

KIT SCIENTIFIC REPORTS 7763

Möglichkeiten und klimarelevante Auswirkungen der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid

Ulf Richers, René Schütz

Ulf Richers, René Schütz

**Möglichkeiten und klimarelevante Auswirkungen
der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid**

Karlsruhe Institute of Technology
KIT SCIENTIFIC REPORTS 7763

Möglichkeiten und klimarelevante Auswirkungen der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid

von
Ulf Richers, René Schütz

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs –
is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-Non Commercial 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 1869-9669

ISBN 978-3-7315-1167-0

DOI 10.5445/KSP/1000143474

Kurzfassung

In Deutschland kommt dem Klimawandel und der damit verbundenen Energiewende eine weiter steigende Bedeutung zu. Im Mittelpunkt stehen die Abschaltung der Kernkraftwerke, der spätere Ausstieg aus der Kohlenutzung und der Aufbau von Windkraft, Photovoltaik sowie von anderen erneuerbaren Energien. Der Ausbau der erneuerbaren Energien erfordert aufgrund des schwankenden Angebots und der überwiegenden Bereitstellung im Norden des Landes einen Ausbau der Infrastruktur. Benötigt werden u.a. ein Stromnetzausbau und Möglichkeiten zum Speichern elektrischer Energie.

Eine Speichermöglichkeit bilden Power-to-X-Technologien. Diese Verfahren dienen u.a. zur Umwandlung von elektrischem Strom in Wasserstoff, der als chemisch gespeicherte Energie dem umfangreichen Erdgasnetz in Deutschland zugeführt werden kann. Ferner kann durch chemische Reaktion mit Wasserstoff klimaschädliches Kohlenstoffdioxid (CO_2) in Methan überführt und gemeinsam mit Erdgas verwendet werden.

Somit stellt sich die Frage, welche chemischen Reaktionen mit CO_2 zusätzlich technisch genutzt werden können und welche Beiträge zum Klimaschutz durch die Vermeidung entsprechender CO_2 -Emissionen möglich sind.

Für ein besseres Verständnis werden zunächst die Gase CO_2 , Wasserstoff (H_2) und der deutsche Energieverbrauch vorgestellt. Hier zeigt sich, dass der nichtenergetische Energieverbrauch, wie z.B. die Einbindung von Erdöl in Kunststoffe, nur einen sehr geringen Anteil am deutschen Primärenergiebedarf hat.

Die Durchsicht der Literatur ergibt, dass bei technischen Synthesen von Harnstoff, cyclischen Carbonaten und Salicylsäure bereits CO_2 als Reaktionspartner genutzt wird. Neuere Entwicklungen führten zu einer kleinen Produktionsanlage für Polyole zur nachfolgenden Herstellung von Polyurethanen. Außerdem wird an Hand der Literatur mit Auswahl von vier größeren Versuchsanlagen aufgezeigt, dass zumindest Methan und Methanol im technischen Maßstab unter Verwendung von CO_2 hergestellt werden können.

Ferner kann CO_2 aus der Atmosphäre durch Kultivierung von Algen entzogen und durch Photosynthese Biomasse aufgebaut werden. Dieser Weg wird wirtschaftlich für Pharmazieprodukte oder Nahrungsergänzungsmittel genutzt. Die Nutzung von Algenbiomasse für die Kraftstoffproduktion scheitert an dem relativ hohen Aufwand und den Kosten.

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass die Beiträge von zum Klimaschutz durch Nutzung von CO_2 bei Herstellung der betrachteten Produkte sehr gering ist. Selbst durch die Synthese von Harnstoff, ein wichtiges Produkt für die Düngemittelindustrie mit einer weltweiten Produktionsmenge von ca. 150 Mio. Tonnen, könnten nur etwa 0,3 % der jährlich weltweit emittierten CO_2 -Menge genutzt werden.

Weiterhin ergibt sich insbesondere für die Verwendung von H_2 , dass neben den bisher betrachteten Bereichen Erdgas und Strom teilweise die Produktionsindustrie ergänzend berücksichtigt werden muss.

Anmerkung: Diese Arbeit beruht zum Teil auf der Bachelorarbeit von Herrn René Schütz.

Abstract

In Germany, climate change and the associated energy transition are becoming more and more important. The focus is set on the shutdown of the nuclear power plants, phase out of the coal use for energy supply and the installation of wind power, photovoltaics and other renewable energies. The increasing use of renewable energies requires an expansion of the infrastructure due to the fluctuating supply and dominant availability in the north of the country. An expansion of the power grid and options for storing electrical energy are necessary.

Power-to-X technologies are one storage option. These technologies are used to convert electricity into hydrogen, which can be fed to the big natural gas grid in Germany as chemically stored energy. Furthermore, climate-damaging carbon dioxide (CO₂) can be converted into methane by chemical reaction with hydrogen and used together with natural gas.

This raises the question which chemical reactions with CO₂ can also be used technically and which contributions to climate protection are possible by avoiding corresponding CO₂ emissions.

For a better understanding, information about CO₂, hydrogen (H₂) and German energy consumption are presented. The non-energetic energy consumption, such as incorporation of crude oil in plastics, only represents to a very small proportion of Germany's primary energy demand.

A review of the literature shows that CO₂ already is used as a reaction partner in technical syntheses of urea, cyclic carbonates and salicylic acid. Recent developments have resulted in a small production facility for polyols for the subsequent manufacture of polyurethanes. Based on the literature and selection of four larger test facilities, it is shown that at least methane and methanol can be produced on an industrial scale using CO₂.

Furthermore, CO₂ can be extracted from the atmosphere through the cultivation of algae and biomass can be generated through photosynthesis. This route is used economically for pharmaceutical products or food supplements. The use of algae biomass for fuel production fails due to relatively high effort and high costs.

As a result, it can be stated that the contribution to climate protection through using of CO₂ in the manufacture of products considered is very small. Even synthesis of urea, an important product for the fertilizer industry with a worldwide production volume of approx. 150 million tons, can use only about 0.3% of the annual global CO₂ amount.

In addition, the use of hydrogen should not only be seen in connection with natural gas and power supply but also relating to the production industry in some cases.

Annotation: This work is partly based on the Bachelor thesis of René Schütz.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung.....	3
1.2 Vorgehensweise	4
2 Grundlagen zu Verfahren und Stoffen	5
2.1 Erläuterung zu dem Begriff Power-to-X (PtX)	5
2.2 Kohlenstoffdioxid	6
2.2.1 Allgemeine Informationen zu Kohlenstoffdioxid	6
2.2.2 Chemische Eigenschaften von CO ₂	9
2.2.3 Herstellung und Distribution von Kohlenstoffdioxid.....	12
2.2.4 Abscheidung von CO ₂ aus der Atmosphäre	14
2.2.5 Technische Anwendungen von Kohlenstoffdioxid	14
2.2.6 Mengenangaben zu Kohlenstoffdioxid	16
2.3 Wasserstoff.....	19
2.3.1 Allgemeine Informationen zu Wasserstoff	19
2.3.2 Chemische Eigenschaften von Wasserstoff	19
2.3.3 Herstellung und Distribution von Wasserstoff.....	20
2.3.4 Technische Anwendung von Wasserstoff	24
2.3.5 Mengenangaben zu Wasserstoff	24
2.4 Sauerstoff	26
2.5 Allgemeiner Energiebedarf in Deutschland	27
3 Etablierte Nutzung von CO₂ in chemischen Produkten	29
3.1 Herstellung von Harnstoff.....	29
3.2 Herstellung von cyclischen Carbonaten	30
3.3 Kolbe-Schmitt-Synthese für die Herstellung von Salicylsäure	32
4 Nutzung von Kohlenstoffdioxid für C₁-Verbindungen	35
4.1 Methan	35
4.1.1 Allgemeines zu Methan	35
4.1.2 Katalytische Methanherzeugung – Sabatier-Prozess	38
4.1.3 Methan aus Kohlenstoffdioxid bei der Biogaserzeugung	39
4.2 Methanol	41
4.2.1 Allgemeines zu Methanol	41
4.2.2 Herstellung von Methanol aus Kohlenstoffdioxid	45
4.2.3 Andere Wege zur Methanolproduktion aus Kohlenstoffdioxid	46
4.3 Formaldehyd	47
4.3.1 Allgemeines zu Formaldehyd	47

4.3.2	Herstellung von Formaldehyd aus Kohlenstoffdioxid.....	50
4.4	Ameisensäure	50
4.4.1	Allgemeines zu Ameisensäure	50
4.4.2	Herstellung von Ameisensäure aus CO ₂	52
4.4.3	Wasserstoffgewinnung aus Ameisensäure	53
4.5	Mögliche Beiträge der C1-Verbindungen zum Klimaschutz.....	54
5	Weitere Anwendungen von CO₂	57
5.1	Herstellung von Polycarbonaten.....	57
5.2	Das Projekt "Dream Reactions – Stoffliche Verwertung von CO ₂ " und Folgeprojekte	59
5.3	Reaktion zwischen Grignard-Reagenz und CO ₂	62
6	Algen.....	65
6.1	Allgemeines über Algen	65
6.2	Vorbemerkungen zur Kultivierung von Algen	68
6.3	Systeme zur technischen Kultivierung von Algen.....	70
6.4	Ernte von Algen.....	74
6.5	Nutzungsmöglichkeiten von Algen	75
6.6	Mögliche Beiträge der Algenkultivierung zum Klimaschutz	79
7	Power-to-X-Anlagen.....	81
7.1	Standort Mainz	81
7.2	Standort Ibbenbüren	83
7.3	Standort Werlte.....	85
7.4	Standort Falkenhagen	87
7.5	Zusammenfassung Power-to-X-Anlagen.....	89
8	Zusammenfassung	93
9	Literaturverzeichnis	103
10	Anhang	115
10.1	Kohlenstoffkreislauf und Treibhauseffekt	115
10.2	Kohlenstoffdioxid als Abfall	118
10.3	Bereitstellung von CO ₂ - Carbon Dioxide Capture	119
10.4	Literatur zu Carbon Dioxide Capture and Storage	122
10.5	Primärenergieverbrauch in Deutschland.....	126
10.6	Übersicht zu deutschen Power-to-X-Projekten	127

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Strukturformel von CO ₂	7
Abbildung 2-2:	Zustandsdiagramm für Kohlenstoffdioxid, nicht maßstabsgetreu [Holleman-W. 1985].....	7
Abbildung 2-3:	Dissoziation von CO ₂ [Krininger 2001].	10
Abbildung 2-4:	Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. [Krininger 2001].....	10
Abbildung 2-5:	Zusammensetzung der Gasatmosphäre für das Boudouard-Gleichgewicht bei 1,013 bar [Holleman-W. 1985].	11
Abbildung 2-6:	Weltweite, fossile CO ₂ -Emissionen pro Jahr in Gt (1 Gt = 10 ⁹ t) [Crippa 2019].....	16
Abbildung 2-7:	Emissionen von Kohlenstoffdioxid nach Kategorien in Deutschland [UBA-HP 2021].....	17
Abbildung 2-8:	Prinzipiellen Aufbau einer alkalischen Elektrolyse.	21
Abbildung 2-9:	Wasserstoffrohleitungsnetz in Mitteldeutschland (Leuna) [Linde 2010].....	23
Abbildung 2-10:	Wasserstoffproduktion in Deutschland (Normaldruck, 20 °C) [VCI 2018]. ...	25
Abbildung 2-11:	Aufteilung der Primärenergieträger der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2019, Angaben in Prozent, Daten in Klammern für 2018 [AGEB 2020a].	27
Abbildung 3-1:	Strukturformel von Ethylencarbonat (links) und Propylencarbonat (rechts). ...	30
Abbildung 3-2:	Katalytischer Reaktionsmechanismus zur Synthese von cyclischen Carbonaten [Schmidt 2016], ähnliche Darstellung in [Fleischer 2015].	31
Abbildung 3-3:	Mechanismus der Schmitt-Kolbe-Reaktion zur Synthese von Salicylsäure ohne Neutralisation (Quelle: In Anlehnung an [Krtschil 2011], ergänzt um Übergangszustand aus [Sykes 1996]).	33
Abbildung 3-4:	Herstellung von Acetylsalicylsäure [Breitmaier 2012].	33
Abbildung 4-1:	Entwurf einer vollständig regenerativen Energieversorgung für elektrische Energie, Wärme und Verkehr mit Netzen für Strom, Wärme und Gas [Sternier 2011].	37
Abbildung 4-2:	Fließschema für Varianten der biologischen Methanisierung [Bär 2015].	39
Abbildung 4-3:	Verwendung von Methanol, Prognose für 2015. (MTO Methanol to Olefins, MTP Methanol to Propylen, MTBE Methyl-tert.-Butylether, TAME Tert.-Amylmethylether) [Bertau 2015] [Bertau 2016].	42
Abbildung 4-4:	Verwendung von Methanol für den Zeitraum 2009 bis 2013 (MTO Methanol to Olefins, MTP Methanol to Propylen, MTBE Methyl-tert.-Butylether, TAME Tert.-Amylmethylether) [Offermanns 2014].	42
Abbildung 4-5:	Möglichkeiten zur Synthesegasbereitstellung für die Methanolproduktion [Hofbauer 2016].	44
Abbildung 4-6:	Produktionsanlage der Firma Carbon Recycling International auf Island [Marlin 2018].....	45
Abbildung 4-7:	Darstellung zu den Handelsformen von Formaldehyd [Weissermel 1998].	47
Abbildung 4-8:	Keilstrichformel (links) und Skelettformel (rechts) für Ameisensäure.....	50

Abbildung 4-9: BASF-Verfahren zur Ameisensäureherstellung (AS= Ameisensäure, NHex ₃ =Trihexylamin) [Schaub 2011].	52
Abbildung 4-10: Prozess für die direkte Hydrierung von CO ₂ im zweiphasigen Reaktionssystem (csCO ₂ = überkritisches CO ₂ , IL = ionische Flüssigkeit) [Wesselbaum 2012].	53
Abbildung 5-1: Die Synthese von Polycarbonat (Eigene Abbildung nach [Roth 2007]).	58
Abbildung 5-2: Herstellungswege von Polycarbonaten aus CO ₂ , Erläuterungen im Text [Fleischer 2013].	58
Abbildung 5-3: Phosgenfreie Syntheserouten für die Synthese von Diphenylcarbonat (DPC) mit Kohlenstoffdioxid als Edukt [Wolf 2012].	60
Abbildung 5-4: Vereinfachtes Schema für die Herstellung von Polyether-Polycarbonat-Polyolen aus Epoxiden und CO ₂ [Wolf 2012].	60
Abbildung 5-5: Bildung von Polyurethan aus einem Diisocyanat und einem Diol, hier Ethandiol.	61
Abbildung 5-6: Einfacher Mechanismus und Beispiele für Grignard-Reaktionen [Pine 1987].	62
Abbildung 5-7: Reaktionsmechanismus für die Reaktion von CO ₂ mit einem Grignard-Reagenz [Breitmaier 2012] und einem Beispiel [Pine 1987].	63
Abbildung 6-1: Der Anteil von Proteinen, Kohlenhydraten und Fetten in verschiedenen Algenarten (Botryococcus, Chlorella und Scenedesmus) [Bley 2009].	66
Abbildung 6-2: Vergleich der jährlichen Erträge von Energiepflanzen mit Algen [Bley 2009].	67
Abbildung 6-3: Umwandlungsprozesse bei der Nutzung von Algen [DECHEMA 2016].	68
Abbildung 6-4: Spezifische Wachstumsrate als Funktion der Lichtstärke für <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (siehe Text) [Posten 2016].	69
Abbildung 6-5: Open-Pond Demonstrationsanlage (40 ha) von Sapphire Energy in Columbus, New Mexico, USA (Copyright Sapphire, USA) [DECHEMA 2016].	70
Abbildung 6-6: Schema eines Race-Way-Ponds [Posten 2016].	71
Abbildung 6-7: Photobioreaktoranlage Salata GmbH in Ritschenhausen [Bley 2009].	72
Abbildung 6-8: Schematische Anbindung der Algenversuchsanlage an das Kraftwerk [Görner 2015a].	73
Abbildung 6-9: Verfahrensschema der Algenversuchsanlage mit Blasenreaktor und Photobioreaktor ([RWE 2008], angepasst).	73
Abbildung 6-10: Produktion von trockener Algenbiomasse, nachgeschaltet einem offenen Race-Way Pond (Verändert auf Basis von [Piek 2011] und [GEA Group 2015]).	75
Abbildung 6-11: Schematische Darstellung von möglichen End- und Nebenprodukten bei der Nutzung von Algen [Buck 2013].	76
Abbildung 7-1: Blick auf die Anlage am Standort Mainz mit Elektrolysehalle (hinten), Verdichter (Container links) und Gasspeicher (Bildmitte) [Aichinger 2017].	82
Abbildung 7-2: Blockschaltbild der Power-to-Gas-Anlage am Standort Mainz [Koob 2018a] [Koob 2018b].	82
Abbildung 7-3: Elektrolyseur am Standort Ibbenbüren [Bohn 2018].	83
Abbildung 7-4: Wärmenutzung und Verluste für die Elektrolyseanlage [Bohn 2017].	84

Abbildung 7-5: Biogasanlage (links) und Power-to-Methan-Anlage der Firma Audi (rechts) am Standort Werlte [Basshuysen 2015].	85
Abbildung 7-6: Anordnung der Elektrolyseure [Moormann 2018] und deren technische Daten [Rieke 2013] am Standort Werlte.....	86
Abbildung 7-7: Methanisierungsanlage am Standort Werlte [Basshuysen 2015].	87
Abbildung 7-8: Aufbau der Power-to-Gas-Anlage am Standort Falkenhagen [Schoof 2012].	88
Abbildung 7-9: Methanisierungsanlage am Standort Falkenhagen [Verleger 2018].	89
Abbildung 7-10: Mögliches Überangebot an elektrischer Energie für Power-to-Gas-Prozesse.	91
Abbildung 10-1: Kohlenstoffkreislauf, Angaben in 10^9 Tonnen Kohlenstoff [Binnewies 2016, S. 538].	115
Abbildung 10-2: Langfristiger Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in der Luft, gemessen auf dem Vulkan Mauna Loa (Hawaii) [Binnewies 2016].	116
Abbildung 10-3: Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in der Luft an verschiedenen Standorten [UBA-HP].	116
Abbildung 10-4: Vereinfachte Darstellung zum Treibhauseffekt [Bank 1994 (bearbeitet)].	117
Abbildung 10-5: Vereinfachte Darstellung zu den drei verschiedenen CO ₂ -Abtrennverfahren [Fischedick 2015].	120

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Abkürzungen und Prozesse zum Begriff "Power-to-X".	6
Tabelle 2-2:	Kohlenstoffdioxid-Rohgasquellen [Krinninger 2001].	12
Tabelle 2-3:	Partialdruck von Kohlenstoffdioxid in verschiedenen Gasen [Winnacker 2005].	13
Tabelle 2-4:	Anwendungen für die Nutzung von Kohlenstoffdioxid.	15
Tabelle 2-5:	Angaben zu deutschen CO ₂ -Emissionen [Thonemann 2019].	17
Tabelle 2-6:	Industriell eingesetzte Mengen an Kohlenstoffdioxid.	18
Tabelle 2-7:	Zusammenstellung von Daten zur Wasserstoffproduktion	25
Tabelle 2-8:	Aufteilung der Primärenergie in Deutschland für 2018 [AGEB 2018] [ABGEB 2020b].	28
Tabelle 4-1:	Zusammensetzung von Biogas und Erdgas, Daten aus [FNR 2013] und [SDB Erdgas].	36
Tabelle 4-2:	Vergleich der biologischen mit der katalytischen Methanisierung [Graf 2014a].	40
Tabelle 4-3:	Ältere Angaben für die Verwendung von Methanol in Gew.-% [Weissermel 1998].	42
Tabelle 4-4:	Zusammenstellung von Daten zur Produktion von Methanol.	43
Tabelle 4-5:	Vergleich der CO ₂ -Emissionen verschiedener Prozessketten für die Herstellung von Methanol [Kuckshinrichs 2010].	46
Tabelle 4-6:	Übersicht über industrielle Formaldehydprodukte und deren Anwendungen (nach [Salthammer 2010]).	48
Tabelle 4-7:	Zusammenstellung von Daten zur Produktion von Formaldehyd.	49
Tabelle 4-8:	Zusammenstellung von Daten zur Produktion von Ameisensäure.	51
Tabelle 4-9:	Mögliche Reduzierung der CO ₂ -Emissionen durch Produktion von C ₁ -Verbindungen auf Basis von CO ₂ .	54
Tabelle 6-1:	Wertstoffe in Mikroalgen [Bley 2009].	66
Tabelle 6-2:	Globaler Markt an Produkten aus Algen [Griehl 2011].	78
Tabelle 6-3:	Kohlenstoffdioxidemissionen und Produktionsmengen aus Algenkultivierung.	79
Tabelle 7-1:	Wirkungsgrade für verschiedene Power-to-Gas-Technologien [Sternner 2011].	90

1 Einleitung

In aktuellen Diskussionen und Entscheidungen auf politischer und gesellschaftlicher Ebene hat der Klimaschutz eine immer weiter zunehmende Bedeutung erlangt. Die Fakten zur Klimaveränderung werden vom Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)¹ zusammengetragen. Für den Klimaschutz, der durch verschiedene Treibhausgase beeinflusst wird, steht Kohlenstoffdioxid aufgrund der weltweit emittierten sehr großen Mengen im Focus. Kohlenstoffdioxid entsteht u.a. bei der Stromerzeugung durch Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle oder Erdgas.

