetzungen nur sinnvoll, wenn Wasserstoff kostengünstig aus alternativen, möglichst erneuerbaren Quellen zur Verfügung steht.

Inhärent in der Herstellung von Kraftstoffen ist ein beträchtlicher zusätzlicher Energieaufwand (z. B. für die Raffinierung) und die dazugehörigen CO₂-Emissionen. Die synthetischen FT-Kraftstoffe haben ebenfalls eine ungünstige CO₂-Bilanz. Eine Kraftstoffproduktion mit dem Fischer-Tropsch Verfahren ist nur unter den oben erwähnten Einschränkungen sinnvoll.

Technische Herausforderungen bei der CO₂-Umsetzung zu Kraftstoffen liegen insbesondere im Bereich der Katalyse und der Reaktionstechnik. So sind energetisch effiziente Verfahren zur CO₂-Gewinnung aus Abgasen zu entwickeln, wobei ein hoher Reinheitsgrad bezüglich potentieller Katalysatorgifte zu fordern ist. Gleiches gilt für die Herstellung von DMC aus Methanol und CO₂. Hier bestehen die wesentlichen Aufgaben darin, aktivere Katalysatoren sowie Möglichkeiten zur Abtrennung von Produktwasser aus dem Reaktionsgemisch (z.B. über Membranen, zur Verschiebung des Gleichgewichts) zu entwickeln.

5.1.3 Chemierohstoffe aus CO₂ – heutiger Stand

Stofflich, d.h. als chemischer Rohstoff, wird CO₂ in großem Maßstab bereits in folgenden Bereichen eingesetzt (Mengenangaben beziehen sich auf CO₂)²⁵:

Synthese von Harnstoff durch Umsetzung mit Ammoniak: ca. 80 Mt a⁻¹ ²⁶

Synthese von Methanol aus wasserstoffreichem Syngas: ca. 2 Mt a⁻¹

Neben der Nutzung als Düngemittel wird Harnstoff für Kondensationsharze mit Formaldehyd verwendet, teilweise über die Zwischenstufe des Melamins, das seinerseits eine umfangreiche Folgechemie aufweist. Methanol wird als Kraftstoffkomponente sowie chemisch hauptsächlich für die Herstellung von Formaldehyd und Essigsäure eingesetzt.

Daneben gibt es noch weitere chemische Synthesen, allerdings mit deutlich geringeren Einsatzmengen:

Synthese von cyclischen Carbonaten (Umsetzung mit Epoxiden): ca. 0,040 Mt a⁻¹

Synthese von Salicylsäure (Umsetzung mit Natriumphenolat): ca. 0,025 Mt a⁻¹

Bei der Betrachtung chemischer Prozesse sollte allerdings auch die Gesamt-CO₂-Bilanz berücksichtigt werden. So wird z.B. in der Harnstoff-Synthese ein CO₂-Äquivalent umgesetzt. Um Wasserstoff zur Produktion des benötigten NH₃ herzustellen, werden jedoch 1,5 Äquivalente CO₂ produziert. Die Gesamtbilanz ist immer noch ein Nettoeintrag von CO₂ in die Atmosphäre. Harnstoff kommt daher als CO₂-Senke nur dann in Betracht, wenn der verwendete Ammoniak mit Wasserstoff aus regenerativen Quellen hergestellt wurde.

5.1.4 Chemierohstoffe aus CO₂ – Entwicklungspotential

Synthesestrategien mit CO₂ als Baustein beruhen im wesentlichen auf der Knüpfung von C-O Bindungen. Die Bildung neuer C-C-Bindungen ist ungleich schwieriger und nur wenige realisierte Beispiele sind bekannt²⁷. Technisch limitierend ist weiterhin das erforderliche Trocknungsagens zur Entfernung des bei den meisten Umsetzungen mit CO₂ entstehenden Wassers. In Synthesestrategien direkt konkurrierend zu CO₂ als Ausgangsstoff sind Kohlenmonoxid und Phosgen.

Interessante Zielprodukte der Verwendung von CO₂ als Rohstoff unter Beibehalt der C=O oder COO-Funktionalität sind u. a. Carbonsäuren, Ester, Lactone, Polyester, Polylactone, Polycarbonate, cyclische Carbonate, Harnstoffderivate und Ketale. Umsetzungen mit Epoxiden erzielen Polyether-Polycarbonate, über Aziridine eröffnet sich der Zugang zu Polyurethanen.

Atomeffiziente Synthesen („Dream Reactions“) unter Beteiligung von CO₂ wären z.B. die direkte Hydrogenierung mit Wasserstoff zu höheren Alkoholen oder zu Oxalsäure, die Copolymerisation mit Olefinen, die Hydrocarboxylierung von Alkenen, Ketonen

²⁵ Alle Zahlenangaben: Winnacker-Küchler, Chemische Technik, Bd. 4, Eds R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, Wiley-VCH, 2005

²⁶ Quelle: C. Song, Catalysis Today, 2006, 115, 2-32

²⁷ z.B.: C.-W. Cho, M. J. Krische, Hydrogen-mediated carbon-carbon bond formation catalyzed by rhodium. In: Handbook of Homogeneous Hydrogenation 2007, 2, 713-741.

und Iminen, die Umsetzung zu Isocyanaten und Carbaminen oder die Carboxylierung von C-H-Bindungen.

Zahlreiche Publikationen widmen sich den bereits verfolgten oder zukünftig möglichen Synthesewegen unter Einsatz von CO₂ als Reaktionspartner^{28,29,30,31}.

Das derzeit noch durch oxidative Carbonylierung von Methanol hergestellte Dimethylcarbonat findet bereits heute direkt oder indirekt über Diphenylcarbonat Verwendung als Phosgenerersatz bei der Herstellung von Polycarbonaten. Eine effiziente Synthese direkt aus CO₂ und Methanol ist noch nicht bekannt. Der Ersatz des hochtoxischen Phosgens durch Folgeprodukte der Kohlensäure wie Dimethylcarbonat oder Harnstoff wäre auch für die Synthese von Isocyanaten von Interesse.

Die dem CO₂ chemisch am nächsten stehende Industriechemikalie ist Ameisensäure. Die Hydrierung von CO₂ ist beispielsweise durch homogene Ruthenium- oder Rhodiumkomplexe unter basischen Bedingungen möglich^{32,33}. Sie führt zu Formiaten, aus denen die Ameisensäure erst durch thermische Spaltung freigesetzt werden muss. Dies ist bisher technisch noch nicht gelöst. Der Weltmarkt für Ameisensäure liegt in der Größenordnung von 0,6 Mt a⁻¹. Ebenfalls durch Hydrierung von CO₂ sind Methyl- und Dimethylformamid zugänglich, wobei hier das Problem der Aufarbeitung leichter lösbar ist.