Außerdem stellt im Zusammenhang mit dem Klimaschutz der Umgang mit Ressourcen in Verbindung mit dem Recycling von Abfällen ein vielfältiges Themenfeld dar. Hier kommt beispielsweise dem Metall Lithium und den Metallen der Seltenen Erden eine große Bedeutung zu, denn diese Stoffe sind für dem Klimawandel entgegen wirkende Technologien wie die Herstellung von Batterien und Elektromotoren sehr wichtig. Ferner sind Kunststoffe aufgrund der relativ neuen Probleme durch Mikroplastik Gegenstand von politischen Debatten und Entscheidungen.

Der Klimaschutz und der Umgang mit Ressourcen können als Umweltschutzprobleme aufgefasst werden, wenn man den allgemein genutzten Betrachtungsrahmen für den Umweltschutz erweitert.

In der Vergangenheit wurde durch Umweltschutz ein möglichst hohes Schutzniveau für die Kompartimente Luft, Wasser und Boden angestrebt, indem schädliche Einwirkungen durch emittierte Schadstoffe vermieden werden. Bekanntestes Beispiel ist die Limitierung der Schwefeldioxidemissionen insbesondere aus Kohlekraftwerken, damit es zu keiner negativen Beeinträchtigung der Wälder durch sauren Regen kommt.

Bedenkt man, dass auf ungenutzte Bodenschätze und andere Ressourcen letztlich keine mit negativen Umweltauswirkungen belasteten Prozesse wie Gewinnung, Aufbereitung und Verwendung entfallen, so kann der sparsame Umgang mit Ressourcen als Beitrag zum Umweltschutz aufgefasst werden. Erreicht werden kann dies u.a. durch optimierte Produktionsprozesse oder ein verstärktes Recycling von Abfällen.

Ähnliche Überlegungen ergeben sich für den Klimaschutz, der maßgeblich durch die Nutzung der fossilen Ressourcen wie Kohle, Erdöl oder Erdgas bestimmt wird². Der überwiegende Teil dieser Ressourcen wird für die Bereitstellung von mechanischer, thermischer oder elektrischer Energie in Verbrennungsprozessen eingesetzt, wobei klimaschädliches Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre abgegeben wird. Würden die fossilen Ressourcen im Erdreich verbleiben, so würden auch durch Vermeidung der Gewinnungs- und Aufbereitungsprozesse Beiträge zum Umweltschutz geleistet und durch die unterbliebene Verwendung der Klimaschutz unterstützt.

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass es mit Blick auf den Klimaschutz für die Minderung der Emissionen von Kohlenstoffdioxid im Prinzip drei verschiedene Wege gibt:

Einen einfachen Ansatz bietet die Verbrauchsminderung von fossilem Kohlenstoff. Erreichen lässt sich dies im Energiebereich durch einen reduzierten Energieverbrauch mit Hilfe von Maßnahmen zum Energiesparen oder einer effizienteren Energienutzung. Als Beispiele seien sparsamere Antriebe bei Mobilitätsanwendungen oder ein reduzierter Wärmebedarf durch bessere Gebäudeisolation angeführt. Hinzu kommen Optimierungen im Produktionsbereich einschließlich Recyclingmaßnahmen, die zu einem verminderten

¹ Die Erkenntnisse des IPCC werden regelmäßig in Studien auf der Homepage der Institution (<https://www.ipcc.ch/>) veröffentlicht.

² Kernenergie wurde aufgrund des absehbaren Ausstiegs hier nicht berücksichtigt.

Bedarf an Energie bzw. an anderen Ressourcen (u.a. Metalle) führen. Letztlich ist auf diesem Weg der Klimaschutz direkt mit dem Schutz von Ressourcen verbunden.

Eine zweite Möglichkeit wäre ein Umstieg auf erneuerbare Energien. Dazu gehören erneuerbare Kohlenstoffquellen in Form von Biomasse sowie insbesondere die Nutzung der Wind- und Solarenergie. Die erwähnten erneuerbaren Energien sind technisch ausgereift und liefern größere Anteile zur Energieversorgung; Wind- und Solarenergie haben bereits heute einen hohen Anteil an der Bereitstellung von elektrischer Energie. Zu berücksichtigen ist, dass durch regenerativ erzeugte elektrische Energie alleine die Abhängigkeit der Industrie und des Verkehrssektors von fossilen Rohstoffen nicht gelöst wird.

Eine dritte Möglichkeit für den Klimaschutz bildet die direkte Minderung der Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre. Man kann entweder Kohlenstoffdioxid aus Gasströmen vor Einleitung in die Atmosphäre abtrennen oder das Kohlenstoffdioxid direkt durch geeignete Technologien aus der Atmosphäre entnehmen. Im zweiten Fall stellen allerdings die relativ geringen Konzentrationen eine technische Herausforderung dar.

Für den nachfolgenden Umgang mit dem aus den Gasströmen oder der Atmosphäre abgeschiedenen Kohlenstoffdioxid existieren zwei prinzipielle Ansätze:

In Betracht kommt einerseits eine Lagerung des Kohlenstoffdioxids, beispielsweise in tiefliegenden Gesteinsschichten oder in großen Tiefen der Ozeane. Dieser Weg hat in der Vergangenheit im Zusammenhang mit dem Bau und Betrieb von Kohlekraftwerken zumindest in Deutschland keine Akzeptanz gefunden. Hinzu kommt, dass die eingerichteten Läger nur eine begrenzte Kapazität aufweisen und die Langzeitstabilität beachtet werden muss. Zudem würden weiterhin fossile Ressourcen verbraucht, die langfristig nur beschränkt zur Verfügung stehen.

Der zweite Ansatz sieht die Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Ausgangsstoff für die Herstellung von chemischen Grund- und Wertstoffen vor. Beispielsweise kann aus Kohlenstoffdioxid Methan, der Hauptbestandteil von Erdgas oder Methanol, ein wichtiger Basisstoff der chemischen Industrie, hergestellt werden.

Diese chemischen Prozesse wurden in der Vergangenheit aus zwei Gründen nicht genutzt. Die hohe chemische Stabilität des Kohlenstoffdioxidmoleküls erfordert reaktionsfähige Partner, die ihrerseits mit hohem Aufwand hergestellt werden müssen. Außerdem weist Kohlenstoffdioxid in Bezug auf Lebewesen nur eine sehr geringe Giftigkeit auf; von Pflanzen wird es für den Aufbau von Biomasse durch Photosynthese benötigt. Folglich spielte Kohlenstoffdioxid im Rahmen früherer Umweltschutzmaßnahmen (siehe oben im Text) keine Rolle. Es existierten keine Emissionsgrenzwerte oder andere Limitierungen, so dass Kohlenstoffdioxid aus technischen Prozessen unkontrolliert in die Atmosphäre abgegeben wurde.

Erst im Zusammenhang mit den notwendigen Anstrengungen für den Klimaschutz nahm das allgemeine Interesse an der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid zu. Gestärkt wird das Interesse heute durch die Verfügbarkeit von überschüssiger elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen, die aufgrund nicht ausreichender Stromnetze u.a. zur Bereitstellung von Wasserstoff als reaktionsfähigen Partner für Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in Methan genutzt werden kann.

1.1 Problemstellung

Im vorangegangenen Text wurden mit Blick auf den Klimaschutz drei prinzipielle Wege zur Reduktion der Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Atmosphäre vorgestellt. Neben einem effizienten bzw. sparsamen Umgang mit Energie und dem Ausbau erneuerbarer Energien bietet sich eine stoffliche Nutzung von Kohlenstoffdioxid an.

Einen relativ einfachen Einstieg in entsprechende Lösungsansätze und deren Einschätzung bietet die Auffassung von Kohlenstoffdioxid als Abfall³. Kohlenstoffdioxid ist nicht das Zielprodukt der Prozessanlagen, aus denen das Gas als Emission austritt und ist – als Abfall betrachtet – zu vermeiden bzw. durch stoffliche Nutzung zu recyceln.

Diesem Ansatz folgend steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit die stoffliche Nutzung von Kohlenstoffdioxid zur Gewinnung von chemischen Grund- und Wertstoffen. Das erste Aufgabenfeld umfasst eine Zusammenstellung von möglichen chemischen Prozessen mit Kohlenstoffdioxid an Hand der Literatur. Es sollen Prozesse betrachtet werden, bei denen entstandenes Kohlenstoffdioxid nach einer Umwandlung in einen Wertstoff erneut in die Wertschöpfungskette eingespeist werden kann. Damit soll der Frage nachgegangen werden, welche Prozesse es neben den zur Zeit intensiv betrachteten Power-to-Gas-Verfahren noch gibt, an denen Kohlenstoffdioxid beteiligt ist. Im Fokus stehen dabei Technologien, die im technischen Maßstab genutzt werden oder zukünftig werden können.

Zusätzlich zu der Beschreibung der einzelnen Prozesse sollen die Auswirkungen dieser Prozesse betrachtet werden. Dabei geht es um die möglichen Beiträge zum Klimaschutz durch die vermiedenen Kohlenstoffdioxidemissionen. Einen einfachen Weg bieten hier Mengenvergleiche der möglichen CO₂-Einsparungen im Vergleich zu den gesamten CO₂-Emissionen.

Die Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in Wertstoffe erfordert u.a. aufgrund der Stabilität des Kohlenstoffdioxid-Moleküls entweder einen hohen Energiebedarf oder reaktive Reaktionspartner. Reaktive Reaktionspartner wie energetisch aufwändig erzeugter Wasserstoff werden nicht nur für die aktuell diskutierten Prozesse mit Kohlenstoffdioxid eingesetzt, sondern auch in Raffinerien oder der Chemieindustrie.

Somit ergibt sich als zweite Aufgabenstellung in der vorliegenden Arbeit eine Untersuchung der Auswirkungen der betrachteten Prozesse auf andere Industriesektoren. Dies bedeutet, dass eine alternative Nutzung der reaktionsfähigen Reaktionspartner wie Wasserstoff erfasst werden muss.

Die erwähnten Aufgabenstellungen berühren am Rand mehrere umfangreiche Themen, so dass Beschränkungen erforderlich werden. Sinnvoll ist das Ausklammern von gut abgrenzbaren Themen, die in den vergangenen Jahren intensiv beschrieben wurden. Dazu gehört die Abscheidung bzw. die Gewinnung von Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen, die in der Vergangenheit im Rahmen des Themenfelds "Carbon Capture and Storage" (CCS) für Entwicklungen neuer Kraftwerkstechniken untersucht wurden. Die vorliegende Arbeit enthält zu diesem Thema eine kurze Beschreibung und ein Literaturverzeichnis im Anhang (Kapitel 10.3 und 10.4). Außerdem werden diejenigen Verfahren nicht betrachtet, bei denen Kohlenmonoxid im Mittelpunkt steht und Kohlenstoffdioxid lediglich indirekt über das Boudouard-Gleichgewicht⁴ oder andere Reaktionen beteiligt ist. Zu diesen Verfahren gehören beispielsweise die Power-to-Liquid-Prozesse, die maßgeblich auf der Fischer-Tropsch-Synthese aufbauen.

³ Rechtlich unterliegt Kohlenstoffdioxid als gasförmige Emission allerdings dem Immissionsschutzrecht und nicht dem Abfallrecht. Eine entsprechende Betrachtung befindet sich im Anhang in Kapitel 10.2.

⁴ Das Boudouard-Gleichgewicht beschreibt das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoff und Kohlenmonoxid.

1.2 Vorgehensweise

Die nachfolgende Abhandlung enthält im folgenden Abschnitt zuerst eine Erläuterung zu dem oft verwendeten Begriff Power-to-X. Ferner werden für ein Verständnis der Nutzungswege von Kohlenstoffdioxid und der entsprechenden chemischen Reaktionen die Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff als einer der wichtigsten Reaktionspartner beschrieben. Mit Blick auf die möglichen Beiträge der stofflichen Kohlenstoffdioxidnutzung zum Klimaschutz wird ergänzend auf den Energieverbrauch in Deutschland eingegangen.

Anschließend werden bereits etablierte technische Nutzungen von Kohlenstoffdioxid vorgestellt und die Möglichkeiten zur Herstellung von Methan, Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure (C₁-Verbindungen) auf Basis von Kohlenstoffdioxid behandelt.

In Abschnitt 5 werden weitere Anwendungen von CO₂ vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf technisch umsetzbaren Verfahren liegt. Anschließend werden die CO₂-Nutzung im Zusammenhang mit der Kultivierung von Algen und ausgewählte Power-to-X-Anlagen vorgestellt. Den Abschluss der vorliegenden Arbeit bildet eine Zusammenfassung.

2 Grundlagen zu Verfahren und Stoffen

In diesem Abschnitt werden wichtige Basisinformationen zusammengestellt, um die weiter unten im Text präsentierten Wege zur Nutzung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) als alternative Kohlenstoffquelle und deren zukünftige Bedeutung besser verstehen zu können.

Zuerst werden die verschiedenen Abkürzungen für Power-to-Gas-Technologien kurz erläutert, die im Zusammenhang mit der Energiewende, der Sektorkopplung und der CO₂-Nutzung verwendet werden.

Für eine Einschätzung der Möglichkeiten zur stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid ist eine Betrachtung der Stoffeigenschaften und bisherigen Verwendung einschließlich entsprechender Reaktionspartner notwendig. Daher wird im zweiten Kapitel zunächst auf Kohlenstoffdioxid eingegangen. Anschließend wird Wasserstoff (H₂) betrachtet, der im Bereich der Power-to-X-Technologien einen wichtigen Reaktionspartner für Kohlenstoffdioxid darstellt und dafür durch die Elektrolyse von Wasser mit überschüssigem Strom¹ erzeugt wird. Das vierte Kapitel in diesem Abschnitt enthält eine kurze Beschreibung von Sauerstoff (O₂), der bei der Elektrolyse von Wasser neben Wasserstoff gebildet wird.

Abschließend erfolgt eine kurze Darstellung des allgemeinen Energiebedarfs in Deutschland, um erreichbare Beiträge der betrachteten Prozesse zum Klimaschutz einschätzen zu können.

2.1 Erläuterung zu dem Begriff Power-to-X (PtX)

Im Zusammenhang mit der Energiewende werden die sogenannten Power-to-X-Technologien zur Sektorkopplung als Schlüsseltechnologien angesehen, denn (überschüssiger) elektrischer Strom wird mit diesen Verfahren in andere Energieformen oder Produkte umgewandelt. Allerdings werden mit dem Begriff "Power-to-X" und ähnlichen Abkürzungen sehr unterschiedliche Technologien erfasst, so dass sich ein schwer abzugrenzendes Themenfeld ergibt.

Ergänzend ist anzumerken, dass die Umwandlung von elektrischem Strom in andere Energieformen keine wirklich neue Technologie ist, denn ab den 50er Jahren bis in die 80er Jahre hinein wurden Nachtspeicheröfen für die Nutzung von nachts anfallendem (Überschuss)-Strom aus Kraftwerken propagiert.

Im Begriff "Power-to-X" steht "Power" für elektrischen Strom. Das "X" umfasst einerseits den elektrolytischen Prozess zur Bildung von Wasserstoff und zum Teil zusätzlich nachfolgende, katalytische Reaktionen zur Herstellung von Methan unter Nutzung von CO₂. Andererseits werden Produkte aus nachfolgenden Prozessen zur Herstellung von Chemikalien und Treibstoffen sowie die Bereitstellung von Wärme erfasst. Eine Zusammenstellung der Abkürzungen aus der Literatur und Erläuterungen Tabelle 2-1 (S. 6).

Aus der kurzen Beschreibung in Tabelle 2-1 ergibt sich, dass die verwendeten Abkürzungen nicht eindeutig definiert sind und Überschneidungen zwischen den einzelnen Abkürzungen vorkommen. Methan und Methanol können als Kraftstoff aufgefasst werden; ferner ist eine eindeutige Abgrenzung zwischen Power to Fuels und Power to Liquids nicht möglich.

¹ Aufgrund von Netzengpässen oder anderen Problemen nicht direkt nutzbarer Strom aus erneuerbaren Energien.

Tabelle 2-1: Abkürzungen und Prozesse zum Begriff "Power-to-X".

Power-to-Gas (PtG)	<ul style="list-style-type: none"> - Erzeugung von H₂ aus Wasser durch Elektrolyse - Erzeugung von H₂ aus Wasser durch Elektrolyse und Einspeisung in das Erdgasnetz - Erzeugung von Methan und Einspeisung in das Erdgasnetz
Power-to-Heat (PtH)	<ul style="list-style-type: none"> - Einsatz von Widerstandsheizungen - Nutzung von Wärmepumpen
Power-to-Chemicals(PtC)	<ul style="list-style-type: none"> - Herstellung verschiedener Chemikalien (Methanol usw.)
Power-to-Fuels (PtF)	<ul style="list-style-type: none"> - Umwandlung von Strom in Kraftstoffe
Power-to-Liquids (PtL)	<ul style="list-style-type: none"> - Produktion von flüssigen Brennstoffen (E-Fuels) durch Fischer-Tropsch Synthese oder andere Prozesse - Herstellung von verflüssigtem Erdgas (LNG - Liquefied Natural Gas)

Aus Sicht des Autors gehören nicht alle in der Tabelle 2-1 aufgeführten Prozessbeschreibungen in die Gruppe der aktuell diskutierten Power-to-X-Prozesse. Bei Wärmepumpen wird die eingesetzte elektrische Energie nicht wie bei Widerstandsheizungen zur direkten Wärmeerzeugung eingesetzt, sondern zum konventionellen elektrischen Betrieb des Kompressors in der Wärmepumpenanlage.