Wie bereits unter 5.1.2 beschrieben, kann CO₂ für Synthesegas eingesetzt werden, welches dann über die Fischer-Tropsch Synthese zur Herstellung von Chemierohstoffen (Olefine, Paraffine, Oxygenate) genutzt werden kann. Über die zeolithkatalysierte Dehydratisierung können Chemierohstoffe wie Ethylen oder Propylen (MTO-Verfahren) hergestellt werden.

5.1.5 Elektro- und photochemische CO₂-Aktivierung

Derzeit werden zur Nutzung von CO₂ für chemische Umsetzungen hochenergetische Reaktionspartner (z.B. Epoxide, Wasserstoff, Acetylen, Diene) eingesetzt. Eine wesentliche Hürde für die wirtschaftlich attraktive Konversion von CO₂ in chemischen Reaktionen ist der Mangel an verfügbaren Katalysatoren, die in der Lage sind, eine Energiequelle (Sonnenlicht, Elektrizität aus Solarenergie) mit einem billigen Reduktionsmittel (z.B. Wasserstoff aus Wasser oder Methan) zu koppeln um schnell und selektiv die C-O-Bindungen in Kohlendioxid zu brechen und C-H Bindungen im Zielprodukt zu knüpfen.

Die elektrochemische Reduktion von CO₂ wird seit langem untersucht. In der Reduktion zu C1-Molekülen wurden bislang im Labormaßstab Edelmetallkathoden verwendet, an die hohe Überspannungen angelegt wurden, um ausreichende Elektronenübertra-

²⁸ D. Walther, Chemie mit CO₂, Nachr. Chem. 2007, 55, 1188-1193.

²⁹ z.B.: T. Sakakura et al., Chem. Rev. 2007, 107, 2365-2387.

³⁰ D. Ballivet-Tkatchenko et al., Appl. Cat. A : General 2003, 255, 93.

³¹ P. G. Jessop, B. J. Flowers, R. Gautreau-Service, β -Hydroxycarboxylic acids from simple ketones by carboxylation and asymmetric hydrogenation; Abstracts of Papers, 236th ACS National Meeting, Philadelphia, August 17-21, 2008, ORGN-036.

³² W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, J. Organomet. Chem. 1994, 475, 257-266.

³³ F. Hutschka, A. Dedieu, W. Leitner, Angew. Chem. 1995, 107, 1905-1908.

gungsraten zu erzielen^{34,35}. Die Dimerisierung von CO₂ zu Oxalsäure wurde mit Zinkanode und Edelstahlkathode in aprotischen Lösungsmitteln demonstriert³⁶.

Als molekulare Katalysatoren zur photochemischen Reduktion von CO₂ kamen verschiedene Metallkomplexe zum Einsatz, deren Metallzentrum einerseits zur Lichtabsorption, andererseits als katalytisches Zentrum dient³⁷. Mit einem Rhenium(I)-Komplex wurden für die Bildung von Kohlenmonoxid hohe Quantenausbeuten erzielt, allerdings auf Kosten eines benötigten Elektronendonors.

Zahlreiche Forscher haben die heterogene Photoreduktion von CO₂ an oxidischen Halbleitermaterialien untersucht (z.B. TiO₂³⁸ oder K₂Ti₆O₁₃ mit Cu/ZnO³⁹), an deren Oberfläche eine Lichtabsorption zur Bildung von Elektronen-Lochpaaren führt, gefolgt von Ladungstrennungs- und Oberflächenredoxprozessen. Die Anregung ist jedoch auf den ultravioletten Spektralbereich limitiert und Geschwindigkeit und Ausbeute der Konversion sind meist sehr gering.

Eine systematische Untersuchung der Wechselwirkung von Zinkoxid mit verschiedenen kleinen Molekülen zeigte überraschenderweise, dass Zinkoxid schon bei relativ niedrigen Temperaturen CO₂ aktivieren kann⁴⁰. Eine Gruppe um M. Antonietti, MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, berichtete über die Aktivierung von CO₂ an graphitischem Kohlenstoffnitrid⁴¹. Es gelang die Reduktion von CO₂ zu CO unter gleichzeitiger Oxidation von Benzol zu Phenol.

Insgesamt sind heutige Elektro- oder Photokatalysatoren mit Aktivität zur Konversion von CO₂ zu einfachen höherenergetischen Produkten wie Kohlenmonoxid oder Ameisensäure ineffizient oder benötigen ein zusätzliches „Opfermolekül“ als Elektronendonator. Eingesetzt werden organische Moleküle (z.B. Alkohole oder Amine) und anorganische Spezies wie Sulfid. Um CO₂ in größeren Mengen zu Kraftstoffen wie Methanol umzusetzen, muss der verwendete Elektronendonator billig und in großen Mengen verfügbar sein und umweltverträgliche Oxidationsprodukte bilden. In der natürlichen Photosynthese dient Wasser als ein solcher Elektronendonator, es resultiert Sauerstoff als Oxidationsprodukt. Das US Department of Energy hat in einem kürzlich erschienenen Bericht zu grundlegenden Forschungsherausforderungen die Fähigkeit, Wasser technisch in einem Multielektronenschritt mit geeigneten Katalysatoren zu oxidieren, als Achillesferse aller Bemühungen um eine photo- bzw. elektrokatalytische CO₂-Umsetzung bezeichnet⁴².

³⁴ D. DuBois, Encyclopedia of Electrochemistry 2006, 7a, 202-225.

³⁵ M. Gattrel, N. Gupta, A. Co, Journal of Electroanalytical Chemistry 2006, 594, 1-19.

³⁶ J. Fischer, T. Lehmann, E. Heitz, Journal of Applied Electrochemistry 1981, 11, 743-750.

³⁷ H. Arakawa et al., Chemical Reviews 2001, 101 (4), 953-996.

³⁸ P. Pathak et al., Chemical Communications 2004, 10, 1234-1235

³⁹ G. Guan et al., Applied Catalysis A, General 2003, 249 (1), 11-18.

⁴⁰ Y. Wang et al., Angew. Chem. 2007, 119, 5722-5725.

⁴¹ F. Goettmann et al., Angew. Chem. 2007, 119, 2773-2776.

⁴² Report from the U.S. Department of Energy, "Basic Research Needs: Catalysis for Energy", 2007

5.2 CO₂ als Rohstoff für biotechnologische Synthesen

5.2.1 Mikroalgen

Ausgewählte Mikroalgen sind wegen ihrer schnellen Produktion von Biomasse als potentielle CO₂-Senke im Gespräch. Diese Mikroalgen betreiben Photosynthese mit einem gegenüber höheren Pflanzen besonders hohen Wirkungsgrad, da diese bei Letzteren nur an den grünen Blattzellen stattfindet. Daraus resultiert ein fünffach höherer Biomasseertrag der Mikroalgen gegenüber höheren Landpflanzen. Diese Biomasse kann zur Produktion von Biogas, Biodiesel, Bioethanol oder Biowasserstoff eingesetzt werden. Die biotechnologische Produktion von Substanzen für Anwendungen wie Lebens- und Futtermittelzusatzstoffe oder Pharmazeutika in kleinen Mengen wird heute schon durchgeführt. Für die Algenkultivierung können CO₂-Abgase aus Kraft-, Zement- oder Kalkwerken genutzt werden. Die für die chemische Synthese in der Regel geforderte hohe Reinheit des Rohstoffs CO₂ ist hier nicht notwendig. Momentan wird verstärkt nach Produkten wie Ausgangsstoffen für chemische Synthesen gesucht. Die wirtschaftliche Nutzung als Quelle für Kraftstoffe wird in den nächsten Jahren erwartet.