Außerdem muss der Betrachtungsrahmen bzw. der Bilanzraum der einzelnen Power-to-X-Prozesse genauer betrachtet werden. Die Überführung von durch Elektrolyse erzeugtem Wasserstoff mit Kohlenstoffdioxid in Methan erfordert eine Kohlenstoffdioxid-Quelle. Betrachtet man im Rahmen von Power-to-Chemicals (PtC) die Herstellung von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren, so muss neben elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff auch Stickstoff zur Verfügung stehen. Die Methanol-Synthese aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff verläuft bei relativ milden Bedingungen sehr selektiv, bei einer Fischer-Tropsch-Synthese entsteht ein Gemisch an Verbindungen (langkettige Kohlenwasserstoffe), das aufgearbeitet werden muss.

Demgemäß entstehen im Zusammenhang mit Power-to-X-Prozessen neben den nicht eindeutig verwendeten Abkürzungen für die einzelnen Prozesse ergänzend Schwierigkeiten bei der Abgrenzung des Betrachtungsrahmens.

2.2 Kohlenstoffdioxid

2.2.1 Allgemeine Informationen zu Kohlenstoffdioxid

Die Verbindung Kohlenstoffdioxid² (CO₂) besteht aus den chemischen Elementen Sauerstoff und Kohlenstoff, die in der Atmosphäre und der Erdkruste in großen Mengen vorkommen. Sauerstoff ist am Aufbau der Erdkruste mit 49,4 % beteiligt [Holleman-W. 1985], in der Atmosphäre sind ca. 10¹⁵ Tonnen Sauerstoff enthalten [Binnewies 2016]. Kohlenstoff bildet die wesentliche Basis für das gesamte Pflanzen- und Tierreich; der Gehalt in der Erdkruste beträgt ca. 0,09 % [Holleman-W. 1985].

² Zusätzlich wird die vereinfachte Bezeichnung "Kohlendioxid" verwendet.

Nach Angaben in [Hollemann-W. 1985] stellt Kohlenstoffdioxid mit der Summenformel CO_2 eines von insgesamt vier Oxiden des Kohlenstoffs dar³. Diese Zusammensetzung von Kohlenstoffdioxid wurde von dem französischen Physiker Lavoisier im Jahr 1780 entdeckt und als "acide-carbonique"⁴ bezeichnet [Krininger 2001].

Aus den Abständen im linear aufgebauten CO_2 -Molekül ergibt sich, dass zwischen dem Kohlenstoffatom und den beiden Sauerstoffatomen jeweils eine Doppelbindung existiert [Hollemann-W. 1985] (siehe Abbildung 2-1).

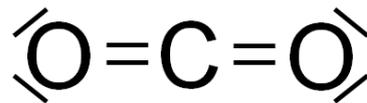


Abbildung 2-1: Strukturformel von CO_2 .

Kohlenstoffdioxid liegt unter normalen Raumbedingungen (25 °C, Atmosphärendruck) gasförmig vor und ist farblos, geruch- und geschmacksneutral. Bei 0 °C und 1,0131 bar beträgt die Dichte von Kohlenstoffdioxid 1,98 kg/m^3 und ist somit deutlich größer als die Dichte von Luft (1,29 kg/m^3) unter gleichen Bedingungen [Netz 1996].

Weitere Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid ergeben sich aus dem entsprechenden Zustandsdiagramm, das in Abbildung 2-2 dargestellt ist. Das Diagramm enthält die Bedingungen für den gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand.

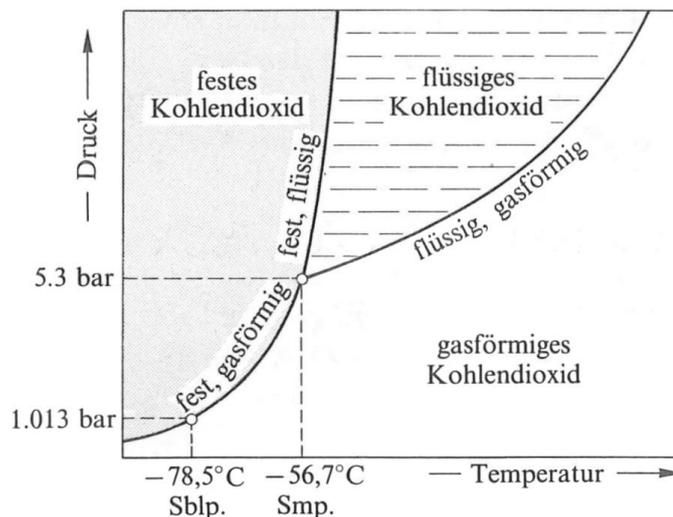


Abbildung 2-2: Zustandsdiagramm für Kohlenstoffdioxid, nicht maßstabsgetreu [Hollemann-W. 1985]⁵.

³ Bei den anderen Verbindungen handelt es sich um Kohlenmonoxid (CO), Kohlensuboxid (C_2O_3) Mellithsäureanhydrid (C_{12}O_6).

⁴ Der bis heute eigentlich nicht korrekte Handelsname "Kohlensäure" für CO_2 beruht auf dieser Bezeichnung.

⁵ Ein Vergleich der Angaben für Druck und Temperatur in verschiedenen Quellen zeigt Abweichungen in den Nachkommastellen.

Für technische Anwendungen ist von Bedeutung, dass bei der Entspannung von flüssigem CO₂ aus Tanks oder Gasflaschen bei Raumtemperatur neben gasförmigen CO₂ zum Teil festes, schneeförmiges CO₂ entsteht. Die Ursache hierfür ist, dass die für den ablaufenden Verdampfungsprozess erforderliche Energie dem ausströmenden CO₂ entzogen wird und es in Folge dessen zu einer starken Abkühlung kommt. Der CO₂-Schnee wird in Pressen zu Blöcken oder über Lochscheiben zu Pellets geformt und kommt unter dem handelsüblichen Namen Trockeneis u.a. für Kühlzwecke in den Handel. Trockeneis weist eine Temperatur von -79 °C auf. [Krininger 2001]

Entsprechend dem Zustandsdiagramm in Abbildung 2-2 geht festes Kohlenstoffdioxid bei Umgebungsdruck durch Sublimation direkt in den gasförmigen Zustand über. Eine flüssige Phase existiert unter diesen Druckbedingungen nicht. Diese Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid bilden die Grundlage für verschiedene technische Anwendungen (siehe weiter unten im Text).

Eine Koexistenz der gasförmigen, festen und flüssigen Phase am sogenannten Tripelpunkt erfordert eine Temperatur von -56,7 °C und einen Druck von 5,3 bar. Eine flüssige Phase, die für Lagerung und Transport von Kohlenstoffdioxid wichtig ist, existiert nur im Temperaturintervall zwischen -56,7 und 31 °C bei Drücken oberhalb von 5,3 bar [Krininger 2001].

Nicht dargestellt in Abbildung 2-2 ist der kritische Punkt, der bei 31,0 °C und 76,26 bar liegt [Holleman-W, 1985]. Oberhalb dieser Bedingungen ist eine Verflüssigung von CO₂ nicht mehr möglich und die entsprechende Phasengrenze (flüssig-gasförmig) verschwindet. Der kritische Punkt stellt das Ende der Dampfdruckkurve dar, die Abbildung 2-2 mit "flüssig, gasförmig" bezeichnet ist.

In der Natur kommt Kohlenstoffdioxid sowohl in freier als auch in gebundener Form vor. Das Gas ist in der Umgebungsluft, dem Meerwasser, vielen Mineralquellen und vulkanischen Gasen enthalten. Die Konzentration in der Umgebungsluft wird mit 400 ppm⁶ (0,04 Vol.-%) angegeben [DECHEMA 2017] [Neumann 2014] [UBA 2008]. Der Anstieg seit dem vorindustriellen Zeitalter wird mit 120 ppm angegeben [BMBF 2015].

Allgemein wird Kohlenstoffdioxid bei der Atmung von Organismen gebildet. In geschlossenen Räumen, in denen viele Personen anwesend sind, steigt dementsprechend die Kohlenstoffdioxidkonzentration an. Konzentrationen unter 1000 ppm in der Raumluft gelten als unbedenklich [Neumann 2014] [UBA 2008].

Ferner entsteht CO₂ bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Stoffen mit Luft bzw. Sauerstoff, insbesondere beim Einsatz von Erdgas, Braun- und Steinkohle zur Bereitstellung von elektrischer Energie oder Wärme. Große Mengen werden auch bei der Herstellung von Baustoffen (Kalkbrennen, Zementproduktion) freigesetzt.

Kohlenstoffdioxid ist außerdem Bestandteil von Gasen, die bei Gär- und Faulprozessen gebildet werden. In gebundener Form ist Kohlenstoffdioxid in sehr großen Mengen in Gesteinen und Mineralen enthalten; beispielsweise in Kalkstein, Kreide, Marmor oder Dolomit. [Holleman-W. 1985]

Auf der anderen Seite verwandeln Pflanzen, Algen, verschiedene Bakterien und Archaeen Kohlenstoffdioxid in Biomasse. Dies geschieht u.a. im Rahmen der Photosynthese, bei der Kohlenstoffdioxid und Wasser mit Hilfe von Licht in Glucose und Sauerstoff umgesetzt werden.

⁶ Unter Normbedingungen (Druck 1,013 bar, 0 °C) entsprechen 400 ppm etwa 800 mg/m³.

Aus diesen Eigenschaften des Kohlenstoffdioxids ergibt sich, dass diese Verbindung maßgeblich am globalen Zusammenspiel zwischen Atmosphäre, Lithosphäre und Biosphäre beteiligt ist und somit von fundamentaler Bedeutung für den weltweiten Kohlenstoffkreislauf ist. Eine kurze Beschreibung dieses Kohlenstoffkreislaufs befindet sich im Anhang (Kapitel 10.1).

Obwohl CO₂ allgegenwärtig vorkommt und nicht giftig ist, existieren beim Umgang mit dem Stoff verschiedene Gefahren. Erhöhte Konzentrationen von Kohlenstoffdioxid führen zu einer beschleunigten Atmung und Kopfschmerz. Sehr hohe Konzentrationen in der Umgebungsluft können ein Ersticken verursachen, denn die Atmung wird nicht unterstützt. Zusätzlich kann ein Kontakt mit flüssigem, sehr kaltem Kohlenstoffdioxid, dessen Austritt aus Gasflaschen möglich ist, eventuell Kaltverbrennungen oder Erfrierungen herbeiführen. [SDB CO₂]

Die Kohlenstoffdioxidkonzentration am Arbeitsplatz wird durch Technische Regeln für Gefahrstoffe⁷ auf 5000 ppm bzw. 9100 mg/m³ beschränkt. Die höhere Dichte des Kohlenstoffdioxids kann dazu führen, dass die Umgebungsluft verdrängt wird. Dies ist insbesondere bei tieferliegenden Räumen zu beachten.

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid wurden aus den H-Sätzen (Hazard Statements) und P-Sätzen (Precautionary Statements) des global harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien⁸ die folgenden Hinweise zugeordnet [SDB CO₂]:

H 280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.

P 403: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

2.2.2 Chemische Eigenschaften von CO₂

Kohlenstoffdioxid ist eine thermisch sehr stabile Verbindung, deren exotherme Standardbildungsenthalpie mit 393,77 kJ/mol [Holleman-W. 1985] angegeben wird. Die Umkehrung der Bildungsreaktion ist demzufolge sehr energieaufwändig, so dass Kohlenstoffdioxid erst bei hohen Temperaturen unter Abgabe von Sauerstoff in Kohlenmonoxid (CO) übergeht. In Abbildung 2-3 (S. 10) ist der Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Nach Angaben in [Holleman-W. 1985] liegt unter Umgebungsdruck bei 1205 °C lediglich ein Anteil von 0,032 % als Kohlenmonoxid vor, bei 2606 °C steigt der Kohlenmonoxid-Anteil auf 51,7 %. Aus diesen Eigenschaften folgt, dass CO₂ nur ein sehr schwaches Oxidationsmittel ist, andererseits Kohlenstoff und Kohlenmonoxid starke Reduktionsmittel darstellen.

Die hohe Stabilität von Kohlenstoffdioxid ist im Rahmen der stofflichen Nutzung von Bedeutung. Für eine chemische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid sind entweder reaktionsfähige (energiereiche) Partner, thermische, elektrische oder Sonnenenergie (Strahlungsenergie) erforderlich. Zusätzlich benötigt man oft Katalysatoren für eine Aktivierung und selektive Umwandlung von Kohlenstoffdioxid. [Walther 2007]

Als reaktionsfähiger Partner bieten sich beispielsweise Wasserstoff oder Epoxide an. Außerdem kann durch geeignete Sekundärreaktionen eine Verschiebung der Gleichgewichtslage eingeleitet werden.

⁷ Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte. TRGS 900. Festgelegt vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS).

⁸ Das Globally Harmonized System of Classification, Labelling and Packaging of Chemicals (GHS) ist ein weltweites System zur Einstufung von Chemikalien. Es stammt von den Vereinten Nationen und wurde durch eine europäische Verordnung 1272/2008 in der EU verbindlich eingeführt.

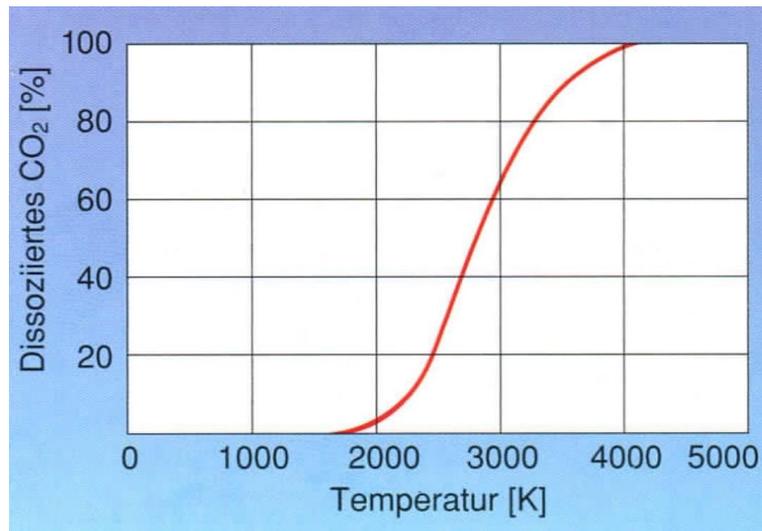


Abbildung 2-3: Dissoziation von CO₂ [Krinninger 2001].

Kohlenstoffdioxid weist in Wasser eine hohe Löslichkeit auf, die maßgeblich von der Temperatur und dem Druck bestimmt wird. Die entsprechenden Zusammenhänge können Abbildung 2-4 entnommen werden.

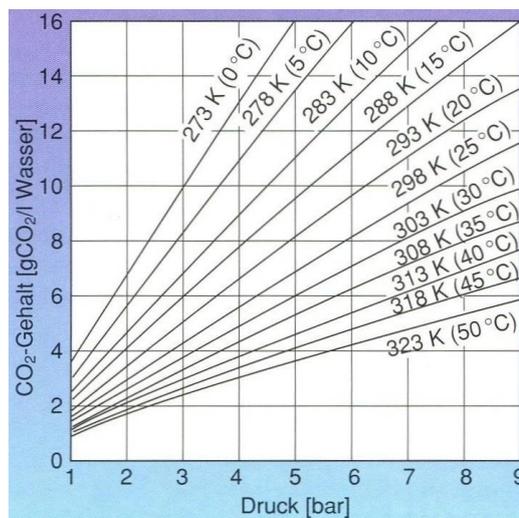
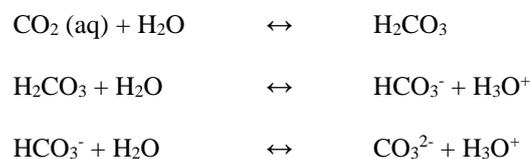


Abbildung 2-4: Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. [Krinninger 2001]

Entsprechend der Darstellung in Abbildung 2-4 steigt die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser mit zunehmendem Druck. Steigende Temperaturen führen bei konstantem Druck zu geringerer Löslichkeit. Nach der Lösung in Wasser reagiert Kohlenstoffdioxid anschließend in geringem Umfang mit Wasser zur Kohlensäure H₂CO₃. Folglich kann man Kohlenstoffdioxid als Anhydrid der Kohlensäure auffassen. Durch Dissoziation der Kohlensäure entstehen Hydrogencarbonat-Ionen (HCO₃⁻) und Carbonat-Ionen (CO₃²⁻):



Das Gleichgewicht der chemischen Reaktionen liegt auf der Seite des im Wasser gelösten Kohlenstoffdioxids ($\text{CO}_2(\text{aq})$), so dass in der wässrigen Phase nur sehr geringe Konzentrationen an Hydrogencarbonat- und Carbonat-Ionen vorliegen. Der Anteil des mit Wasser reagierenden Kohlenstoffdioxids wird mit 0,2 % angegeben; die wässrige Lösung wirkt aufgrund der sehr geringen H_3O^+ -Konzentration nur als schwache Säure [Holleman-W. 1985]. Der pH-Wert für wässrige Lösungen von Kohlenstoffdioxid liegt bei 3,7, durch Druckerhöhung fällt der pH-Wert auf 3,3 [Krininger 2001].

Im Alltag wird in verschiedenen Getränken enthaltenes Kohlenstoffdioxid als Kohlensäure bezeichnet. Das Kohlenstoffdioxid wird hier entweder als künstlicher Zusatz in Limonaden oder Mineralwässern eingesetzt oder stammt aus der alkoholischen Gärung.

Wie oben im Text bereits erwähnt, ist CO_2 eine thermisch sehr stabile Verbindung. Zu den weiteren Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid gehört, dass dieser Stoff nicht brennbar ist und somit in der Regel zur Bekämpfung von Feuern eingesetzt werden kann.

Diese Eigenschaften bedeuten jedoch nicht, dass Kohlenstoffdioxid keine chemischen Reaktionen eingeht. Beispielsweise kann Kohlenstoffdioxid in einer endothermen Reaktion (Reaktionsenthalpie 172 kJ/Mol [Binnewies 2016]) durch glühende Kohle zu Kohlenstoffmonoxid reduziert werden:



Diese Gleichgewichtsreaktion wird als Boudouard-Gleichgewicht bezeichnet und durch Temperatur und Druck beeinflusst. Die Zusammensetzung der Gasatmosphäre bei 1,013 bar zeigt Abbildung 2-5.

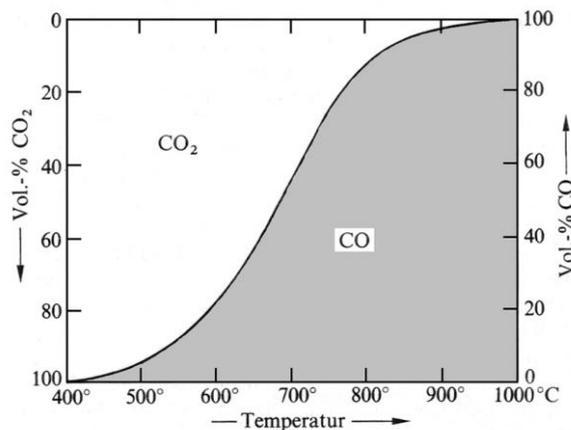


Abbildung 2-5: Zusammensetzung der Gasatmosphäre für das Boudouard-Gleichgewicht bei 1,013 bar [Holleman-W. 1985].

Bei der stark endothermen Reaktion des Boudouard-Gleichgewichts wirken sich hohe Temperaturen positiv auf die Bildung der Produkte aus; durch das zunehmende Gasvolumen werden bei einer Druckerhöhung die Edukte bevorzugt. Große Bedeutung hat das Boudouard-Gleichgewicht im Hochofenprozess der Stahlproduktion.

Interessant ist, dass Kohlenstoffdioxid mit brennenden, stark elektropositiven Metallen wie Calcium oder Magnesium reagiert. Als Reaktionsprodukte der stark exothermen Reaktionen entstehen das Metalloxid und elementarer Kohlenstoff [Binnewies 2016]:



2.2.3 Herstellung und Distribution von Kohlenstoffdioxid

Im vorangegangenen Text wurde bereits erwähnt, dass für Kohlenstoffdioxid verschiedene technische Anwendungen existieren. Die entsprechende Bereitstellung basiert auf verschiedenen Quellen, die in Tabelle 2-2 aufgeführt sind.

Tabelle 2-2: Kohlenstoffdioxid-Rohgasquellen [Krinninger 2001].

Natürliche Quellen	Der Austritt erfolgt entweder von selbst oder es werden für den Zugang Bohrungen durchgeführt. Der CO ₂ -Gehalt des geförderten Gases liegt abgesehen vom Feuchtigkeitsgehalt bei 99 bis 99,9 Vol. %.
Prozess-CO ₂	In chemischen Produktionsprozessen (z.B. Ammoniaksynthese) anfallendes CO ₂ stellt einen großen Beitrag zur CO ₂ -Produktion dar. Für die Abtrennung aus den Produktionsprozessen stehen verschiedene Technologien zur Verfügung (siehe z.B. [Hochgesand 1968]). Die prozessabhängige CO ₂ -Konzentration liegt zwischen 70 und 95 Vol. %, so dass eine wirtschaftliche Aufbereitung möglich ist.
Gärprozesse	Überwiegend betriebsinterne Nutzung von bei Gärprozessen in Brauereien anfallendem CO ₂ , zur technischen Nutzung stehen nur geringe Mengen zur Verfügung

Andere, in Tabelle 2-2 nicht erwähnte Möglichkeiten werden entweder nicht mehr angewendet oder hatten bisher keine Bedeutung. Eingestellt wurde die bis in die 70er Jahre genutzte Verbrennung von fossilen Brennstoffen, die lediglich zur Gewinnung von CO₂ diente [Krinninger 2001]. Ohne Bedeutung war in der Vergangenheit eine Gewinnung aus der Umgebungsluft, die mit etwa 0,04 Vol.-% nur sehr geringe Kohlenstoffdioxidkonzentrationen enthält. Genauere Daten zu möglichen Kohlenstoffdioxid-Quellen sind in Tabelle 2-3 aufgeführt.

⁹ Folglich lassen sich entsprechende Metallbrände nicht mit CO₂ löschen, sondern erfordern ein spezielles Löschmittel.

Tabelle 2-3: Partialdruck von Kohlenstoffdioxid in verschiedenen Gasen [Winnacker 2005].

CO ₂ -Quelle	CO ₂ -Partialdruck
CO ₂ Fraktion aus Sauer gaswäschen in Ammoniak- oder anderen Synthesegas bzw. H ₂ -Erzeugungsanlagen	1,0 bis 1,2 bar
CO ₂ -haltiges Abgas aus Fermentationsanlagen, z.B. Brauereien	0,9 bis 0,95 bar
CO ₂ aus Erdlagerstätten (auch in Mischung mit Kohlenwasserstoffen)	1,0 bis 30 bar
Erdgasreinigungsanlagen	1,0 bis 2,2 bar
Ethylenoxidanlagen	0,8 bis 0,85 bar
Säureneutralisationsanlagen	um 1 bar
Kalk- und Zementöfen	0,2 bis 0,3 bar
Rauchgas	0,09 bis 0,11 bar

Rauchgasströme aus konventionellen Kraftwerken, deren CO₂-Konzentrationen mit 10 bis 20 Vol. % niedriger sind als in kohlenstoffdioxidhaltigen Prozessgasen, wurden aus wirtschaftlichen Gründen bisher nicht genutzt [Krininger 2001]. Neben relativ geringen CO₂-Konzentrationen können im Rauchgas zusätzlich Katalysatorgifte enthalten sein, die einen zusätzlichen Reinigungsaufwand erforderlich machen würden [Ausfelder 2009].

Die immer wichtiger werdenden Klimaschutzziele, die verstärkt auch Regionen und Städte betreffen, fördern Entwicklungen zur CO₂-Abscheidung. Beispielsweise wurde an der niederländischen Müllverbrennungsanlage in Duiven eine Anlage zur CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas installiert [Pourkamal 2020].

Außerdem wurden im Rahmen der Entwicklung von Carbon Capture and Storage-Technologien (CCS) zur Minderung der CO₂-Emissionen aus Kraftwerken neue Kraftwerksvarianten und Abscheidetechniken diskutiert. Zu diesen neueren Kraftwerkskonzepten gehören auch Kraftwerke mit integrierter Vergasung (IGCC). Bei diesem Kraftwerkstyp entsteht durch die nach der Vergasung des Brennstoffs durchgeführte Shiftreaktion ebenfalls Kohlenstoffdioxid, das vergleichsweise wenige Verunreinigungen enthält (siehe Anhang 10.3 und Anhang 10.4).

Das Kohlenstoffdioxid-Rohgas aus den in Tabelle 2-2 aufgeführten Quellen muss für eine technische Nutzung gereinigt, verdichtet und anschließend verflüssigt werden. Zuerst werden freie Wasseranteile und gasförmige Verunreinigungen entfernt. In der nachfolgenden Verdichtung wird bereits der Enddruck von 14 bis 20 bar erreicht. Als weitere Reinigungsschritte schließen sich u.a. eine Trocknung über Molekularsiebe und eine Entfernung von eventuell noch vorhandenen organischen Stoffen durch Aktivkohle an. Abschließend erfolgt mit Hilfe einer Kälteanlage die energieintensive Verflüssigung im Temperaturbereich zwischen -35 und -20 °C. [Krininger 2001]

Allgemein ist davon auszugehen, dass mit einer abnehmenden Anzahl an Störstoffen im CO₂-Rohgas der Aufwand für die Reinigung abnimmt, denn es kann von einer geringeren Anzahl an Reinigungsstufen ausgegangen werden. Vorteilhaft ist ferner ein möglichst hoher CO₂-Partialdruck, so dass für die Produktion

einer vorgegebenen CO₂ Menge geringere Volumenströme und somit kleinere Aggregate eingesetzt werden können. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Stickstoffanteile in Rauchgasen zu beachten.

Das gereinigte und verflüssigte Kohlenstoffdioxid wird in Tanks bei einem Druck zwischen 13 und 17 bar bei einer Temperatur von -35 bis -25 °C in isolierten Behältern gelagert [Krininger 2001]. In den Handel kommt Kohlenstoffdioxid mit Eisenbahngüterwagen¹⁰, die speziell für den Gastransport ausgelegt sind oder Straßentankwagen. Insbesondere für die Anwendung im Laborbereich werden Druckgasflaschen verwendet.

2.2.4 Abscheidung von CO₂ aus der Atmosphäre

Im vorangegangenen Kapitel 2.2.3 wurden die bisherigen Herstellungswege zur technischen Gewinnung von Kohlenstoffdioxid vorgestellt, die auf der Nutzung von natürlichen Quellen, CO₂-haltigen Prozessgasen oder Gasströmen aus Gärprozessen basieren.

Im Zusammenhang mit Klimaschutzaktivitäten gewinnt eine neue Technologie an Bedeutung, bei der eine Entnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre im Mittelpunkt steht. Diese Technologie ist als Direct-Air-Capture (DAC) bekannt geworden und stellt eine Alternative zur Aufnahme von atmosphärischem CO₂ durch Biomasse dar. Die größte Herausforderung mit Blick auf einen energieeffizienten und wirtschaftlichen Betrieb entsprechender Anlagen stellt die sehr geringe CO₂-Konzentration in der Umgebungsluft (400 ppm \pm 0,04 Vol.-%) dar, so dass großen Luftmengen zu fördern sind. Dagegen ist als Vorteil für die Direct-Air-Capture-Technologie die räumliche Entkopplung von Emission und Abscheidung zu erwähnen. Die Anlagen zur CO₂-Abscheidung aus der Atmosphäre können genau dort errichtet werden, wo Kohlenstoffdioxid für weitere Prozesse benötigt wird.

Zukünftig wird die Bereitstellung von Kohlenstoffdioxid verstärkt durch DAC-Verfahren erfolgen müssen, denn Industrieprozesse mit Kohlenstoffdioxidemissionen werden langfristig weniger.

Mit Blick auf eine technische und damit kommerzielle Umsetzung dieser Technologie sind in der Vergangenheit insbesondere zwei Unternehmen in Erscheinung getreten. Dabei handelt es sich um die kanadische Firma Carbon Engineering (Calgary) und die Firma Climeworks (Zürich) aus der Schweiz. [Cressey 2015]

Die chemische Absorptionstechniken dieser beiden Unternehmen sind sehr unterschiedlich. Carbon Engineering verwendet für die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid einen Absorptionsprozess in einer Kaliumhydroxidlösung. Dagegen beruht die Technologie von Climeworks auf der Adsorption von Kohlenstoffdioxid an einem Granulat, das thermisch regeneriert wird. [Cressey 2015]

Der Entwicklungsstand der DAC-Abscheidungsprozesse wurde von Viebahn et al. [Viebahn 2018] [Viebahn 2019] genauer untersucht. Weitere Informationen findet man in der Literatur [Goepfert 2012] [House 2011] [Sanz-Perez 2016].

2.2.5 Technische Anwendungen von Kohlenstoffdioxid

Wie im vorangegangenen Text bereits stellenweise erwähnt wird Kohlenstoffdioxid in der Technik in verschiedenen Bereichen eingesetzt. In den meisten Anwendungen werden die oben im Text erwähnten Eigenschaften ausgenutzt ohne dass es zu einer chemischen Umsetzung kommt.

¹⁰ Ein Kesselwagen ist ein Eisenbahngüterwagen mit einem oder mehreren geschlossenen Behältern (z. B. unter Druck), der zum Transport von Flüssigkeiten und Gasen verwendet wird.

In Abhängig vom jeweiligen Anwendungsfall sind Druck, Temperatur und die Kohlenstoffdioxidkonzentration von Bedeutung. Tabelle 2-4 listet einzelne Einsatzgebiete auf. Weitere Beschreibungen und Erläuterungen für die Verwendung von Kohlenstoffdioxid findet man in der Literatur [BunsenG 2010].

Tabelle 2-4: Anwendungen für die Nutzung von Kohlenstoffdioxid.

- Bestandteil von Mineralwässern und alkoholfreien Getränken zur Verbesserung der Erfrischungswirkung und Haltbarkeit durch Minderung der Keimbildung. Kohlenstoffdioxid ist als E 290 als allgemeiner Zusatzstoff zugelassen¹¹.
- Einsatz als Schutzgas bei der Verpackung von Lebensmittel zur Verbesserung der Lagerfähigkeit, eingesetzt u.a. bei Kaffee, Fleischprodukten oder Backwaren.
- Anreicherung der Luft mit Kohlenstoffdioxid in Gewächshäusern zur Unterstützung der Photosynthese (Wachstumsbeschleunigung).
- Schutz von in Silos gelagerten Produkten gegen Schädlinge durch Abtötung von beispielsweise Insekten oder Larven.
- Kohlenstoffdioxid wird in Klimaanlage als Kältemittel genutzt (Bezeichnung R744).
- Einsatz von Kohlenstoffdioxid zum Explosionsschutz durch Inertisierung in Kohlestaubanlagen, Getreidelagern oder Tanks mit explosionsfähigen Flüssigkeiten.
- Kohlestoffdioxid wird als Feuerlöschmittel verwendet, Löschwasserschäden werden vermieden.
- Alkalische Abwässer, beispielsweise aus Molkereien, Papierherstellung oder Textilindustrie können mit Kohlenstoffdioxid neutralisiert werden.
- Zur Vermeidung von Korrosion in Trinkwasserleitungen kann bei Bedarf mit Kohlenstoffdioxid und Kalkmilch¹² die gewünschte Karbonathärte eingestellt werden.

Für das Fügen von Werkstoffen können verschiedene Schweißverfahren angewendet werden. Vielfältig einsetzbar ist das Schutzgasschweißen, bei dem u.a. Kohlenstoffdioxid als Schutzgas vor dem Einfluss der umgebenden Atmosphäre und zur Wärmeabfuhr dient. Neben dem Fügen von Werkstoffen wird der Einsatz von CO₂ für das Schneiden und Bohren untersucht [Engelmeier 2016]. Hier ist das Wasserstrahlschneiden zwar etabliert, weist aber bei stark korrosiven oder hygroskopischen Werkstoffen Nachteile auf.

In Ergänzung zu den Einsatzgebieten in Tabelle 2-4 stellt die Anwendung von Kohlenstoffdioxid als Kältemittel bzw. in Form von Trockeneis ein breites Anwendungsfeld dar. Kohlenstoffdioxid wird als Kältemittel insbesondere beim Einfrieren empfindlicher Lebensmittel (u.a. Fisch oder Torten) verwendet. Außerdem erfolgt ein Einsatz beim Kaltmahlen zur Zerkleinerung von Lebensmitteln wie Gewürzen, Kakao, Sojabohnen oder anderer fetthaltiger Produkte. [Krininger 2001]

Ein wichtiges Einsatzfeld von Trockeneis bildet die Kühlung von Transporten für Produkte, für die eine ununterbrochene Kühlkette notwendig ist. Ein Beispiel ist die Bordverpflegung in Flugzeugen. Laderaumtemperaturen im Bereich zwischen -25 und +10 °C können sicher eingehalten werden. [Krininger 2001]

Darüber hinaus kommt Kohlenstoffdioxid als Kältemittel bei verschiedenen Industrieanwendungen zum Einsatz. Dazu gehört die Zerkleinerung von viskosen Werkstoffen wie z.B. Gummi oder Kunststoffen. Trockeneis wird ferner für das sogenannte Kaltschrumpfen verwendet, um metallische Bauteile wie Zylinderlaufbuchsen oder Wälzlager in die entsprechenden Aussparungen einzubauen. Das gezielte Einfrieren

¹¹ Entsprechend Anlage 3 der deutschen Zusatzstoff-Zulassungsverordnung (ZZuIV).

¹² Kalkmilch ist eine Suspension von Calciumhydroxid (Ca(OH)₂).

von Rohrleitungen ermöglicht Revisionen oder Reparaturen. Außerdem können Trockeneis-Pellets ähnlich dem Sandstrahlen zur Reinigung von Oberflächen eingesetzt werden. Bei diesem Prozess bleibt durch das Verdampfen des Kohlenstoffdioxids lediglich das abgetragene Material zurück, so dass die Abfallentsorgung einfacher wird. [Krinninger 2001]

Eine weitere Ergänzung zu den technischen Anwendungsgebieten von Kohlenstoffdioxid in Tabelle 2-4 stellt der Einsatz als Lösungsmittel unter überkritischen Bedingungen dar (Temperatur über 31 °C und Druck über 76,26 bar). Die Extraktion von Koffein aus Kaffee wird in technischen Maßstab durchgeführt [Leitner 2003] [Krinninger 2001]. Zuvor wurde für diesen Prozess das giftige Dichlormethan (CH₂Cl₂) eingesetzt [Binnewies 2016]. Heute wird CO₂ für die Extraktion von verschiedenen Naturprodukten eingesetzt; dazu gehören Hopfen sowie verschiedenen Pflanzen zur Gewinnung von pharmazeutischen Wirkstoffen [Binnewies 2016]. Außerdem können mit dieser Technologie 95 % des Nikotins aus Tabak entfernt werden [Krinninger 2001].

Die Nutzung von überkritischem CO₂ als Lösungsmittel ist ferner für die Synthesechemie von Interesse, denn im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln ist CO₂ nicht giftig und nicht brennbar [Leitner 2003] [Crette 2001].

2.2.6 Mengenangaben zu Kohlenstoffdioxid

Für eine mögliche Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Ausgangsstoff für chemische Reaktionen sind die in den verschiedenen Wirtschaftskategorien entstehenden Mengen von Bedeutung. Die zeitliche Veränderung der Kohlenstoffdioxidemissionen ist weltweit in Abbildung 2-6 dargestellt; Abbildung 2-7 (S. 17) enthält die entsprechenden Informationen für Deutschland.

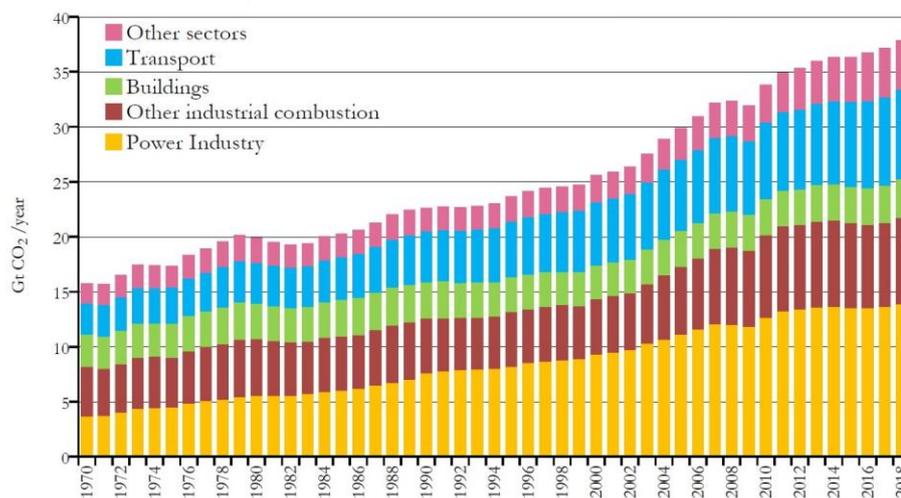


Abbildung 2-6: Weltweite, fossile CO₂-Emissionen pro Jahr in Gt (1 Gt = 10⁹ t) [Crippa 2019].

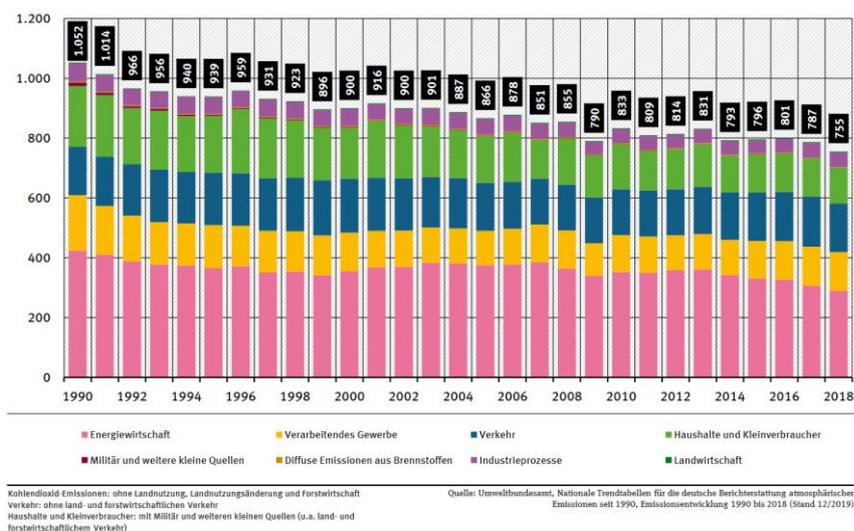


Abbildung 2-7: Emissionen von Kohlenstoffdioxid nach Kategorien in Deutschland [UBA-HP 2021].

In Ergänzung zu Abbildung 2-7 enthält Tabelle 2-5 eine genauere Übersicht zu den Kohlenstoffdioxidquellen mit Angaben zu Konzentrationen im Abgas, Emissionsmengen und Anzahl der entsprechenden Standorte in Deutschland.