Während in der Regel von einem erheblichen Potential zur Bindung von CO₂ durch Mikroalgen ausgegangen wird, sind die bisherigen technischen Prozesse noch nicht ausgereift. Es dominieren zur Zeit offene Systeme (sog. Raceway Ponds), d.h. künstliche Teiche von 10-20 cm Tiefe. In technischem Maßstab werden geschlossene Photobioreaktoren in Form von kilometerlangen Röhren oder großflächigen Platten eingesetzt. Der Flächenbedarf solcher Anlagen ist zur Zeit noch enorm und die Produktionskapazitäten von wenigen bis ca. 100 Tonnen jährlich noch weit unterhalb des CO₂-Ausstoßes eines durchschnittlichen Kraftwerks. Im Rahmen des Greenfuel-Projekts in Arizona wird eine Produktion von 100 g Biomasse pro m² und Tag erreicht, für Deutschland sind eher 80 g Biomasse zu veranschlagen.

Technisch sind durch verbessertes Reaktordesign, intelligenten Lichteintrag (z.B. durch mikrostrukturierte Flächenlichtleiter) und andere Maßnahmen noch deutlich höhere Ertragssteigerungen möglich (allerdings nicht über den Faktor 5 z.B. gegenüber Zuckerrüben etc. hinaus, siehe oben). Bei der Kultivierung in geschlossenen Reaktoren ist insbesondere ein geschlossener Wasserkreislauf möglich. Algenreaktoren können so auch in ariden Gebieten aufgestellt werden und stellen somit keine Konkurrenz zum jetzigen Landbau insbesondere zur Lebensmittelerzeugung dar. Die wie für alle Pflanzen notwendige Düngung ist gegenüber dem offenen Landbau durch das geschlossene System wesentlich effektiver, da keine Abflüsse ins Grundwasser auftreten. Nach der Verarbeitung zu Biogas oder Biodiesel ist zudem eine Rückführung z.B. des Stickstoffs möglich. Generell ist ein recht umfangreicher Eintrag an Nährsalzen erforderlich und der Ertrag ist abhängig vom eingestrahlt Licht, unterliegt also für Sonnenlicht erheblichen tageszeitlichen, saisonalen und wetterbedingten Schwankungen. Über die Energie- bzw. Gesamt-CO₂-Bilanz für die Produktion von Mikroalgen in Photobioreaktoren gibt es bisher keine quantitativen Aussagen, insbesondere für den großtechnischen Maßstab.

Es gibt noch erheblichen Forschungsbedarf, sowohl was die Mikroalgen selbst betrifft, als auch auf der verfahrenstechnischen Seite beim Handling der enormen Slurry-Mengen, welche in Großanlagen anfallen. Von den ca. 8 Mio. Mikroalgenspezies, die

zum großen Teil nicht näher untersucht sind, werden derzeit nur eine Handvoll eingesetzt, die unterschiedliche Gehalte an Proteinen, Kohlehydraten und Lipiden enthalten. Verfahrenstechnische Herausforderungen bestehen u.a. im Scale-up, in der Verhinderung von Fouling, in der optimalen Wasser- und Nährstoffversorgung, und in der Abtrennung und dem Aufschluss der Algenbiomasse. Das größte Problem ist die Entwicklung kostengünstiger Photoreaktoren mit flächenbezogenen Kosten von weniger als 20 €/m². Zur Zeit wird von E.on eine Pilotanlage in Hamburg installiert, um die Machbarkeit zu demonstrieren und die offenen Fragen zu studieren⁴³. Generell ist die Motivation für die Produktion von Mikroalgen die Produktion von Wertstoffen, nicht die Minderung von CO₂. Algenbasierte Bioraffinerien, in denen die gekoppelte Produktion von Feinchemikalien und Biokraftstoffen bzw. Biogas erfolgt, bieten sich an. Die Kultivierung von Mikroalgen ist somit als stoffliche Verwertungsstrategie und nicht als Speicherstrategie für CO₂ zu bewerten.

5.2.2 Anaplerotische Carboxylierung

Unter anaplerotischen Reaktionen versteht man sog. Auffüllreaktionen im Metabolismus. Hierzu zählen dem Citratzyklus zuliefernde Stoffwechselwege, die zusätzlich Intermediate des Citratzyklus bereitstellen. Die anaplerotische Carboxylierung füllt den Citrat-Cyclus mit C4-Einheiten auf und könnte für die biotechnologische Produktion verschiedener C4-Intermediate für die chemische Industrie eingesetzt werden. So existieren zahlreiche Patente für verschiedene Bakterienstämme zur optimierten Succinat- oder Aminosäuresynthese unter Nutzung der anaplerotischen Carboxylierung. Insgesamt ist ein komplexes Netzwerk von Enzymaktivitäten an der Carboxylierung und Decarboxylierung zwischen Pyruvat/Phosphoenolpyruvat (PEP) und Oxalacetat/Malat beteiligt. Es gilt, die Carboxylierung zu maximieren und die entgegengerichtete Decarboxylierung zu minimieren, um einen möglichst hohen Nettoumsatz von CO₂ zu erzielen.

Die industriell verfolgte mikrobiologische 3-Hydroxypropionsäuresynthese durch verstärkte Pyruvatcarboxylierung zu Oxalacetat, weitere Umsetzung zu Aspartat und Decarboxylierung zu β-Alanin als Vorstufe ist als Synthesestrategie interessant, bietet aber netto keine CO₂-Aufnahme.

Insgesamt stehen industriell eingesetzte enzymatische Umsetzungen von CO₂ vielfach erst am Anfang und sind primär unter Wertschöpfungsgesichtspunkten interessant.

5.3 CO₂ als Industriegas

Die Nutzung von CO₂ als Industriegas beträgt gegenüber der anthropogenen CO₂-Emission weniger als ein Promille, nämlich rund 20 Mt a⁻¹ (2002). Die physikalischen Eigenschaften von CO₂ werden u.a. zur Carbonisierung in der Getränkeindustrie, als Bestandteil von Lebensmittel-Gasgemischen zur Konservierung, für den Einsatz als Reinigungsmittel (Textilreinigung), zum Reinigen von Wafern, als Extraktionsmittel und als Kühlmittel genutzt, ferner in Feuerlöschern und als Schutzgas in der Metallurgie. Ca. 10% der weltweiten Jahresproduktion an CO₂ (als reines Produkt)

⁴³ http://www.eon-hanse.com/pages/eha_de/Engagement/1.Bundes-Algen-Stammtisch/index.htm und dort aufgelistete Präsentationen

werden in der Getränkeindustrie eingesetzt. CO₂ bietet noch Nutzungspotential in der Entwicklung energieeffizienter Verfahren, die indirekt einen Beitrag zur CO₂-Reduktion leisten. So berichten Jessop et. al. in jüngeren Forschungsarbeiten von einem für energieeffiziente Trennverfahren einsetzbaren, schaltbaren Lösungsmittelsystem, in dem aus einem unpolaren Lösungsmittel in Gegenwart von CO₂ reversibel eine ionische Flüssigkeit gebildet wird⁴⁴.