Tabelle 2-5: Angaben zu deutschen CO₂-Emissionen [Thonemann 2019]¹³

CO ₂ -Quelle	CO ₂ -Konz. in Gasphase [Vol.-%]	CO ₂ -Mengen [Tonnen/Jahr]	Anzahl deutscher Standorte
Luft	0,04		
Erdgaskraftwerke	3 - 4	16.986.000	56
Raffinerien / Cracker	3 - 13	23.512.000	17
Kohlekraftwerke	12 - 15	258.351.000	65
Zellstoff-/ Papieranlagen	7 - 20	7.815.000	24
Hütten-/Stahlwerke	17 - 35	32.355.000	20
Zementwerk	14 - 33	18.450.000	33
Ammoniakherstellung	100	2.175.325	4
Ethylenoxidherstellung		284.700	4
Biogasaufbreitung		1.153.146	189
H ₂ -Herstellung		2.995.898	28

¹³ Literaturhinweise zu den Daten findet man in [Thonemann 2019]

Die weltweiten fossilen Kohlenstoffdioxidemissionen betragen 37,2 Gigatonnen im Jahr 2017 [Crippa 2019]. Im Vergleich dazu ergibt sich aus Abbildung 2-7, dass im Jahr 2017 in Deutschland lediglich 798 Mio. Tonnen Kohlenstoffdioxid emittiert wurden. Folglich beträgt der Anteil Deutschlands an den fossilen, globalen Kohlenstoffdioxidemissionen etwa 2 % [Crippa 2019]. Entsprechend den Angaben in [BMBF 2015] liegt der Anteil der Deutschen CO₂-Emissionen bei 2,2 %.

Für das Jahr 2017 werden in anderen Darstellungen durch Berücksichtigung von Methan, Lachgas und anderen klimarelevanten Gasen insgesamt 907 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalente angegeben [UBA 2019]. Der Anteil von Kohlenstoffdioxid liegt bei 88 %.

Im Vergleich zu den Mengen an Kohlenstoffdioxid, die in die Atmosphäre emittiert werden, sind die in verschiedenen Industriesektoren produzierten und eingesetzten Mengen gering. Eine Zusammenstellung zeigt Tabelle 2-6.

Tabelle 2-6: Industriell eingesetzte Mengen an Kohlenstoffdioxid.

Land und Einsatzsektor	CO ₂ -Mengen [Mio. Tonnen/Jahr]	Quelle
USA Gesamtproduktion (überwiegend interne Verwendung)	40	[Binnewies 2016]
Abgabe an den Handel	10	
davon Einsatz als Kühlmittel	5	
davon Einsatz in Getränken	2,5	
Weltweiter CO ₂ -Einsatz als Industriegas	20	[Winnacker 2005]
Einsatz als Chemierohstoff	110	[Bazzanella 2010] [DECHEMA 2017]
Weltweite Nutzung, vor allem als Düngemittel	110	[BMBF 2015]

Die in Tabelle 2-6 als Chemierohstoff verwendeten Mengen von 110 Mio. Tonnen/Jahr entsprechen weniger als 0,5 % der weltweiten CO₂-Emissionen [Bazzanella 2010]. Der größte Anteil am weltweiten Kohlenstoffdioxidverbrauch entfällt nach [Keim 1986] mit 70 % auf die Lebensmittel- und Getränkeindustrie; in der Chemischen Industrie wurden 10 % und für andere Einsatzzwecke (Feuerlöschmittel, Schutzgas etc.) 20 % verwendet.

2.3 Wasserstoff

2.3.1 Allgemeine Informationen zu Wasserstoff

Wasserstoff ist das kleinste und leichteste von allen chemischen Elementen im Periodensystem und wird mit dem Symbol H und der Ordnungsnummer 1 bezeichnet¹⁴. Auf der Erde ist Wasserstoff in gebundenem Zustand als Bestandteil des Wassers und anderer Verbindungen weit verbreitet, so dass unter Berücksichtigung der Wasser- und Lufthülle jedes sechste Atom der Erdrinde ein Wasserstoffatom ist [Hollemann-W. 1985].

Im freien Zustand gibt es Wasserstoff auf der Erde nur in sehr geringen Mengen und unter gewöhnlichen Bedingungen nicht in atomarer Form (H), sondern als ein aus zwei Atomen bestehendes, gasförmiges Molekül (H₂) mit einem Atomabstand von 74,166 pm¹⁵. Im Weltall dagegen ist Wasserstoff das am häufigsten vorkommende Element. [Hollemann-W. 1985]

Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das bei -253 °C siedet und eine Schmelztemperatur von -259 °C aufweist [Binnewies 2016]. Der kritische Punkt, an dem die Grenze zwischen Gas- und Flüssigphase verschwindet, liegt für Wasserstoff bei 13,1 bar und -239,96 °C [Hollemann-W. 1985].

Aufgrund der geringen Größe der Wasserstoffatome und der damit verbundenen geringen Masse besitzt gasförmiger Wasserstoff unter identischen Bedingungen (0 °C, 1,0131 bar) mit 0,09 kg/m³ eine im Vergleich mit Luft (1,29 kg/m³) sehr geringe Dichte [Netz 1996]. Folglich erzeugt Wasserstoff in Luft einen Auftrieb, so dass eine Verwendung als Füllgas in Luftfahrzeugen wie Luftschiffen oder Ballonen möglich ist. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering.

Die geringe Atomgröße führt dazu, dass Wasserstoff leicht durch poröse Materialien diffundiert. Außerdem diffundiert Wasserstoff aufgrund der Ausbildung von metallartigen Wasserstoffverbindungen durch metallische Werkstoffe wie Eisen, Platin oder Palladium [Hollemann-W. 1985]. Wasserstoff führt darüber hinaus zur Versprödung von verschiedenen Werkstoffen [Müller 2011].

2.3.2 Chemische Eigenschaften von Wasserstoff

Zu den wichtigsten chemischen Eigenschaften von Wasserstoff gehört, dass dieses Gas brennbar ist. Als Reaktionsprodukt der Verbrennung entsteht Wasser. Allerdings ist molekularer Wasserstoff selbst sehr stabil, denn die Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen ist sehr stark. Bei Temperaturen von ca. 2700 °C zerfallen 8 % der Wasserstoffmoleküle in einzelne Atome [Hollemann-W. 1985].

Daher kann bei Abwesenheit von Zündquellen oder Katalysatoren ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff im Volumenverhältnis 2:1 ohne merkliche chemische Reaktion über Jahre gespeichert werden. Mit Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer merklichen Bildung von Wasser [Hollemann-W. 1985]. Bei einem Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff beginnt die chemische Verbrennungsreaktion erst bei ca. 600 °C; es wird eine Kettenreaktion eingeleitet, die zur sogenannten Knallgasexplosion führt [Hollemann-W. 1985]. An anderer Stelle [SDB H₂] werden als Selbstentzündungstemperatur 560 °C angegeben.

In diesem Zusammenhang ist auf den breiten Bereich hinzuweisen, in dem Wasserstoff mit Luft explosionsfähige Gemische bildet. Die untere Explosionsgrenze liegt bei 4 Vol.-%, so dass Gemische aus Luft mit

¹⁴ Vom Wasserstoffatom sind mit Deuterium (Anteil 0,0145 %) und Tritium (Anteil 10⁻¹⁵ %) Isotope bekannt, die für Spektroskopie oder kerntechnische Anwendungen von Bedeutung sind.

¹⁵ 1pm = 10⁻¹² m

mehr als 4 Vol.-% Wasserstoff explosionsfähig sind. Erst wenn die Wasserstoffkonzentration in der Luft 77 Vol.-% (obere Explosionsgrenze) überschritten hat, kann keine Explosion mehr stattfinden. [SDB H₂]

Ein zusätzliches Problem entsteht durch den negativen Joule-Thomson-Effekt von Wasserstoff, so dass sich Wasserstoff bei einer Expansion unter Umgebungstemperatur erwärmt. Andere Gase, wie z.B. Luft oder Kohlenstoffdioxid, kühlen sich bei dem Vorgang ab.

Diese Eigenschaften führen dazu, dass Wasserstoff entsprechend des global harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) die folgenden H-Sätze (Hazard Statements) und P-Sätze (Precautionary Statements) zugeordnet werden [SDB H₂]:

H220: Extrem entzündbares Gas.

H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P377: Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.

P381: Bei Undichtigkeit alle Zündquellen entfernen.

P403: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

Für die praktische Arbeit in Werkstätten wurde von der Berufsgenossenschaft der Straßen-, U-Bahnen und Eisenbahnen eine Information zur Wasserstoffsicherheit in Werkstätten herausgegeben [BG Bahnen 2009].

Wasserstoff ist nicht giftig und verursacht keine Schäden in Oberflächengewässern, im Grundwasser oder anderen Umweltbereichen [Schmidtchen 2017]. Zu beachten ist lediglich, dass Wasserstoff die Atmung nicht unterhält, so dass hohe Konzentrationen ein Ersticken verursachen können [SDB H₂].

2.3.3 Herstellung und Distribution von Wasserstoff

Die großtechnische Herstellung von Wasserstoff basiert überwiegend auf der sogenannten Dampfreformierung von Erdgas (Methan) oder anderen, niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen. Nach [Engel 2020] werden 96 % des weltweit produzierten Wasserstoffs aus fossilen Brennstoffen hergestellt, wobei der Einsatz von Erdgas mit einem Anteil von ca. 50 % überwiegt.

Dieser Prozess der Dampfreformierung von Methan läuft in zwei Stufen ab, wobei in der ersten Stufe Methan und Wasser in einer endothermen Reaktion ($H_R=206$ kJ/mol) zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Hilfe eines Nickelkatalysators bei ca. 800 °C umgesetzt werden [Binnewies 2016]:



Eine im zweiten Schritt folgende Kohlenmonoxid-Konvertierung überführt das gebildete Kohlenmonoxid mit Wasser exotherm ($H_R=-41$ kJ/mol) bei 400 °C und unter Verwendung von Eisen/Chrom-Oxiden als Katalysator in Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff [Binnewies 2016]:



Anschließend wird in einem Waschprozess zur Reindarstellung von Wasserstoff das CO₂ durch Absorption in einer Kaliumcarbonat-Lösung aus dem entstandenen Gasgemisch entfernt [Binnewies 2016].

Für die Herstellung von Wasserstoff kann außerdem Koks mit Wasser bei 800 bis 1000 °C umgesetzt werden. In diesem Fall entsteht ebenfalls zunächst ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, das anschließend einer Kohlenmonoxid-Konvertierung unterzogen wird [Hollemann-W. 1985] [Greenwood 1988] [Kaske 1976].

Einen weiteren Weg für die Herstellung von Wasserstoff bietet die Elektrolyse von Wasser oder wässrigen Salzlösungen. In der Vergangenheit wurden die Betriebskosten allgemein durch die Strompreise bestimmt, so dass die Elektrolyse zur technischen Wasserstoffherstellung nur bei Verfügbarkeit von billigem Strom eingesetzt wurde [Hollemann-W. 1985].

Eine Elektrolyse ist als chemische Redox-Reaktion aufzufassen, die durch den Einsatz elektrischer Energie erzwungen wird. Bei dem Elektrolyseprozess von Wasser, für den verschiedene verfahrenstechnische Optionen existieren, wird Wasser mit Hilfe von elektrischem Strom aus einer Spannungsquelle in die Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. Abbildung 2-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer alkalischen Elektrolyse.

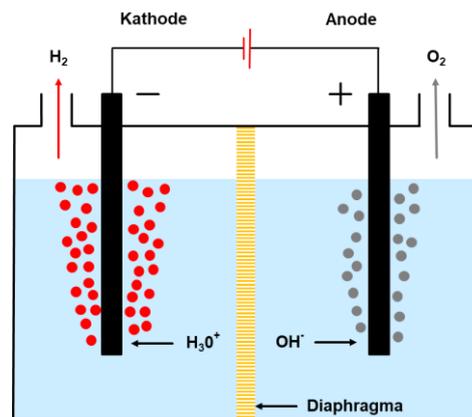


Abbildung 2-8: Prinzipiellen Aufbau einer alkalischen Elektrolyse.

Entsprechend Abbildung 2-1 entsteht an der positiv geladenen Elektrode (Anode) Sauerstoff (O_2), an der negativ geladenen Elektrode (Kathode) wird Wasserstoff (H_2) gebildet. Die Ionen in der Elektrolytlösung können das Diaphragma passieren. Im Bereich der technischen Anwendungen wird nicht Wasser, sondern eine Lösung von Kaliumhydroxyd (KOH) eingesetzt. Die KOH-Lösungen weisen im Vergleich zu reinem Wasser und zu Lösungen von Natriumhydroxyd (NaOH) eine höhere Leitfähigkeit und ein geringeres Korrosionspotential auf [Wendt 2014].

Neben dem Energieaufwand für die chemische Redoxreaktion müssen ohmsche Spannungsabfälle in den Elektrolyseanlagen berücksichtigt werden, die u.a. durch die Elektroden, die Gasentwicklung, den Elektrolyten und das Diaphragma entstehen [Sandstede 1989]. Dabei wirken sich höhere Temperaturen positiv aus, denn einerseits steigen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Leitfähigkeit des Elektrolyten, andererseits nimmt die Hemmung an den Elektroden ab [Sandstede 1989]. Für die alkalische Elektrolyse liegen die Betriebstemperaturen zwischen 50 und 90 °C, der typische Druckbereich reicht vom Atmosphärendruck bis 30 bar [Berger 2019].

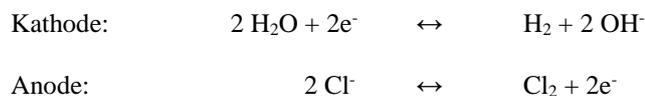
Der Wirkungsgrad bei der alkalischen Elektrolyse liegt zwischen 76 und 81 % [Wendt 2014]; in [Berger 2019] wird für das Jahr 2017 ein Bereich zwischen 62 und 82 % angegeben.

Eine moderne Form der Elektrolyse, die ebenfalls kommerziell verfügbar ist, stellt die Verwendung einer "Proton Exchange Membrane" als Diaphragma (PEM-Elektrolyse) dar. Die Anode und die Kathode sind auf der Oberfläche der Membran angebracht. Auf der Seite der Anode wird Wasser zugeführt und die entstehenden Protonen wandern durch die Membran und werden an der Kathode zu Wasserstoff reduziert [Wendt 2014]. Die Betriebsparameter liegen zwischen Raumtemperatur und 80 °C sowie im Bereich von Atmosphärendruck bis 50 bar [Berger 2019]. Die Wirkungsgrade entsprechen mit 65 bis 82 % etwa denen der alkalischen Elektrolyse.

Als dritte Technologie zur elektrochemischen Wasserspaltung ist die Hochtemperatur-Elektrolyse zu erwähnen, die sich im Demonstrationsstadium befindet und somit nicht kommerziell verfügbar ist [Berger 2019]. Die Temperaturen liegen bei 600 bis 800 °C. Damit ergeben sich Fragen nach der Langzeitstabilität und einer möglichen Anpassung an das im Rahmen der Energiewende entstehende volatile Stromangebot [Wendt 2014].

Für die physikalischen und chemischen Grundlagen der Elektrolyse und den detaillierten Aufbau technischer Anlagen wird auf die Literatur [Hausmann 1976] [Winter 1986] verwiesen. Eine Beschreibung der drei erwähnten Elektrolysetechnologien enthält [Wendt 2014], einen kurzen Vergleich einschließlich angestrebter Entwicklungsziele findet man in [Berger 2019]. Der Carbon Footprint und die Produktionskosten für die erwähnten Wege sowie weiterer Möglichkeiten zur Wasserstoffherstellung werden in [Machhammer 2015] behandelt.

Wasserstoff entsteht ferner bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse zur Produktion von Natronlauge (NaOH, heutiges Zielprodukt); außerdem wird gasförmiges Chlor (Cl₂) gebildet. Bei diesem Prozess wird eine Natriumchlorid-Lösung elektrolysiert; an den Elektroden laufen dabei die folgenden Reaktionen ab:



Um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden, müssen in der Elektrolysezelle die Anode und die Kathode durch eine Membran oder andere Maßnahmen voneinander getrennt werden. Der mögliche Aufbau entsprechender Elektrolysezellen und Details der ablaufenden elektrochemischen Vorgänge sind in der Literatur [Holleman-W. 1985] [Binnewies 2016] beschrieben.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Verfahren zur Wasserstoffherstellung wird im Zusammenhang mit dem Klimaschutz ein weiterer Weg diskutiert. Ausgangsstoff ist ebenfalls Methan in Form von Erdgas, das zur Wasserstoffherzeugung durch Pyrolyse in festen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgespalten wird. Im Gegensatz zur industriell etablierten Dampfreformierung (siehe oben im Text) entsteht kein klimaschädigendes Kohlenstoffdioxid.

Eine Übersicht zu den Grundlagen der Methanpyrolyse sowie den technischen Entwicklungen und Verfahren findet man in [Schneider 2020]. Danach beruhen die bisher entwickelten Pyrolyseprozesse auf thermischer Spaltung, Plasma-Spaltung oder einer katalytischen Aufspaltung, deren Entwicklungsstand sehr unterschiedlich ist. Von den 11 in [Schneider 2020] betrachteten Verfahren wurde im technischen Maßstab nur eine Anlage betrieben und nach sechs Betriebsjahren stillgelegt. Folglich existiert derzeit keine großtechnische Anlage zur Pyrolyse von Methan; die weitere Entwicklung der Pyrolyseprozesse und eine eventuell später erneute technische Anwendung bleiben abzuwarten.

Für Lagerung und Transport von Wasserstoff gibt es verschiedene Möglichkeiten, die unter anderem von den benötigten Mengen abhängen. In Laboren werden rote Stahlflaschen verwendet, die im vollen Zustand Wasserstoff mit einem Druck von 200 bar enthalten [Holleman-W. 1985].

Mittlere und kleinere Mengen werden mit LKW angeliefert, die speziell für den gasförmigen oder flüssigen Transport ausgerüstet sind. Der Transport in tiefgekühlter, flüssiger Form ist teurer als der gasförmige Transport unter Druck bei Umgebungstemperatur. Aufgrund der deutlich höheren Dichte fallen beim Transport von flüssigem Wasserstoff weniger Fahrten an, so dass bei größeren Entfernungen eine Wirtschaftlichkeit gegeben ist. [Linde 2010]

Die höheren Kosten für den tiefgekühlten, flüssigen Transport stammen zum Teil aus dem notwendigen Energieaufwand für die Verflüssigung. Dieser Aufwand beträgt ca. 33 % der Energie, die sich aus dem im Tank gespeicherten Wasserstoff gewinnen lässt [Schmidtchen 2017].

Existiert ein kontinuierlich hoher Bedarf an Wasserstoff, so ist die Nutzung von Pipelines eine Option. Pipelines für Wasserstoff sind Stand der Technik und wurden u.a. in den USA, Belgien, Niederlande und Deutschland errichtet [Shell 2017]. Im heutigen Gebiet der Bundesrepublik Deutschland existieren zwei Pipelinesysteme für Wasserstoff. Ein umfangreiches Pipelinesystem gibt es in der Rhein-Ruhr-Region und geht auf die Gründung der Chemischen Werke Hüls (heute Chemiepark Marl) im Jahr 1938 zurück. An das 208 km lange Leitungsnetz waren in den 70er Jahren 14 Standorte von verschiedenen Unternehmen angeschlossen [Kaske 1976]. Das Pipelinesystem in der Rhein-Ruhr-Region umfasst heute ca. 240 km und wird von der Firma Air Liquide betrieben. Bei einem Betriebsdruck von 35 bar beträgt die stündliche Liefermenge 40.000 m³. [AirLiquide 2014]

Das zweite Pipelinesystem mit einer Gesamtlänge von über 100 km verbindet in Mitteldeutschland die Standorte Zeitz, Böhlen, Leuna, Bitterfeld und Rodleben und wird von der Linde AG betrieben [Linde 2010]. Abbildung 2-9 zeigt die Lage und die verbundenen Standorte von dem Pipelinesystem in Mitteldeutschland.



Abbildung 2-9: Wasserstoffrohleitungsnetz in Mitteldeutschland (Leuna) [Linde 2010].

Die oben im Text erwähnten Eigenschaften von Wasserstoff erfordern eine besondere Sorgfalt bei der Auswahl der Materialien für den Speicher- und Pipelinebau. Wasserstoff kann in den Werkstoff diffundieren und die Werkstoffeigenschaften verändern [Brauer 2018] [Krieg 2012].

Die bisher beschriebenen Eigenschaften und Herstellungswege von Wasserstoff zeigen, dass die umgangssprachliche Bezeichnung von Wasserstoff als Energieträger im Rahmen der Energiewende nicht korrekt ist. Als Energieträger werden in der Regel unterschiedliche Primärenergieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas aufgefasst, die in der Erdkruste natürlich vorkommen. Aus den Primärenergieträgern werden durch

Umwandlungsprozesse in technischen Anlagen Sekundärenergieträger wie beispielsweise Koks, Heizöl oder elektrischer Strom erzeugt.

Wasserstoff kommt, wie oben im Text beschrieben, auf der Erde fast nur in gebundener Form vor. Die erforderlichen Prozesse zur Bereitstellung von Wasserstoff sind relativ aufwendig. Im Rahmen der Energiewende soll die Wasserstoffbereitstellung durch Einsatz regenerativer und vergleichsweise hochwertiger elektrischer Energie mit Hilfe der Elektrolyse erfolgen. Aus diesem Sachverhalt folgt, dass Wasserstoff im Vergleich zu elektrischem Strom weniger effizient und zudem nur teurer bereitgestellt werden kann. Wasserstoff ist folglich als Speicher für elektrische Energie aufzufassen.

2.3.4 Technische Anwendung von Wasserstoff

Derzeit steht Wasserstoff im Zusammenhang mit der Energiewende im Blickpunkt, denn durch Einspeisung in das Erdgasnetz kann durch Elektrolyse hergestellter Wasserstoff als Energiespeicher für elektrischen Strom betrachtet werden. Außerdem werden mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen für den Verkehrssektor diskutiert. Für die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten von Brennstoffzellen wird auf die Literatur [Kurzweil 2016] verwiesen.

Dabei wird übersehen, dass Wasserstoff in großen Mengen in der Chemieindustrie und Raffinerien hergestellt und verwendet wird. Anwendungsgebiete stellen u.a. Hydrierungen in der organischen Chemie und die Veredelung von Erdölprodukten dar. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die wichtige Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren.

Außerdem kann in der Fertigungstechnik für das Zusammenfügen metallischer Werkstoffe durch autogene Schweißtechnik die Bereitstellung der notwendigen Wärmeenergie eine aus Wasserstoff und Sauerstoff erzeugte Flamme verwendet werden.

Die aufgeführten Einsatzzwecke zeigen ergänzend, dass Wasserstoff von Privathaushalten in der Vergangenheit nicht direkt genutzt wurde. Dieser Sachverhalt ist insbesondere mit Blick auf die mögliche Bildung explosionsfähiger Gemische mit der Umgebungsluft von Bedeutung. Eine nicht sachgemäße Nutzung von mit Wasserstoff betriebenen Anlagen wie z.B. Brennstoffzellen kann leicht zu Unfällen führen.

2.3.5 Mengenangaben zu Wasserstoff

Für die industriellen Produktionsmengen von Wasserstoff existieren diverse Angaben, die sich auf unterschiedliche Regionen oder Industriebranchen beziehen. Die Veränderungen bei der deutschen Wasserstoffproduktion sind in Abbildung 2-10 (S. 25) dargestellt.

In Tabelle 2-7 (S. 25) sind weitere Angaben zu Produktionsmengen von Wasserstoff aus der Literatur aufgeführt. In der Regel fehlen in der Literatur erläuternde Angaben zu den Daten, so dass Vergleiche bzw. Umrechnungen nicht gesichert möglich sind.

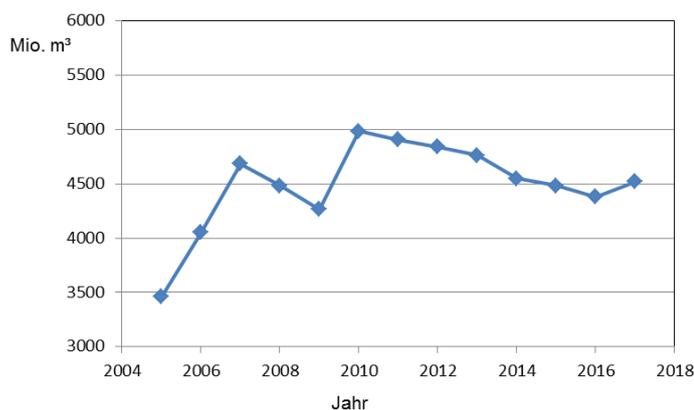


Abbildung 2-10: Wasserstoffproduktion in Deutschland (Normaldruck, 20 °C) [VCI 2018].

Tabelle 2-7: Zusammenstellung von Daten zur Wasserstoffproduktion

Land	H ₂ -Mengen	Quelle
Produktion weltweit (1974)	270 Mrd. m ³	[Kaske 1976]
Produktion weltweit	500 Mrd. m ³	[Sandstede 1989]
Produktion Deutschland	18 – 20 Mrd. m ³	
USA (1996)	79 Mrd. m ³	[Büchel 1999]
Westeuropa (1996)	51 Mrd. m ³	
Japan (1996)	16 Mrd. m ³	
restliche Welt (1996)	251 Mrd. m ³	
Produktion weltweit (2010)	595 Mrd. m ³ 53 Mio. Tonnen	[Bertau 2013]
Produktion Deutschland (2017)	4.518 Mio. m ³	[VCI 2018]
Produktion Deutschland (2018)	5.273 Mio. m ³	[VCI 2019]
Nebenprodukt chem. Industrie, in Deutschland	1 Mrd. m ³	[UM Hessen 2012]
Weltweite Erzeugung	600 Mrd. m ³	[Pflug 2018]
davon industrieller Verbrauch	540 Mrd. m ³	
Stöchiometrisch für NH ₃ in Deutschland	460.000 Tonnen	[Geres 2019]
Methanol, Herstellung in Deutschland	200.000 Tonnen	
Nebenprodukte Chlor-Alkali-Elektrolyse	115.000 Tonnen	
Weltweite Erzeugung, ohne Nebenprodukte	ca. 70 Mio. Tonnen	[Engel 2020]
Weltweiter Verbrauch	ca. 135 Mio. Tonnen	
Verbrauch deutsche Industrie	50 Mrd. m ³	

Ein Vergleich der Angaben in Tabelle 2-7 zeigt, dass große Schwankungen auftreten. Ebenfalls große Abweichungen bei der weltweiten Wasserstoffproduktion ergab eine Literaturrecherche von Stiller und Markus C. Weigl [Stiller 2017], der entsprechend weltweit 300 bis 868 Nm³ Wasserstoff jährlich produziert werden.

Der industriell hergestellte Wasserstoff wird sowohl in den USA als auch in Westeuropa direkt vom Erzeuger weiterverarbeitet. In den Handel gelangen nur sehr geringe Mengen; für die USA wurde ein Anteil von ca. 5 % angegeben [Büchel 1999]. Diese Aussagen werden durch eine Studie [WI 2015] bestätigt, in der das Bundesland Nordrhein-Westfalen betrachtet wurde. Lediglich 9 % der erzeugten Wasserstoffmenge können als verfügbar für externe Anwendungen angesehen werden.

2.4 Sauerstoff

Sauerstoff ist ein chemisches Element, das auf der Erde sehr weit verbreitet vorkommt und mit ca. 50 Masse-% das häufigste Element der Erdkruste darstellt [Holleman-W. 1985]. In der Umgebungsluft bilden Sauerstoff mit 20,95 Vol.-% und Stickstoff mit 78,09 Vol.-% die Hauptbestandteile [Holleman-W. 1985] [Tappe 2020]. Mineralische Stoffe enthalten gebundenen Sauerstoff u.a. in Form von Oxiden oder Silikaten. Ferner sind große Mengen Sauerstoff als Bestandteil des Wassers u.a. in den Ozeanen enthalten, die etwa 75 % der Erdoberfläche bedecken.

Sauerstoff ist für die Atmung von fast allen Lebewesen notwendig; eine erwachsene Person benötigt im Ruhezustand ca. 20 Liter Sauerstoff in der Stunde bzw. etwa 250 kg im Jahr [Holleman-W. 1985]. Pflanzen, Algen und spezielle Bakterien erzeugen im Rahmen der Photosynthese mit Licht als Energiequelle aus Kohlenstoffdioxid und Wasser energiereichere organische Verbindungen in Form von Biomasse unter gleichzeitiger Produktion von Sauerstoff.

Unter normalen Bedingungen ist Sauerstoff gasförmig und tritt als Verbindung aus zwei Sauerstoffatomen (Summenformel O₂) auf. Der Siedepunkt wird mit -182,97 °C angegeben; bei -218,75 °C erstarrt Sauerstoff. Sieht man von den leichten Edelgasen ab, sind von Sauerstoff Verbindungen mit allen anderen chemischen Elementen bekannt. [Holleman-W. 1985]

Sauerstoff ist eine bedeutende Industriechemikalie, die aus der Umgebungsluft gewonnen wird. Dieser Herstellungsprozess beruht auf der Verflüssigung der Luft mit dem Linde-Verfahren und anschließender Fraktionierung [Tappe 2020]. Genauer beschrieben ist diese Technologie in der Literatur [AirLiquide 2013] [Holleman-W. 1985] [Mortimer 1996]. Die Verteilung von Sauerstoff an die Verbraucher erfolgt ähnlich wie bei Wasserstoff durch Rohrleitungsnetze oder Druckgasflaschen [AirLiquide 2013] [Baumgärtner 1974].

Zu den großen Abnehmern von Sauerstoff gehören Stahlwerke, wo Sauerstoff für die Umwandlung von Roheisen in Stahl eingesetzt wird. In der Fertigungstechnik ist Sauerstoff für das Zusammenfügen von Werkstücken durch Schweißprozesse erforderlich. Ferner dient Sauerstoff als Raketentreibstoff und wird im medizinischen Bereich bei Personen mit Atemwegserkrankungen verwendet.

Im Zeitraum von 1955 bis 1971 stieg der deutsche Sauerstoffverbrauch von ca. 0,5 auf etwa 3 Mrd. m³ [Baumgärtner 1974]. Nach Angaben in [VCI 2019] wurden 2017 in Deutschland insgesamt 6.755 Mio. m³ Sauerstoff hergestellt.

2.5 Allgemeiner Energiebedarf in Deutschland

Eine Einschätzung der Beiträge zum Klimaschutz und Ressourcenverbrauch der in dieser Arbeit betrachteten Prozesse erfordert eine Berücksichtigung des allgemeinen Energiebedarfs. Im Mittelpunkt steht zunächst der Primärenergiebedarf, der alle Energieträger ohne technische Umwandlungen umfasst. Zu den Primärenergieträgern gehören Stein- und Braunkohlen, Kernenergie, Erdöl, Erdgas sowie die erneuerbaren Energieträger und Abfälle.

Der Primärenergiebedarf der Bundesrepublik Deutschland betrug im Jahr 2019 insgesamt 12.832 PJ, für 2018 wird mit 13.102 PJ ein etwas höherer Primärenergiebedarf mitgeteilt [AGEB 2020a]. In Abbildung 2-11 ist die prozentuale Verteilung des Primärenergiebedarfs der Bundesrepublik Deutschland auf einzelne Primärenergieträger dargestellt.

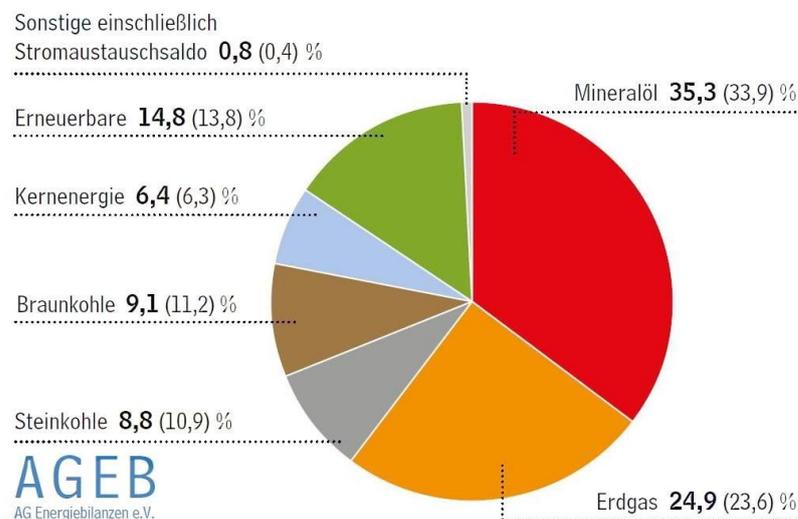


Abbildung 2-11: Aufteilung der Primärenergieträger der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2019, Angaben in Prozent, Daten in Klammern für 2018 [AGEB 2020a].

Abbildung 2-11 zeigt, dass die Verwendung von Mineralöl mit 35,3 % den größten Anteil am deutschen Primärenergiebedarf aufweist. Mit ca. 18 % tragen Braun- und Steinkohlen, die im Zusammenhang mit dem Klimaschutz viel diskutiert werden, in einem deutlich geringeren Ausmaß zum Primärenergiebedarf bei.

Die Primärenergieträger werden in verschiedenen technischen Umwandlungsprozessen in Sekundärenergien überführt und stehen nach anschließender Distribution als Endenergie für die direkte Anwendung zur Verfügung. Braun- und Steinkohlen werden in großtechnischen Kraftwerken in elektrische Energie als Sekundärenergie umgewandelt, die nach Transport in Stromnetzen als Nutzenergie bei den Verbrauchern ankommt. In Raffinerien werden aus Mineralöl u.a. die Kraftstoffe Benzin, Diesel und Kerosin erzeugt, die als Endenergien im Verkehrsbereich verwendet werden. Erdgas, das als Primärenergie aus fossilen Lagerstätten entnommen wird, kann nach Aufbereitung und Transport in Pipelines für die Bereitstellung elektrischer Energie oder Wärme (Beheizung) verwendet werden.

Allerdings dienen die einzelnen Primärenergieträger nicht nur der Energiebereitstellung, sondern werden ferner als Ausgangsstoffe in chemischen Prozessen für die Herstellung von Produkten eingesetzt. Dieser

nichtenergetische Verbrauch dient im Fall von Mineralöl und Erdgas beispielsweise als Basis für Kunststoffe und andere Produkte der chemischen Industrie. Im Rahmen der Aufbereitung von Mineralöl entsteht ergänzend Bitumen, das im Straßenbau verwendet wird. Die nichtenergetische Nutzung von Kohle ist dem Einsatz in Form von Koks als Reduktionsmittel bei der Stahlerzeugung zuzuordnen.

Somit stellt sich die Frage nach der Aufteilung des Primärenergiebedarfs auf die Umwandlungs- und Leitungsverluste, den Endenergieverbrauch in den verschiedenen Wirtschaftssektoren sowie den nichtenergetischen Verbrauch. Diese Aufteilung ist Tabelle 2-8 zu entnehmen.

Tabelle 2-8: Aufteilung der Primärenergie in Deutschland für 2018 [AGEB 2018] [ABGEB 2020b].

Bereich	Energiebedarf
Bergbau u. verarbeitendes Gewerbe	2.106 PJ
Verkehr	2.743 PJ
Haushalte	2.320 PJ
Gewerbe, Handel u. Dienstleistung	1.299 PJ
Umwandlung, Leitungsverluste usw.	3.275 PJ
Nichtenergetischer Verbrauch	807 PJ

Detailliertere Daten zum Bedarf der einzelnen Wirtschaftssektoren in Tabelle 2-8 an den einzelnen Endenergien wie Strom, erneuerbare Energien, Treibstoffe usw. findet man in [AGEB 2018] oder [AGEB 2020b].

Aus Tabelle 2-8 ergibt sich, dass der nichtenergetische Verbrauch im Vergleich zum Endenergiebedarf in den Wirtschaftssektoren und den Verlusten bei Umwandlungen und Verteilung gering ist. Für das Jahr 2018 beträgt der Anteil des nichtenergetischen Verbrauchs von 807 PJ am gesamten Primärenergiebedarf lediglich 6,1 %. Eine Auswertung der Daten in [AGEB 2020b] zeigt, dass dieser Anteil eine konstante Größenordnung aufweist, die im Zeitraum von 1990 bis 2017 zwischen 6,1 bis 7,6 % schwankte.

Beschränkt man sich bei der Betrachtung auf den Primärenergieträger Erdöl, so werden nach Arndt et al. [Arndt 2007] in der Chemieindustrie lediglich 7 % des Erdöls eingesetzt, 93 % werden energetisch genutzt.

Aufgrund dieser Daten ist beispielsweise davon auszugehen, dass von der chemischen Industrie die in Produkte wie z.B. Kunststoffe eingebrachten Kohlenstoffmengen viel geringer sind als die Kohlenstoffmengen, die in Form von Kohlenstoffdioxidemissionen in den Wirtschaftssektoren oder bei Primärenergieumwandlung bzw. Verlusten freigesetzt werden.

3 Etablierte Nutzung von CO₂ in chemischen Produkten

Im vorangegangenen Kapitel 2.2.2 (ab S. 9) wurde dargestellt, dass es sich bei Kohlenstoffdioxid (CO₂) um eine stabile chemische Verbindung handelt. Aus diesem Grund werden für chemische Umsetzungen mit diesem Stoff - abhängig von der betrachteten Reaktion – reaktionsfähige Partner, Katalysatoren und/oder eine Energiezufuhr, beispielsweise durch hohe Betriebstemperaturen, notwendig.

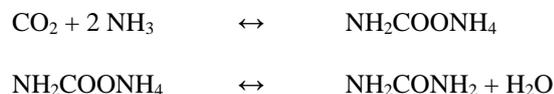
In der Vergangenheit wurden mit Kohlenstoffdioxid im technischen Maßstab Harnstoff, Salicylsäure und cyclische Carbonate hergestellt. In den folgenden Kapiteln dieses Abschnitts werden diese Stoffe vorgestellt und die Herstellungsprozesse kurz beschrieben. Ferner wird auf die Produktionsmengen und mögliche Einsparungen bei den CO₂-Emissionen eingegangen.

3.1 Herstellung von Harnstoff

Harnstoff ist eine organische Verbindung mit der Summenformel CH₄N₂O, die in großen Mengen produziert und überwiegend als Dünger in der Landwirtschaft verwendet wird. Zu den weiteren Anwendungsgebieten gehören u.a. die Melaminherstellung für die Kunstharzproduktion und die Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen¹. Als Ausgangsstoffe für die technische Gewinnung von Harnstoff dienen Ammoniak (NH₃) und Kohlenstoffdioxid [Büchel 1999]; dieser Syntheseweg wurde 1870 von Bassarow entdeckt [Fromm 1979].

Die Herstellung von Ammoniak erfolgt katalytisch nach dem Haber-Bosch-Verfahren aus Stickstoff und Wasserstoff. Der Stickstoff wird aus der Umgebungsluft gewonnen, der erforderliche Wasserstoff wird in der Regel durch Dampfreformierung von Erdgas mit Kohlenstoffdioxid als Nebenprodukt erzeugt (siehe Kapitel 2.3.3). Folglich bietet sich die Kombination von Produktionsanlagen für Ammoniak und Harnstoff an einem Standort an.