6 Weitere technische Konzepte

6.1 Umsetzung von CO₂ mit Silikaten

Die Reaktion von CO₂ mit Silikaten und oxidischen Mineralien führt zur Bildung der entsprechenden Carbonate. Diese Prozesse kommen natürlich als Verwitterungsprozesse vor und sind eine der wenigen dauerhaften Senken für atmosphärisches CO₂, da die gebildeten Carbonate praktisch über geologische Zeiträume stabil bleiben. Sie verlaufen spontan und exotherm, da beim Einbau in das Kristallgitter Energie freigesetzt wird, in der Natur jedoch auf geologischen Zeitskalen.

Für eine technische Anwendung müssen diese Prozesse entsprechend beschleunigt werden. Untersucht wurde der Einsatz natürlich vorkommender Mineralien wie Olivin (Mg₂SiO₄), Serpentin (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) und Wollastonit (CaSiO₃). Diese Mineralien kommen in großen Mengen vor und können bergmännisch abgebaut werden. Die mineralischen Oxide sind relativ inert und müssen vor einer Umsetzung erst aufgeschlossen werden. Die technische Vorbereitung besteht im mechanischen Zerkleinern der Mineralien. Die Ansprüche an die Reinheit des CO₂ sind relativ gering. Saure Bestandteile sollten jedoch vor der Umsetzung neutralisiert werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt muss das CO₂ auf 100-150°C (wässriger Prozess) bzw. 300-500°C (trockene Umsetzung) geheizt werden.

Die trockene direkte Umsetzung ist in der Regel zu langsam und eignet sich nur für die reaktivsten Oxide. Die wässrige Umsetzung löst die Metalle aus dem Gitter heraus und setzt diese dann mit Carbonationen in der Lösung um. Die Produkte und andere Bestandteile (Silikate) fallen aus der Lösung aus. Unter Umständen bedarf es chelatierender Komplexbildner (EDTA, Zitronensäure...), um die Metalle aus dem Mineral zu lösen.

Unter den gegenwärtigen Bedingungen reduziert der für das Erreichen einer angemessenen Reaktionsgeschwindigkeit notwendige Energieeintrag (ca. 30% der freigesetzten Primärenergie im Fall von Kohlekraftwerken) die Effizienz des Verfahrens beträchtlich.

Die eingesetzten Mineralien können durch vorhergehende mechanische oder thermische Behandlung reaktiver gemacht werden. Dies erfordert jedoch einen weiteren, nicht unbeträchtlichen Energieaufwand. Alternativ wird die direkte Umsetzung in der Schmelze diskutiert, die jedoch noch nicht erfolgreich demonstriert werden konnte.

Als weitere technische Quelle stehen Flugaschen, bestehend aus Metalloxiden, aus diversen Verbrennungsprozessen zu Verfügung. Während die Flugaschen sich prinzipiell hervorragend für eine Umsetzung mit CO₂ eignen, reichen die verfügbaren Men-

⁴⁴ P. G. Jessop, D. J. Heldebrandt, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, Nature 2005, 436, 1102.

gen nicht aus, um einen signifikanten Einfluss auf den CO₂-Gehalt der Atmosphäre auszuüben. Dennoch könnte dies ein erster Ansatz sein, diese Verfahren zu demonstrieren und zu optimieren. Der Umfang der notwendigen Bergbauaktivitäten für den klimarelevanten Einsatz der genannten Verfahren liegt in der Größenordnung des bisherigen Kohlebergbaus⁷.

Die Produkte der oben genannten Prozesse sind mineralische Carbonate, von denen keine Gefährdung ausgeht. Ein Teil davon kann wieder in die Abbaustätten der Minerale eingetragen werden. Die beschriebenen Verfahren sind technisch machbar, jedoch noch nicht in größerem Umfang demonstriert worden. Weitere Untersuchungen scheinen hier angebracht. Die Umsetzung von CO₂ mit Silikaten ist den Speicheroptionen zuzurechnen, eine Wertschöpfung steht nicht im Vordergrund. Die gebildeten Carbonate können aber prinzipiell als Rohstoff für die Herstellung von Zement eingesetzt werden, wodurch das gebundene CO₂ jedoch größtenteils wieder freigesetzt wird. Eine CO₂-Bilanz für die mit der Carbonatisierung verbundenen energieintensiven Verfahrensschritte (Abbau der oxidischen Mineralien, Mahlen, Reaktion bei hohen Temperaturen, Transport und Lagerung) liegt bislang nicht vor.

6.2 Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde eine nur schwach pyrolysierte Holzkohle, die noch mindestens 4/5 des Brennwertes des Holzes enthält, für thermische Prozesse propagiert. In einem von M. Antonietti, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, beschriebenen Verfahren wird Biomasse im Autoklaven mit Wasser und einer geringen Menge Zitronensäure als Katalysator unter Luftabschluss auf 180 °C erhitzt. Die ablaufende Reaktion ist thermisch neutral. Nach 12 Stunden sind die Edukte vollständig umgesetzt und es liegt ein wässriger Schlamm aus porösen braunkohleähnlichen Partikeln mit Porengrößen zwischen 8 und 20 nm vor^{45,46}.

Das Verfahren ist nicht auf pflanzliche Biomasse mit niedrigen Feuchtegehalten beschränkt, so dass auch bisher kaum nutzbares Pflanzenmaterial eingesetzt werden kann. Im Prinzip stellt das Verfahren eine Möglichkeit dar, CO₂ über den Umweg von Biomasse in eine stabile und ungefährliche Lagerform, zu verwandeln. Mit dem Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung, wie auch mit anderen Verfahren zur Verkokung von Biomassen, ließe sich dezentral eine große Menge an Kohlenstoff dauerhaft speichern. Bei ausreichender chemischer Stabilität der Kohle könnte sie auch sehr gut zur Verbesserung von Böden eingesetzt werden.

Zu klären sind Fragen der geeigneten Prozessführung, sowie logistische Fragen (Sammlung, Transport und Lagerung anfallender Biomasse). Ein Vorteil gegenüber trockenen thermischen Verfahren der Veredlung von Biobrennstoffen mit niedrigem Feuchtegehalt ist bislang nicht aufgezeigt.

⁴⁵ X. J. Cui, M. Antonietti, S. H. Yu, Small 2006, 2 (6), 756-759.