Die chemische Reaktion zur Bildung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlenstoffdioxid führt zu einem Ammoniumcarbamat als erste Reaktionsstufe. Unter Wasserabspaltung wird anschließend im zweiten Reaktionsschritt Harnstoff gebildet:



Der erste Reaktionsschritt zur Carbamatbildung stellt eine exotherme ($H_R = -117 \text{ kJ/mol}$) und schnelle Reaktion dar, die bei ausreichend hohen Drücken quantitativ abläuft. Dagegen ist die nachfolgende Bildung von Harnstoff unter Wasserabspaltung eine gering endotherme ($H_R = 15,5 \text{ kJ/mol}$) und langsam ablaufende Gleichgewichtsreaktion. [Büchel 1999] [Fromm1979] [Meessen 2014]

¹ Bei diesen Verfahren werden gasförmige Stickoxide mit Ammoniak (NH₃) zu Stickstoff und Wasser umgesetzt; bei Verwendung von Harnstoff wird zusätzlich CO₂ gebildet.

Durchgeführt wird der Prozess bei Temperaturen im Bereich von 170 bis 220 °C und hohem Überdruck mit 125 bis 250 bar [Meessen 2014]. Ferner wird bei einem Verhältnis von Ammoniak zu Kohlenstoffdioxid mit 4 zu 1 ein hoher Ammoniaküberschuss eingesetzt [Fromm 1979]. Dabei werden ca. 70 % des Kohlenstoffdioxids in Harnstoff umgewandelt [Büchel 1999].

Neben Harnstoff enthält die entstehende Reaktionslösung u.a. Ammoniumcarbamat und Ammoniak, so dass eine Aufbereitung erforderlich wird. Für diese Aufbereitung einschließlich Kreislaufführung der nicht umgesetzten Edukte wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die in der Literatur [Büchel 1999] [Fromm1979] [Meessen 2014] genauer beschrieben sind.

Die weltweite Produktion von Harnstoff hat in der Vergangenheit stetig zugenommen. Die Produktionsmengen stiegen von 4 Mio. Tonnen im Jahr 1965 auf 20 Mio. Tonnen im Jahr 1975 [Fromm1979]. Die erwartete Produktionsmenge für das Jahr 2020 lag bei 182 Mio. Tonnen [IFA 2020].

Für 2010 wird eine weltweite Produktionsmenge von 146 Mio. Tonnen Harnstoff mitgeteilt, die einer Verwendung von 107 Mio. Tonnen Kohlenstoffdioxid entsprechen [Bazzanella 2010]. Im Jahr 2010 wurden nach [Crippa 2019] weltweit etwa 33 Gigatonnen² Kohlenstoffdioxid emittiert, so dass in der weltweiten Harnstoffherstellung lediglich 0,3 % der jährlich emittierten Kohlenstoffdioxidmenge verwendet werden könnten.

3.2 Herstellung von cyclischen Carbonaten

Die Anforderungen an umweltverträgliche Lösungsmittel werden von cyclischen Carbonate durch schwache Toxizität, niedrige Flüchtigkeit und geringe Brennbarkeit relativ gut erfüllt. Die Strukturen dieser Verbindungen können als cyclischer Ester der Kohlensäure aufgefasst werden. In Abbildung 3-1 sieht man für diese Substanzklasse die Strukturen von Ethylencarbonat und Propylencarbonat, die industriell von Bedeutung sind [Fleischer 2015].

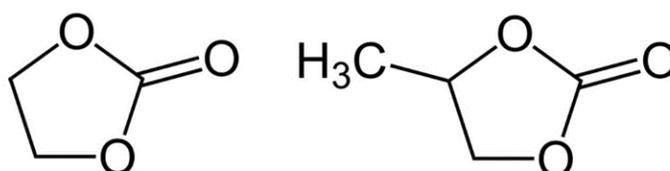


Abbildung 3-1: Strukturformel von Ethylencarbonat (links) und Propylencarbonat (rechts).

Für technische Anwendungen ist das farblose Propylencarbonat (rechts in Abbildung 3-1) mit der Summenformel C₄H₆O₃, auch bezeichnet als 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, von großem Interesse, denn dieser Stoff weist mit einem Schmelzpunkt bei -55 °C und einem Siedepunkt bei 242 °C einen sehr breiten Bereich im flüssigen Aggregatzustand auf [SDB Propylencarbonat].

Verwendet wird Propylencarbonat als Absorptionsmittel für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff u.a. bei der Aufbereitung von Erdgas, insbesondere wenn wartungsarme und platzsparende Anlagen gefordert sind [Schäffner 2009]. Bereits in den 60er Jahren wurde nach Angaben in [Schäffner 2009] die Eignung von Propylencarbonat als Lösungsmittel in Batterien vorgestellt; heute wird

² Angabe aus Abbildung 2-6 auf Seite 17 entnommen.

der Stoff u.a. in Lithiumionen-Akkumulatoren eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet von Propylencarbonat bilden kosmetische Produkte, denn Propylencarbonat weist eine gute Hautverträglichkeit auf [Schäffner 2009].

Ethylencarbonat (links in Abbildung 3-1, S. 30) ist eine organische Substanz mit der Summenformel $C_3H_4O_3$, für die ergänzend die Bezeichnung 1,3-Dioxolan-2-on verwendet wird. Die farblose Substanz weist mit $35\text{ }^\circ\text{C}$ einen niedrigen Schmelzpunkt auf, der Siedepunkt liegt bei 243 bis $244\text{ }^\circ\text{C}$ [SDB Ethylencarbonat].

Eingesetzt wird Ethylencarbonat als hochsiedendes Lösungsmittel für Polymere und Harze, sowie als Lösungsmittel in Lithium-Akkumulatoren. Außerdem bildet dieser Stoff ein Zwischenprodukt bei organischen Synthesen, u.a. bei der Herstellung von Carbamaten. [Amslinger 2010] [Weissermel 1998].

Cyclische Carbonate können ferner bei hohen Temperaturen und Reaktionen mit schwachen Nucleophilen als Alkylierungsmittel fungieren, so dass Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird [Fleischer 2013]. Eine genauere Beschreibung für die Anwendungsmöglichkeiten der cyclischen Carbonate findet man in [Schäffner 2009].

Für die Herstellung von Propylencarbonat existieren drei verschiedenen Herstellungswege; davon überwiegt in der industriellen Anwendung derzeit die Synthese auf Basis von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid mit Mangankatalysatoren in überkritischem Kohlenstoffdioxid [Schäffner 2009]. Der heute verwendete Syntheseweg für Ethylencarbonat wurde 1943 gefunden und beruht auf einer katalysierten Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Ethylenoxid [Weissermel 1998]. Durchgeführt wird die Reaktion bei 160 bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ und Drücken zwischen 70 und 100 bar. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3-2 abgebildet.

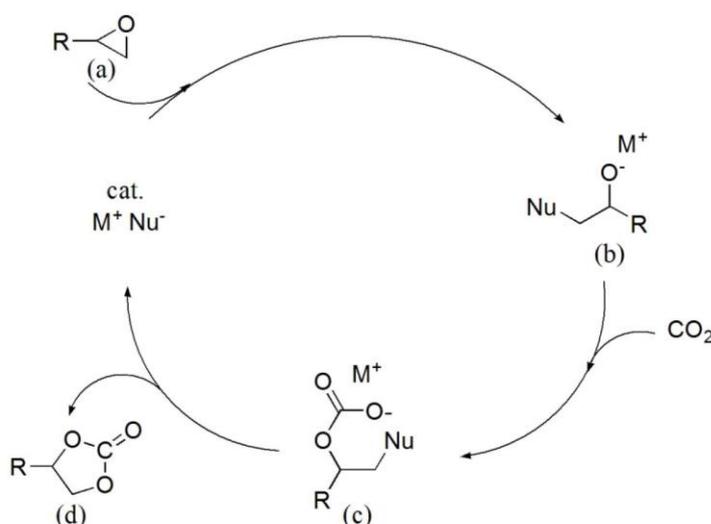


Abbildung 3-2: Katalytischer Reaktionsmechanismus zur Synthese von cyclischen Carbonaten [Schmidt 2016], ähnliche Darstellung in [Fleischer 2015].

Entsprechend dem Mechanismus in Abbildung 3-2 wird zuerst das Epoxid (a) durch ein Metallhalogenid oder Ammoniumhalogenid als Katalysator (cat. M^+Nu^-) aktiviert, so dass ein Alkoholat (b) als Zwischenstufe entsteht. Mit Kohlenstoffdioxid entsteht aus dem Alkoholat ein Kohlen säurederivat (c), das beim nachfolgendem Ringschluss zum cyclischen Carbonat den Katalysator wieder freisetzt. [Schmidt 2016]

Die Angaben in der Literatur für die Produktionsmengen weisen große Unterschiede auf. Es bleibt oft unklar, welche Carbonate erfasst worden sind. Außerdem nahmen die Produktionsmengen aufgrund gestiegener Nachfrage insbesondere für Zwischenprodukte der Polycarbonatchemie zu [Fleischer 2015].

Für Ethylencarbonat werden in [Weissermel 1998] zwei Anlagen in Rumänien mit einer jährlichen Produktionsmenge von zusammen 8000 Tonnen erwähnt. Als Produktionsmenge organischer Carbonate im Jahr 2009 werden von Fleischer [Fleischer 2015] 100.000 Tonnen angegeben. Nach Angaben in [Bazzanella 2010] werden 80.000 Tonnen cyclische Carbonate durch Reaktion von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid produziert. Die Produktionskapazitäten für Propylencarbonat werden ebenfalls mit 80.000 Tonnen pro Jahr angegeben [Behr 2018]. Ein deutlich höhere Produktionsmenge für Carbonate mit 400.000 Tonnen pro Jahr wird von Schäffner et al. [Schäffner 2009] mitgeteilt.

Die großen Unterschiede in den Angaben lassen eine zuverlässige Berechnung der bei der Herstellung von cyclischen Carbonaten verwendeten Kohlenstoffdioxid-Mengen nicht zu. Für eine Abschätzung wird von 400.000 Tonnen Ethylencarbonat ausgegangen, so dass ca. 170.000 Tonnen CO₂ eingebunden werden würden. Im Vergleich zu etwa 33 Gigatonnen Kohlenstoffdioxid (Angabe aus Abbildung 2-6 auf Seite 16 entnommen), die weltweit emittiert werden, könnten durch Produktion von 400.000 Tonnen Ethylencarbonat nur ca. 0.005 % der Kohlenstoffdioxid-Emissionen vermieden werden.

3.3 Kolbe-Schmitt-Synthese für die Herstellung von Salicylsäure

Salicylsäure ist eine organische Carbonsäure, die als ortho-Hydroxybenzoesäure oder entsprechend der IUPAC-Nomenklatur³ (Fußnote) als 2-Hydroxybenzencarbonsäure bezeichnet wird. Der Stoff mit der Summenformel C₇H₆O₃ zählt zu den aromatischen Verbindungen. Salicylsäure und deren Derivate werden für die Herstellung von medizinischen Wirkstoffen, Farbstoffen und Pflanzenschutzmitteln verwendet [Behr 1985].

Die Herstellung von Salicylsäure beruht auf einer Reaktion von Natriumphenolat und Kohlenstoffdioxid, bei der am Benzolring des Phenolats ein Wasserstoffatom durch eine Carboxygruppe (-COOH) ersetzt wird. Diese Reaktion hat A. Kolbe bereits im 19. Jahrhundert beschrieben, durch R. Schmitt erfolgte eine Verbesserung⁴. Im technischen Maßstab wird die als Schmitt-Kolbe-Synthese⁵ bekannte Reaktion noch heute zur Herstellung von Salicylsäure genutzt. [Bazzanella 2010] [Behr 1985] [Behr 2018].

Durchgeführt wird diese Synthese als Hochdruckreaktion bei Temperaturen zwischen 120 und 130 °C [Krtschil 2011]. Der entsprechende Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3-3 dargestellt.

³ Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ist die international maßgebende Institution für Nomenklatur, Messmethoden usw. im Bereich der Chemie.

⁴ In der Literatur werden für die erste Beschreibung durch A. Kolbe und die spätere Verbesserung durch R. Schmitt unterschiedliche Jahreszahlen angegeben (Zeitraum 1860- bis 1885).

⁵ Bezeichnung auch als Kolbe-Schmitt-Reaktion oder Kolbe-Reaktion.

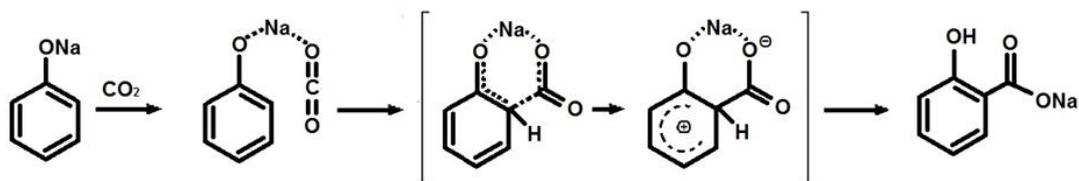


Abbildung 3-3: Mechanismus der Schmitt-Kolbe-Reaktion zur Synthese von Salicylsäure ohne Neutralisation (Quelle: In Anlehnung an [Krtschil 2011], ergänzt um Übergangszustand aus [Sykes 1996]).

Salicylsäure ist ein weißer, geruchloser Feststoff, der einen Schmelzbereich von 158 bis 160 °C aufweist [SDB Salicylsäure]. Die Löslichkeit in Wasser wird mit 2,2 g pro Liter angegeben [Morrison 1986]. Nach [Bazzanella 2010] werden 0,07 Mio. Tonnen Salicylsäure produziert, die 0,025 Mio. Tonnen CO₂ enthalten.

Die bei der Herstellung von Salicylsäure eingebundene Kohlenstoffdioxidmenge hat an den weltweiten Emissionen (33 Gigatonnen entsprechend Abbildung 2-6 auf Seite 16) einen Anteil von 0,0007 %.

Aus Salicylsäure wird durch eine Umsetzung mit Essigsäureanhydrid als Produkt Acetylsalicylsäure gewonnen, die als medizinischer Wirkstoff unter dem Markennamen Aspirin[®] bekannt ist (siehe Abbildung 3-4). Detailliertere Informationen zu Aspirin findet man in [Kuhnert 2000].

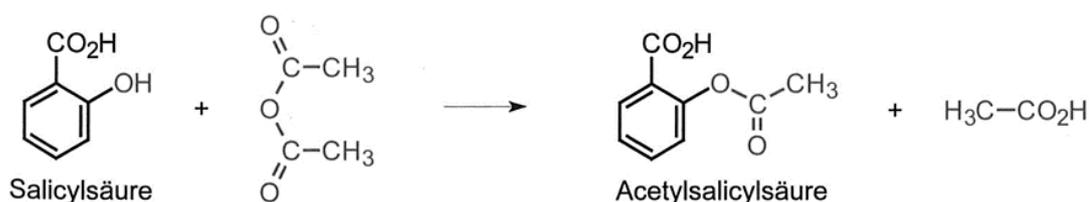


Abbildung 3-4: Herstellung von Acetylsalicylsäure [Breitmaier 2012].

4 Nutzung von Kohlenstoffdioxid für C₁-Verbindungen

Im diesem Abschnitt wird die Nutzung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) als Baustein für die Herstellung von C₁-Verbindungen beschrieben, unter denen organische Verbindungen mit nur einem Kohlenstoffatom zu verstehen sind. Betrachtet werden hier die Stoffe Methan (CH₄), Methanol (CH₃OH), Formaldehyd (CH₂O) und Ameisensäure (CH₂O₂), die im Zusammenhang mit der Nutzung von CO₂ eine besondere Bedeutung haben.

Wichtige Informationen über die einzelnen Substanzen stehen zu Beginn des jeweiligen Kapitels, anschließend wird auf aktuelle Herstellungswege auf Basis von CO₂ eingegangen. Im letzten Kapitel des Abschnitts werden die mögliche Beiträge der genannten C₁-Verbindungen zum Klimaschutz betrachtet, wenn deren Produktion auf Basis von CO₂ erfolgt.

4.1 Methan

4.1.1 Allgemeines zu Methan

Das aus den chemischen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Methan mit der Summenformel CH₄ ist die kleinste Verbindung aus der Gruppe der Alkane, in der gesättigte und nicht zyklische Kohlenwasserstoffe zusammengefasst sind.

Das Methan-Molekül besitzt eine Tetraederstruktur, die an den Ecken Wasserstoffatome und im Zentrum das Kohlenstoffatom aufweist. Unter normalen Bedingungen liegt Methan als farbloses und geruchloses Gas vor. Wie alle Alkane ist es nahezu unpolar und mit polaren Verbindungen nicht oder nur gering mischbar; die Löslichkeit in Wasser beträgt lediglich 0,0027 Masse-% [CRC Handbook]. Der Siedepunkt wird mit -164 °C und der Schmelzpunkt mit -184 °C angegeben [Latscha 2016]. Methan gehört zur Gruppe der Treibhausgase, und entsprechend aktueller Angaben in [Myhre 2013] ist der Beitrag in Abhängigkeit von Rückkopplungsmechanismen 28 bis 34 mal größer als von Kohlenstoffdioxid¹.

Methan bildet die Hauptkomponente im fossilen Energieträger Erdgas, das einen großen Anteil am deutschen Primärenergiebedarf hat (siehe Kapitel 2.5). Erdgas bildete sich vor langer Zeit aus organischen Stoffen und wird für Heizzwecke, Bereitstellung elektrischer Energie sowie als Ausgangsstoff in der Chemieindustrie verwendet. Eine wichtige Anwendung in der Chemieindustrie ist die Herstellung von Wasserstoff (siehe Kapitel 2.3.3). Dementsprechend existiert für Erdgas eine umfangreiche Infrastruktur, die u.a. ein großes Gasnetz und Speicherbehälter umfasst. Das deutsche Gasnetz besteht aus Fernleitungen und Verteilnetzen mit verschiedenen Druckstufen, die alle zusammen eine Länge von 508.128 km aufweisen [Graf 2014a]. Methan wird ferner als LNG (Liquefied Natural Gas = verflüssigtes Erdgas) in speziellen Tank Schiffen bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes transportiert.

¹ Kohlenstoffdioxid ist die allgemeine Referenzsubstanz. In aktuellen Berechnungen wird noch der Faktor 25 aus dem vierten Sachstandsbericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPPC) verwendet [Gniffke 2019].

Außerdem wird Methan bei biologischen Abbauprozessen gebildet, die u.a. in Klärschlammfauktürmen, Abfalldeponien oder bei der Bereitstellung von Biogas von Bedeutung sind. Biogas, das den erneuerbaren Energien zuzuordnen ist, wurde in Deutschland im Jahr 2018 in ca. 9000 Anlagen erzeugt [Lenz 2019]. Als Eingangssubstrate nutzen diese Anlagen nachwachsende Rohstoffe, organische Abfälle oder Gülle aus der Tierhaltung. Der Aufbau und der im Gegensatz zu Wind- oder Solarenergie nicht vom Wetter oder der Tageszeit abhängige Anlagenbetrieb sind in der Literatur beschrieben (siehe z.B. [Eder 1996] [FNR 2013] [Graf 2013] [Kaltschmitt 2016]).

Für einen Vergleich von Erdgas und Biogas zeigt Tabelle 4-1 eine Übersicht zur Zusammensetzung von Biogas und Erdgas. Ähnliche Werte für Biogas findet man beispielsweise in [Basshuysen 2015] [Kaltschmitt 2016] [Reppich 2009] [Sterner 2011].