⁴⁶ S.H. Yu et al., Advanced Materials 2004, 16 (18), 1636.

7 Bindung von CO₂ als zusätzliche Biomasse

Die biologische CO₂-Fixierung ist einer der wichtigsten biochemischen Prozesse der Erde. Jährlich werden etwa 120 Milliarden Tonnen Kohlenstoff aus dem CO₂ der Atmosphäre durch terrestrische und aquatische Organismen in organischem Material fixiert. Nahezu die gleiche Menge wird aber wieder freigesetzt, da die Biosphäre über keinen Mechanismus verfügt, der es in nennenswertem Ausmaß ermöglicht, das als Biomasse gebundene CO₂ nicht wieder in die Atmosphäre zu entlassen. Möglich und wirkungsvoll ist allerdings eine Erhöhung des Reservoirs, was zu einer einmaligen Bindung von atmosphärischem CO₂ führt.

7.1 Terrestrische Biosphäre

Die terrestrische Biosphäre bildet das größere Reservoir an CO₂ in der Biosphäre. Die charakteristische Umsatzzeit beträgt ungefähr 50 Jahre. Die terrestrische Biomasse wird zu einem erheblichen Anteil durch den Landbau des Menschen bestimmt. Zur Zeit ist tendenziell ein Nettoverlust der terrestrischen Biomasse zu beobachten. Hauptursachen sind die Abholzung (derzeit verringert sich die Waldfläche weltweit um jährlich etwa 13 Millionen Hektar⁴⁷) und die Wüstenbildung (70 Prozent aller Trockengebiete mit einer Gesamtfläche von 3,6 Milliarden Hektar und ein Viertel der gesamten Bodenfläche der Erde sind von Wüstenbildung betroffen⁴⁸).

7.1.1 Aufforstung und schnell wachsende Pflanzen

Eine viel diskutierte Möglichkeit zur Vergrößerung der terrestrischen Biosphäre ist der Einsatz von schnell wachsenden Pflanzen, die möglichst viel CO₂ in kurzen Zeiträumen binden. Hierfür kommen verschiedene Pflanzen in Frage, abhängig von der Klimazone, häufig genannt werden z.B. Weiden, Pappeln, Chinaschilf, Hanf oder Schilfrohr. Mit schnell wachsenden Laubböhlzern wie Pappeln erhält man einen Biomassezuwachs von bis zu 2 kg Trockenmasse pro Jahr und m². Sollte auf Monokulturen zurückgegriffen werden, so ergeben sich noch andere Fragestellungen, z.B. Effekte auf die lokale Biodiversität. Prinzipiell ist es jedoch sinnvoll, das terrestrische Reservoir zu erhöhen oder zumindest eine weitere Verkleinerung zu verhindern. Es ist allerdings zu beachten, dass ein Großteil der in Betracht kommenden Flächen bereits jetzt landwirtschaftlich genutzt wird. Ein potentieller Konflikt zwischen Nahrungsmittelproduktion und CO₂-Minderung ist nicht auszuschließen, da unterschiedliche Anforderungen an die verschiedenen Nutzungskonzepte gestellt werden⁴.

Generell limitierend ist die geringe Effizienz der natürlichen Photosynthese. Sie beträgt maximal 4,5%. Dieser Wert gilt als theoretische Obergrenze, der unter realistischen Bedingungen jedoch nicht erreicht wird. Tatsächlich wird weniger als 1% der einfallenden Lichtenergie in Form von Biomasse gespeichert. Bei Landpflanzen kommen die Vegetationsperioden hinzu, die dazu führen, dass im größeren Teil des Jahres die zur Verfügung stehende Fläche überhaupt nicht oder nur ungenügend für die photosynthetische Lichtenergieumwandlung genutzt wird. Die Effizienz der Umwandlung der Energie

⁴⁷ Global Forest Resources Assessment 2005, S. 19.

⁴⁸ Agenda 21, Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung, Rio de Janeiro, Juni 1992, Kap. 12.2

des einfallenden Sonnenlichts ist damit signifikant schlechter als die Effizienz kommerziell erhältlicher photovoltaischer Zellen.

Forschungsansätze zur Steigerung der Effizienz der Photosynthese richten sich u.a. an die Effizienzsteigerung des Enzyms Ribulose-1,5-Biphosphat-Carboxylase-Oxygenase (RuBisCO), das in den Dunkelreaktionen der Photosynthese den ersten Schritt der CO₂-Fixierung katalysiert. Dieses Enzym ist sehr unspezifisch und nur unzureichend in der Lage, zwischen CO₂ und Sauerstoff zu differenzieren. Andererseits ist das entsprechende Enzym z.B. bei Rotalgen wesentlich spezifischer. Gelänge es, das Gen der Rotalgen-RuBisCO in das Chloroplastengenom zu integrieren und zu exprimieren, könnte man die Effizienz der pflanzlichen Photosynthese beträchtlich steigern. Eine andere Möglichkeit wäre die Erweiterung des nutzbaren spektralen Bereichs durch veränderte Biosynthesewege der pflanzlichen Pigmente, oder durch die Nutzung alternativer (z.B. bei Algen) natürlich vorkommender Lichtsammelkomplexe, die andere Spektralbereiche des Lichts absorbieren.

7.1.2 Begrünung erodierter Flächen

Um das maximale Potential der Landfläche auszuschöpfen, müsste neue Biomasse auf Flächen entstehen, die bisher nur eine geringe Biomassekonzentration aufweisen. Dafür wären insbesondere erodierte Flächen von Interesse, vor allem die Rekultivierung von Flächen, die in historischer Zeit verloren gingen. Eine Aufforstung dieser Flächen würde viele lokale Vorteile mit sich bringen, völlig unabhängig von der CO₂-Problematik. In einem Positionspapier der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh wird die Aufforstung und Rekultivierung semiarider Gebiete als wirksame und erprobte Maßnahme zur CO₂-Sequestrierung empfohlen⁴⁹.

Limitierend ist insbesondere die erforderliche große Menge Süßwasser, die in Konkurrenz treten kann zu Trinkwasserversorgung oder zur Bewässerung bestehender landwirtschaftlich genutzter Flächen. Für eine Aufforstung in semiariden Gebieten sind zudem Maßnahmen zur Erhöhung der Wasserspeicherkapazität und Verhinderung der Bodenerosion zwingend erforderlich. Diskutiert und in einzelnen Versuchen erprobt werden in diesem Zusammenhang die Verwendung von Hydrogelen zur Wasserfixierung und die synthetische Herstellung humusähnlicher Materialien (Novihum) durch oxidative Ammonolyse ligninhaltiger Ausgangsstoffe (technische Lignine als Abfallprodukte der Zellstoffindustrie, Torfe, ligninreiche Braunkohlen).

7.2 Maritime Biosphäre

Im Vergleich zur terrestrischen Biosphäre bildet die maritime Biosphäre ein deutlich geringeres Reservoir. Das Biomasseresservoir in den Ozeanen ist letztendlich beschränkt durch die schnell abfallende Lichtintensität des Sonnenlichts im Abstand zur Wasseroberfläche. Photosynthese kann daher nur an der Oberfläche oder in den obersten Wasserschichten zum Einsatz kommen. In einigen Fällen tritt auch Nährstoffmangel als limitierender Faktor auf.

⁴⁹ Positionspapier der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh zu dem Beschluss des Rats für Nachhaltige Entwicklung "Perspektiven der Kohle in einer nachhaltigen Energiewirtschaft" vom 30.9.2003.

7.2.1 Erhöhung des maritimen Algenwachstums durch Eisendüngung

Phytoplankton liefert einen wichtigen Beitrag zum globalen Kohlenstoffzyklus, es ist für ca. 40% der natürlichen Bindung von CO₂ als Biomasse verantwortlich. Das Konzept der Wachstumsbegrenzung von Phytoplankton durch Eisenlimitierung wird bereits seit 1930 diskutiert. Hohe Sauerstoffkonzentrationen und beschränkt verfügbare Eisenquellen limitieren die Eisenkonzentration in Meeresgebieten mit vergleichsweise hohen Nitratkonzentrationen (high nitrate low chlorophyll waters), insbesondere in antarktischen Gewässern und im äquatorialen Pazifik. Umfangreiche Forschungsarbeiten um John Martin in den 80er Jahren belegen die Rolle des Eisens für das Phytoplanktonwachstum.

In verschiedenen Ozeandüngungsexperimenten (z.B. IRONEX I und II, European Iron Fertilization Experiment 2004 (EIFEX)) wurde die gezielte Düngung mit Eisen in Meeresgebieten durchgeführt, in denen das natürliche Algenwachstum durch Eisenmangel stark limitiert ist. Hierdurch soll mehr CO₂ biologisch als Kohlenstoff gebunden werden. Zudem wird erwartet, dass ein Teil der Algen in tiefere Meeresschichten sinkt und damit für lange Zeit der Atmosphäre entzogen wird.

Der Übergang von CO₂ zwischen maritimer Biomasse und der Atmosphäre ist sehr schnell. Nur jener Anteil der Biomasse, der nach dem Absterben auf den Meeresboden absinkt, wird für längere Zeit dem atmosphärischen CO₂-Pool entzogen. Die laufenden Forschungsaktivitäten stellen daher auch die Frage nach dem Absinken der Biomasse auf den Meeresgrund und ihr weiteres Schicksal in den Mittelpunkt. Aus Sicht einer CO₂-Reduzierung muss der abgesunkene Anteil ins Verhältnis mit den energetischen Kosten gesetzt werden, die für Abbau und Transport des Düngemittels anfallen^{50,51}. Ein vermehrtes Algenwachstum führt jedoch zu einer Reduzierung des O₂ Gehaltes im Wasser mit gravierenden negativen Folgen für höhere Organismen und das Ökosystem. Die mikrobiologische Umsetzung der toten Biomasse kann auch zur Freisetzung von Methan führen, was die Klimaschutzanstrengungen negieren würde.

7.3 Mikroorganismen

Neben Pflanzen und Algen spielen auch Mikroorganismen bei der autotrophen CO₂-Fixierung eine wichtige Rolle. Autotrophe Mikroorganismen findet man in fast allen Gruppen der Bakterien und auch bei den Archaeobakterien. Chemoautotrophe Mikroorganismen nutzen nicht das Sonnenlicht zur Energiegewinnung (photoautotrophe Organismen), sondern gewinnen ihre Energie aus exergonen chemischen Reaktionen, nutzen aber ebenfalls CO₂ als alleinige Kohlenstoffquelle. Derzeit sind bei Mikroorganismen vier verschiedene Stoffwechselwege zur autotrophen CO₂-Fixierung bekannt. Dies sind der Calvin-Zyklus, der reduktive Citrat-Zyklus, der reduktive Acetyl-CoA-Weg und der 3-Hydroxypropionat-Zyklus. Für letzteren berichtete eine Gruppe um G. Fuchs kürzlich über eine Variante (3-Hydroxypropionat/4-Hydroxybutyrat) bei thermophilen Archaeobakterien, bei die Acetyl-CoA Carboxylase das Schlüsselenzym in der Carboxy-

⁵⁰ K. O. Busseler et al., Science 2008, 319, 162.

⁵¹ R. Petkewich, Chemical & Engineering News, Science & Technology, 2008, 86, 30-33.

lierung darstellt und eine hohe Aktivität in der CO₂-Fixierung aufweist⁵². Es ergeben sich hierdurch auch interessante Ansätze für den Ersatz von chemischen Synthesen durch biotechnologische Prozesse (vgl. 5.2).

7.4 Korallenriffe

Es wird seit längerem angeregt diskutiert, welchen Einfluss der Anstieg des CO₂ in der Atmosphäre auf die Korallen hat. Unter anderem wurde ein positiver Feedback-Mechanismus vorgeschlagen, der mit einer Erhöhung des Carbonatgehaltes im Wasser einsetzen, und das Korallenwachstum unterstützen sollte. Daher könnte über den biologischen Umweg von Korallen CO₂ als CaCO₃ abgelegt werden. Zur Zeit wird jedoch eher eine Abnahme von Korallenaktivitäten beobachtet, was auf den abnehmenden pH-Wert der Ozeane zurückgeführt wird. Tatsächlich führt eine Zunahme des atmosphärischen CO₂ nicht zu einer Zunahme der Carbonatkonzentration in den Ozeanen. Grund hierfür ist, dass das Gleichgewicht der Kohlensäuredissoziation mit abnehmenden pH-Wert stärker in Richtung Hydrogencarbonat verschoben wird, als es durch die Partialdruckerhöhung in Richtung des Carbonats geschieht. Die durch CO₂-Aufnahme zunehmende Versauerung der Ozeane schränkt also die Menge an verfügbarem Carbonat ein, schwächt die kalkbildenden Organismen und zerstört die Kalkrückstände⁴. Ein Temperaturanstieg der Ozeane wirkt sich ebenfalls nachteilig auf den Korallenbestand aus. Daher kann kein positiver Beitrag zur Nettoentnahme von CO₂ aus der Atmosphäre von natürlichen Korallenriffen erwartet werden.

Zu diesem Diskussionspapier gehört ein gemeinsam von DECHEMA und dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) verfasstes gleichnamiges Positionspapier. In diesem Positionspapier werden politische und ökonomische Rahmenbedingungen erörtert, Schlussfolgerungen gezogen und Handlungsempfehlungen und Forschungsbedarf formuliert.

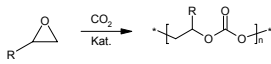
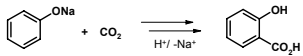
⁵² A. Berg et al., Science 2007, 318, 1782-1786.

8 Anhang

8.1 Übersicht Optionen zur Abtrennung von CO₂

| Option | Absorptionsverfahren | Chemical Looping | Membranverfahren | Adsorptionsverfahren | Oxyfuel |
|------------------------------|--|---|---|---|---|
| Energetischer Aufwand | Hoch (15-20% der Kraftwerksleistung) | Hoch (15-20% der Kraftwerksleistung) | Unbekannt | Hoch (20% der Kraftwerksleistung) | Derzeit sehr hoch durch Luftzerlegung |
| Kosten | >20 €/t CO ₂ (Abtrennung) | Unbekannt | Unbekannt | Unbekannt | Unbekannt |
| Stand der Technik | Großtechnisch im Einsatz | Erste Pilotversuche | Labormaßstab | Erste Pilotversuche | Konzeptionell und Pilotmaßstab |
| Zeithorizont | Mittelfristig | Langfristig | Langfristig | Langfristig | Mittelfristig |
| Forschungsbedarf | Absorptionsmittel: -verbesserte Lebensdauer -schnelle Kinetik der Be- und Entladung -reduzierter Regenerationswärmebedarf | -Entwicklung hochselektiver, langzeitstabiler Sauerstoffträger -Konzeption von Feststoffkreisläufen mit minimalem Abrieb -Überführung in den Pilotmaßstab | -Entwicklung robuster Membranverfahren zur CO ₂ Abtrennung | Adsorptionsmittel: -verbesserte Lebensdauer -schnelle Kinetik der Be- und Entladung | -Entwicklung robuster Membranverfahren für Luftzerlegung (Sauerstofftransportmembran) |
| | -Weiterentwicklung der Technologie zur Rauchgasreinigung | | | | |

8.2 Übersicht Verwertungsoptionen von CO₂

| Option | Synthese von Polymeren | Synthese von Kraftstoffen | Synthese von Chemikalien | Mikroalgen | Künstliche Photosynthese |
|-------------------------------------|---|---|---|---|---|
| Mengenpotential | Z. Bsp: für Polycarbonate 50 kt a ⁻¹ | max. 2,05 Gt CO ₂ a ⁻¹ | max. 178 Mt CO ₂ a ⁻¹ z.B. Harnstoff 94 Mt a ⁻¹ | Begrenzt durch Flächenbedarf, <5% eines gegebenen Kraftwerks, bei max. 25kt/km ² Fläche | unbekannt |
| Beispiele | Bsp: Polycarbonate  | Bsp: Methanolproduktion über trockene Reformierung CH ₄ +CO ₂ →2CO+ 2H ₂ CO+2H ₂ → H ₃ COH | Bsp: Harnstoff Synthese: 2NH ₃ + CO ₂ → CH ₄ N ₂ O Bsp: Salicylsäure  | | unbekannt |
| Energetischer Aufwand | Prozessabhängig | Hoch, nur bei Verwendung regenerativer Quellen sinnvoll | Prozessabhängig | Solarer Energieeintrag+Prozessenergie | Solarer Energieeintrag + Prozessenergie |
| Gesamt CO₂-Bilanz | Abhängig vom Verfahren im Vergleich zum Referenzprozess | Nettoemission, wenn kein H ₂ aus regenerativen Quellen zur Verfügung steht | Abhängig vom Verfahren im Vergleich zum Referenzprozess | Nettoemission | unbekannt |
| Kosten | Referenz: Existierender technischer Prozess | Referenz: Kraftstoffe aus fossilen Energieträgern und Biokraftstoffe | Referenz: Existierender technischer Prozess | 0,40 - 2,50 € / t Algenbiomasse ⁵³ | unbekannt |
| Stand der Technik | Technisch realisierte Beispiele (s. Bsp.) + exploratorische Routen | Teilschritte großtechnisch im Einsatz, Pilotanlagen in Entwicklung(z. B. Mitsui Chemicals) | Technisch realisierte Beispiele (z.B. Salicylsäure, Harnstoff) + exploratorische Routen | Raceway Ponds und Algen-Photobioreaktoren Stand der Technik aber low-tech und kostenintensiv; deutliche Effizienzsteigerungen möglich | Grundlagenforschung |
| Wertschöpfung | Polymere | Kraftstoffe | Chemikalien | Wertstoffe, Kraftstoffe, Biogas | Chemikalien |

⁵³ Biotechnology Advances 25 (2007)294–306

| Zeithorizont | In Entwicklung | Teilschritte in Anwendung | Vereinzelte Anwendungen | Vereinzelte Anwendungen im Pilotmaßstab | unbekannt |
|-------------------------|---|---------------------------|--|--|--|
| Forschungsbedarf | <ul style="list-style-type: none"> -Mögliche Reaktionsrouten entwickeln -intelligente Synthese hochenergetischer Reaktionspartner -Marktfähigkeit der Produkte analysieren | -Katalyse | <ul style="list-style-type: none"> -Untersuchung des Potentials sog. Dream Reactions -Katalyse -Entwicklung möglicher Reaktionsrouten | <ul style="list-style-type: none"> -Verlässliche Datenerhebung der Prozessparameter -Taxometrisches Screening natürlich vorkommender Algenstämme -Entwicklung robuster Down-Stream Verfahren -Integration in Bioraffinerie | <ul style="list-style-type: none"> -Photokatalytische Aktivierung von CO₂ -Photokatalytische Wasserspaltung |
| | -Life-Cycle Analyse | | | | |

8.3 Übersicht Speicheroptionen von CO₂

| Option | Geologische Einlagerung von CO ₂ | Methanhydrate | Mineralische Carbonatisierung |
|------------------------------------|--|--|---|
| Mengenpotential | Hoch, 100% der abgetrennten CO ₂ -Emissionen eines Kraftwerks | Unbekannt, wird als hoch eingeschätzt | Hoch, 100% der abgetrennten CO ₂ -Emissionen eines Kraftwerks |
| Energetischer Aufwand | Zusätzlicher Energiebedarf durch Transport und Verpressen des CO ₂ | unbekannt | Z. Z. 30% der Kraftwerksleistung |
| Speicherzeit | Speicherabhängig; ca. 1000 a | Abhängig von ozeanographischen Gegebenheiten, ca. 1000 a | Mineralische Speicherung, geologische Zeitskala |
| Kosten | >10 €/t CO ₂ (Speicherung) | unbekannt | >55 €/t CO ₂ (Speicherung) |
| Stand der Technik | Pilotanwendungen; technischer Maßstab frühestens 2020 | Forschungs- und Erkundungsstadium | Forschungsstadium |
| Wertschöpfung | Keine, nur in Ausnahmefällen (EOR, EGR) | Methan | Keine |
| Gesellschaftliche Akzeptanz | voraussichtlich Akzeptanzprobleme bei Speicheroptionen im Untergrund besiedelter Gebiete | Neutral, wenn weit entfernt von Küsten | Neutral, harmlose Speicherprodukte |
| Zeithorizont | Mittelfristig | Langfristig | Langfristig |
| Forschungsbedarf | -Aufstellung und unabhängige Validierung geologischer Kriterien | -geologische Erkundung der Lagerstätten -Entwicklung des Extraktionsprozesses -Entwicklung von effizienten Gas-to-Liquid (GTL) Verfahren | - Optimierung der Prozessparameter -Evaluierung des Prozesses einschließlich umfassender Energiebilanz -Proof-of-Concept im Pilotmaßstab unter Verwendung von Hochofenflugasche |

9 Danksagung

Wir danken folgenden Personen für hilfreiche Kommentare bzw. ihre Beteiligung an einem Expertengespräch zum vorliegenden Papier:

- Prof. Dr. Wolfgang Arlt, Universität Erlangen-Nürnberg
- Dr. Ulf Auerbach, Evonik Degussa GmbH, Essen
- Dr. Volker Hilarius, Merck KGaA, Darmstadt
- Dr. Achim Ilzhöfer, Bayer AG, Leverkusen
- Prof. Dr. Walter Leitner, RWTH Aachen
- Dr. Stefan Nordhoff, Evonik Degussa GmbH, Marl
- Dr. Martin Reuter, Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt
- Prof. Dr. Bernhard Rieger, Technische Universität München, Garching
- Prof. Dr. Manfred Ringpfeil, Biopract GmbH, Berlin
- Prof. Dr. Michael Röper, BASF SE, Ludwigshafen
- Dr. Karsten Schmidt, Institut für Getreideverarbeitung GmbH, Nuthetal
- Prof. Dr. Joachim Werther, TU Hamburg-Harburg

10 Glossar

Aquifer, salines

Festgestein oder Sediment, das Grundwasser speichert und transportieren kann. Das Grundwasser hat einen erhöhten Salzgehalt. Im Kontext der CO₂-Sequestrierung liegt der Fokus auf tieferen Grundwasserstockwerken.

Archaeobakterien (auch Archaea oder Urbakterien), thermophile

Archaea sind einzellige Organismen, die wie Bakterien weder über Zellorganellen noch über ein Zellskelett verfügen. Thermophile Archaea bevorzugen erhöhte Umgebungstemperaturen (>45°C).

Atmosphäre, vorindustrielle

Die stoffliche Zusammensetzung der Atmosphäre vor der industriellen Revolution und der industriellen Nutzung fossiler Energieträger. Oft wird das Jahr 1750 als Referenz verwendet.

CO₂-Emission, anthropogene

Emissionen, die durch menschliche Tätigkeiten verursacht werden. Hierzu zählen z. B. die Verbrennung fossiler Brennstoffe aber auch Landrodung oder andere Veränderungen der Landnutzung.

CO₂-Fixierung, autotrophe

Die Versorgung des Kohlenstoffbedarfs eines Organismus wird durch die Aufnahme und Umwandlung von CO₂ gedeckt.

Gleichgewicht, temporäres

Stationäres Gleichgewicht, in dem die Stoffströme in das betrachtete System genauso groß sind wie die Ströme aus dem System heraus und sich daher die Gesamtzusammensetzung des System nicht ändert. Das System muss sich dabei nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Gleichgewicht, thermodynamisches

Stationärer Zustand, in dem das chemische Potential eines Systems überall konstant und gleich ist, so dass im System keine Flüsse auftreten.

Hydrosphäre

Alle ober- und unterirdischen Wasservorkommen, insbesondere die Ozeane, Flüsse, Seen aber auch Eis und Schnee.

IGCC-Kraftwerke

Abkürzung für „Integrated Gasification Combined Cycle“; kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke, die die Primärenergieträger in einem Vergasungsschritt in ein Synthesegas umwandeln, das zur Energiegewinnung verbrannt wird.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)

Ein internationales wissenschaftliches Gremium, das 1988 von der WMO (World Meteorological Organisation) und UNEP (United Nations Environment Programme) gegründet wurde um relevante Informationen über den Klimawandel zu bewerten und zugänglich zu machen.

<http://www.ipcc.ch/index.htm>

Kohlenstoffzyklus, Kohlenstoffkreislauf

Beschreibt die Umwandlung von kohlenstoffhaltigen Materialien zwischen den verschiedenen Reservoirs, unabhängig von deren spezifischer chemischer Zusammensetzung.

Lebenszyklus, Life-cycle

Die Betrachtung der Einflüsse eines Produktes auf die Umwelt, von seiner Entstehung über die Nutzungsdauer bis zu seiner endgültigen Bestimmung. Relevante Normen: ISO 14040 und ISO 14044.

Lithosphäre

Beschreibt die Erdkruste und die dazugehörigen Gesteinsformationen

Reservoir

Definiert einen Teil des Gesamtsystems und betrachtet die darin vorliegende Stoffmenge (hier Kohlenstoff in seinen verschiedenen chemischen Verbindungen).

Treibhauseffekt, anthropogener

Jener Teil des Treibhauseffektes (erhöhte Temperatur der Atmosphäre aufgrund fehlender Durchlässigkeit von Infrarotstrahlung von der Erde in den Weltraum aufgrund erhöhter Konzentration sog. Treibhausgase), der auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen ist.

Umsatzzeit, charakteristische

Ein Maß für die durchschnittliche Aufenthaltsdauer eines Moleküls im Reservoir. Sie ist hier definiert als die Größe des Reservoirs dividiert durch die Summe aller Stoffströme die Moleküle aus dem Reservoir entfernen. Sie beschreibt somit eine „typische“ Verweilzeit. Nach einer Umsatzzeit wäre nur noch $1/e$ der ursprünglichen Stoffmenge im Reservoir vorhanden, wenn es keinen Stoffeintrag gäbe.

Neben der Umsatzzeit wird in der Literatur auch der Begriff der „**response function**“ verwendet. Diese beschreibt den Rückgang einer plötzlichen, z. B. durch anthropogenen Eintrag erfolgten, erhöhten CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre.

Sie gibt an, welcher Anteil der Konzentrationserhöhung nach einer bestimmten Zeit noch vorhanden ist.

Die „response function“ wird in der Regel zu anderen Ergebnissen als die charakteristische Umsatzzeit führen.

Im Falle des CO_2 beträgt die charakteristische Umsatzzeit wenige Jahre, während die Abklingzeit der „response function“ einen wesentlich höheren Wert (modellabhängig) im Bereich von Hunderten von Jahren ergibt.

Wäschen, chemische und physikalische

Verfahren, auf chemischer oder physikalischer Basis, die es ermöglichen, eine Substanz aus einem Gasgemisch selektiv abzutrennen.

Wassergasshift

Eine leicht exotherme Reaktion nach der primären Vergasung, die CO mit H_2O zu CO_2 und dem primär gewünschten H_2 umsetzt.

Wirkungsgrad, elektrisch

Das Verhältnis der generierten elektrischen Energie eines Kraftwerks zu dem Energiegehalt des eingesetzten Primärenergieträgers.

Zeitkonstante, charakteristische

Hier synonym gebraucht mit der charakteristischen Umsatzzeit. Siehe dortige Anmerkungen.