Tabelle 4-1: Zusammensetzung von Biogas und Erdgas, Daten aus [FNR 2013] und [SDB Erdgas].

Bestandteil	Biogas [Vol-%]	Erdgas [Vol-%]
Methan (CH ₄)	50 - 75	80 – 99
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	25 – 45	< 6
Wasserdampf (H ₂ O)	2 – 7	
Sauerstoff (O ₂)	< 2	
Stickstoff (N ₂)	< 2	< 15
Ammoniak (NH ₃)	< 1	
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	< 1	
Spurengase	< 2	
Ethan (C ₂ H ₆)		< 12
Propan(C ₃ H ₈)		< 4
N-Butan (C ₄ H ₁₀)		< 0,5
Isobutan (C ₄ H ₁₀)		< 0,5

Erdgas besteht neben Methan zusätzlich aus Stickstoff (N₂), Ethan (C₂H₆), Propan (C₃H₈) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Biogas dagegen enthält im Vergleich wesentlich höhere Anteile an Kohlenstoffdioxid, darüber hinaus Wasser (H₂O) sowie Spuren von Sauerstoff (O₂), Stickstoff (N₂), Ammoniak (NH₃) und Schwefelwasserstoff (H₂S).

Die großen Schwankungen beim Methangehalt im Biogas beruhen u.a. auf verschiedenen Eingangssubstraten. Nach Graf [Graf 2013] sind bei Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen 50 bis 55 mol-% Methan im Biogas zu erwarten, der Einsatz von Reststoffen führt zu höheren Methangehalten im Bereich zwischen 60 und 70 mol-%.

Dagegen wird die Zusammensetzung von Erdgas durch die Lagerstätte und zusätzlich durch die Aufbereitung bestimmt, die sowohl von der Lagerstätte als auch von den Anforderungen des nachfolgenden Gasnetzes abhängt. Insbesondere die Stickstoffkonzentration ist in Erdgasen von den Gewinnungsorten abhängig. Aus diesem Grund wurde Deutschland bisher mit zwei unterschiedlichen Erdgasarten in zwei getrennten Gasnetzen versorgt, die sich u.a. im Heizwert unterscheiden. Im Nordwesten wird L-Gas verwendet, in den restlichen Teilen kommt H-Gas zum Einsatz. Zukünftig wird die Versorgung auf H-Gas umgestellt.

Aufgrund der Unterschiede in der Zusammensetzung kann Biogas nicht ohne weitere Aufbereitung in öffentliche Erdgasnetze eingespeist werden. Eine Beschreibung der möglichen Aufbereitungsverfahren findet man beispielsweise in [Graf 2013] oder [Reppich 2009]. Die entsprechenden Vorgaben für die Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen im Bereich der öffentlichen Erdgasversorgung werden im Arbeitsblatt G 262 [DVGW G262] vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) festgelegt.

Der Kerngedanke für die Herstellung von Methan als C1-Produkt aus Kohlenstoffdioxid beruht auf dem Wunsch, den aufgrund von beschränkten Stromnetzkapazitäten nicht direkt verwendbaren Strom aus erneuerbaren Energien zu nutzen. Im Fokus stehen dabei Power-to-Gas-Technologien (siehe Kapitel 2.1), die zunächst eine Wasserstoffherzeugung durch Elektrolyse (siehe Kapitel 2.3.3) umfassen. Der erzeugte Wasserstoff wird anschließend für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Methan (Methanisierung) genutzt. Das notwendige Kohlenstoffdioxid kann aus industriellen Abgasströmen, Biogas oder durch Entnahme aus der Atmosphäre bereitgestellt werden. Eine Einspeisung des erzeugten Methans in das Erdgasnetz ist ohne Beschränkungen möglich, so lange die DVGW-Anforderungen erfüllt sind². Abbildung 4-1 zeigt, wie eine entsprechende Energieversorgungsstruktur aussehen könnte, die zu 100 % auf erneuerbaren Energien aufbaut.

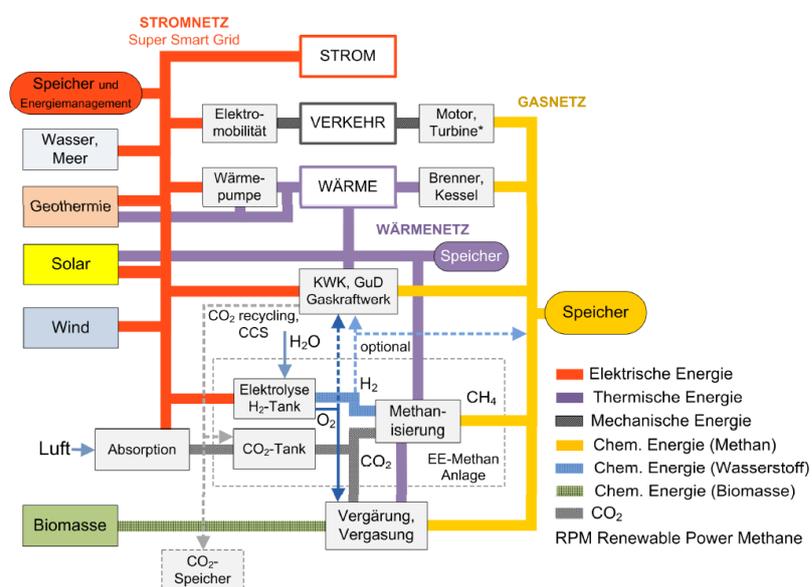


Abbildung 4-1: Entwurf einer vollständig regenerativen Energieversorgung für elektrische Energie, Wärme und Verkehr mit Netzen für Strom, Wärme und Gas [Sterner 2011].

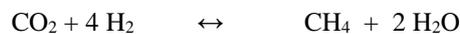
² Im Gegensatz zu Methan ist die maximale H₂-Konzentrationen in Erdgasleitungen durch die DVGW-Anforderungen limitiert und eine technisch machbare Einspeisung von Wasserstoff folglich nur eingeschränkt möglich.

In der in Abbildung 4-1 gezeigten regenerativ aufgebauten Energieversorgungsstruktur nimmt Methan im Gasnetz und damit CO₂ als Ausgangsstoff für Methanisierungsprozesse eine zentrale Rolle ein. Unberücksichtigt bleibt in Abbildung 4-1 allerdings eine verstärkte Wasserstoffnutzung, beispielsweise in Brennstoffzellen im Verkehrssektor oder als Reduktionsmittel bei der zukünftigen Stahlherstellung.

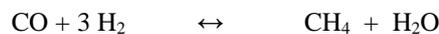
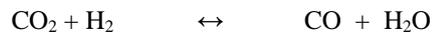
Die nachfolgenden Kapitel widmen sich der eigentlichen chemischen Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan. Entsprechende technische Anlagen werden weiter unten im Text in Abschnitt 7 ab Seite 81 beschrieben.

4.1.2 Katalytische Methanherzeugung – Sabatier-Prozess

Der Sabatier-Prozess ist nach dem französischen Chemiker Paul Sabatier³ benannt und beschreibt die katalytische Umwandlung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserstoff (H₂) in Methan (CH₄) und Wasser (H₂O). Diese Reaktion ist seit über 100 Jahren bekannt und verläuft stark exotherm (H_R=-165kJ/mol) [Schoder 2013]; die Gleichung für diese chemische Reaktion lautet [Ghaib 2016]:



Der Sabatier-Prozess stellt die Umkehrung der Dampfreformierung von Erdgas zur Herstellung von Wasserstoff dar (siehe Kapitel 2.3.3). In der Vergangenheit war dieser Prozess nicht Stand der Technik, wurde aber ab 2011 in Deutschland in einer ersten Pilotanlage untersucht [Müller 2011]. Die durch die Reaktionsgleichung beschriebene direkte Umsetzung von Kohlenstoffdioxid zu Methan erfolgt allerdings nur in einem geringen Umfang [Ghaib 2016]. Das Methan wird überwiegend durch eine zweistufige Reduktion gebildet, bei der Kohlenmonoxid (CO) als Zwischenprodukt entsteht [Ghaib 2016]:



Außerdem können verschiedene Nebenreaktionen auftreten, die insbesondere bei höheren Betriebstemperaturen zur Bildung von festem Kohlenstoff (C) führen und somit eine Inaktivierung der eingesetzten Katalysatoren verursachen. Einen möglichen Reaktionsweg bildet das Boudouard-Gleichgewicht⁴.

Die negativen Reaktionsenthalpien der exothermen Einzelreaktionen führen zu einer großen Wärmefreisetzung, die für verfahrenstechnische Umsetzungen mit Blick auf eine reproduzierbare Prozessführung mit hohen und selektiven Umsatzraten berücksichtigt werden muss.

Die Nutzung der katalytischen Methanisierung ist allerdings keine Technologie, die für die Power-to-Gas Verfahren im Zusammenhang mit der Energiewende entwickelt wurde. Bereits in den 80er Jahren wurde die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid von Kaltenmaier [Kaltenmaier 1988] im Zusammenhang mit der damaligen Nutzungsproblematik von Koksofengas untersucht. Eine Übersicht zum Stand des Wissens über den Sabatier-Prozess und Ergebnisse zur Untersuchung von heterogenen Ni- und Ru-Katalysatoren im Labormaßstab findet man in [Schoder 2013]. Von Ghaib et al. [Ghaib 2016] wurden genauere Informa-

³ Paul Sabatier (1854–1941) erhielt 1912 den Nobelpreis für Chemie für seine Methode, organische Verbindungen bei Gegenwart fein verteilter Metalle zu hydrieren [Latscha 2016].

⁴ Das Boudouard-Gleichgewicht beschreibt die Reaktion zwischen Kohlenstoffmonoxid (CO) zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) und festem Kohlenstoff (2 CO ⇌ CO₂ + C).

tionen zur Kinetik der entsprechenden chemischen Reaktionen, verwendbaren Katalysatoren und einsetzbaren Reaktoren zusammengestellt. Im Fall einer direkten Methanisierung von Kohlenstoffdioxid, das noch in Rauchgasen enthalten ist, ergeben sich Probleme durch Katalysatorvergiftung und erhöhtem Wasserstoffbedarf aufgrund der Bildung von Wasser mit dem Restsauerstoff des Rauchgases [Fleige 2015]. Die Entwicklungen und Erkenntnisse führten zu verschiedenen Reaktorkonzepten. Dabei sind Festbettreaktoren mit Nickelkatalysatoren, die bei 300 bis 550 °C und 1 bis 100 bar betrieben werden, am weitesten verbreitet [Bär 2015]. Für die Betriebstemperaturen wird in [Graf 2013] ein Bereich zwischen 200 und 500 °C angegeben. Untersucht wurden auch eine Dreiphasen-Methanisierung in Blasensäulenreaktoren [Götz 2013].

Abschließend ist anzumerken, dass die in diesem Kapitel beschriebene katalytische Umwandlung von Kohlenstoffdioxid zu Methan der Herstellung von synthetischem Erdgas (SNG) aus Kohle oder Biomasse ähnelt. Dieser SNG-Herstellungsweg baut allerdings auf einem völlig anderen Prozess auf: Die Ausgangsstoffe werden in einem ersten Schritt vergast, und es entsteht ein Synthesegas mit hohen Anteilen an Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂). Anschließend wird aus dem Synthesegas in einem katalytischen Prozess das Methan (CH₄) als synthetisches Erdgas (SNG) gebildet. Eine Übersicht zu den entsprechenden Prozessen und Anlagen findet man in [Rönsch 2011].

4.1.3 Methan aus Kohlenstoffdioxid bei der Biogaserzeugung

Neben dem katalytischen Prozess kann Methan in Biogasanlagen auch auf biologischen Wegen aus Kohlenstoffdioxid erzeugt werden. Da Biogas, wie in Tabelle 4-1 aufgezeigt, 25-45 Vol-% CO₂ enthalten kann, wird an einer Reduzierung des CO₂-Anteils durch Umwandlung in Methan gearbeitet.

Der biologische Abbau der in die Biogasanlage eingebrachten Substrate erfolgt in mehreren Schritten, in denen verschiedene chemische Prozesse ablaufen. Intermediär entstehender Wasserstoff wird in normalen Biogasanlagen bereits von speziellen Mikroorganismen zur Umwandlung von CO₂ in Methan genutzt [Graf 2013].

Für die gezielte Nutzung entsprechender Abbauprozesse in Biogasanlagen wird zusätzlich Wasserstoff aus einem Elektrolyseprozess in die Biogasanlage eingebracht. Für die technische Umsetzung werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt, die in Abbildung 4-2 schematisch dargestellt sind.

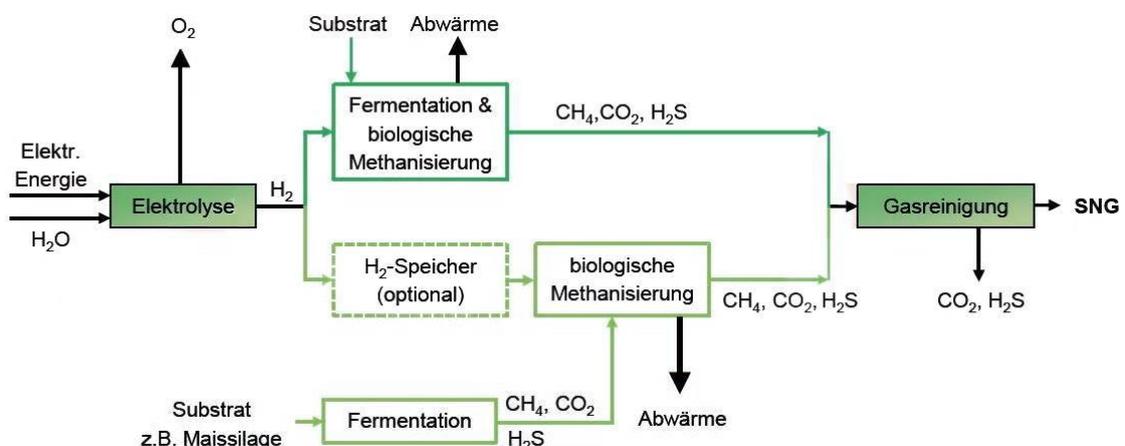


Abbildung 4-2: Fließschema für Varianten der biologischen Methanisierung [Bär 2015].

Aus Abbildung 4-2 ergibt sich, dass eine in-situ-Variante verwendet werden kann, in der das im Biogas enthaltene Kohlenstoffdioxid direkt im Fermenter durch Zuführung von Wasserstoff in Methan überführt wird. Bei der zweiten Variante hingegen wird das im Fermenter erzeugte Biogas einem zweiten Reaktor zugeführt, wo durch Zuführung von Wasserstoff die weitere biologische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid zu Methan abläuft.

Als Vorteil der in-situ-Variante ist zu erwähnen, dass eine Nutzung in existierenden Biogasanlagen ohne umfangreichen Behälterneubau möglich ist. Nachteilig wirkt sich aus, dass die Bedingungen der Fermentation nicht speziell auf die entsprechenden Mikroorganismen abgestimmt sind und somit eine vollständige Umsetzung des Kohlenstoffdioxids zu Methan nicht gelingt. Wird dagegen ein zusätzlicher Reaktor für die Methanisierung eingesetzt, so können optimale Bedingungen für die entsprechenden biologischen Prozesse und die Zuführung von Wasserstoff eingestellt werden. [Bär 2015]

Einen Vergleich der katalytischen mit der biologischen Methanisierung zeigt die Tabelle 4-2. Eine ähnliche Tabelle findet man in [Bär 2015].

Tabelle 4-2: Vergleich der biologischen mit der katalytischen Methanisierung [Graf 2014a].

	Biologische Methanisierung	Katalytische Methanisierung
Katalysator	Enzyme der Mikroorganismen	meist Ni-basiert
Reaktor Betriebsweise	Rührkessel isotherm	Festbett, Wirbelbett, Blasensäule, Waben adiabat, isotherm, polytrop
Temperatur	40 - 70 °C	300 - 550 °C
Druck	> 1 bar (hier > 4 bar)	> 10 bar
Entwicklungsstand	Labor/Pilot	Kommerziell (Festbett-Methanisierung)
GHSV in h ⁻¹	< 110	500 - 5.000
Limitierung der Reaktionsrate	Gas-flüssig Stofftransport bzw. c_{MO}	Festbett: Kinetik Blasensäule: Gas-flüssig Stofftransport
Erzeugung einspeisefähiges Gas ($y_{CH_4,max} > 95 \text{ mol-\%}$)	möglich	möglich
Toleranz gegenüber Spurenstoffen (z. B. Schwefelverbindungen, Siloxane)	hoch	gering (Festbett)
Lastwechselverhalten	flexibel	mäßig flexibel (adiabates Festbett)
Strombedarf Methanisierung in kWh/m ³ SNG (Einspeisedruck 16 bar)	0,4 - 1,8	< 0,4
Hilfsstoffe	Nährstoffe (Krajete GmbH), Pufferlösung	(Katalysator)
Nutzung der Reaktionswärme	bedingt möglich (z.B. zur Heizung der Biogasfermenter)	Sehr gut möglich (z.B. zur Deckung Strombedarfs und zur CO ₂ -Abscheidung)

Aus Tabelle 4-2 ergibt sich, dass es zwischen den beiden Methanisierungsvarianten große Unterschiede in den Betriebsbedingungen gibt. Bei der biologischen Methanisierung wird bei Temperaturen von 40 bis 70 °C sowie im Druckbereich zwischen 1 und 10 bar gearbeitet [Bär 2015]. Die Betriebstemperaturen und Drücke liegen bei der katalytischen Methanisierung wesentlich höher. Für genauere Informationen zu den entsprechenden biologischen Grundlagen, Reaktorkonzepten und Betriebsbedingungen wird auf die Literatur verwiesen (siehe z.B. [Bär 2015] [Kaltschmitt 2016]). In Graf [Graf 2014b] findet man eine Literaturstudie zum Wissensstand über die biologischen Methanisierungsverfahren.

Abschließend ist festzustellen, dass die Grundlagen der biologischen Methanisierung bekannt sind; ein Entwicklungsbedarf besteht bei der weiteren Optimierung hinsichtlich hoher Gasbildungsrate bei geringem Energiebedarf.

4.2 Methanol

4.2.1 Allgemeines zu Methanol

Methanol⁵ (CH₃OH) ist mit einem Kohlenstoffatom der einfachste Vertreter der Alkohole, bei dem drei Wasserstoffatome und eine OH-Gruppe tetraedisch um das zentrale Kohlenstoffatom angeordnet sind. Methanol liegt bei Umgebungsbedingungen als klare und farblose Flüssigkeit vor, die bei 65 °C siedet; der Schmelzpunkt von Methanol wird mit -97 °C angegeben [Latscha 2016].

Zu den Eigenschaften von Methanol gehört, dass dieser Stoff in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und als Flüssigkeit sowie im gasförmigen Zustand leicht entzündbar ist. Bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen ist Methanol giftig und schädigt die Augen, eine krebserzeugende Wirkung wurde im Tierversuch nicht nachgewiesen. Außerdem ist Methanol als wassergefährdend in der Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft. [SDB Methanol]

In der chemischen Industrie stellt Methanol eine der wichtigsten Basischemikalien dar, die als Lösemittel dient und zu einer Vielzahl an Produkten weiterverarbeitet werden kann. Die Technologien für den Transport und die Lagerung von Methanol sind relativ preiswert [Ott 2014]. Einen Überblick zu den Anwendungsbereichen zeigen Abbildung 4-3 und Tabelle 4-3.

Aus Abbildung 4-3 (S. 42) ergibt sich, dass die größten Methanoldmengen für die Herstellung von Formaldehyd (siehe Kapitel 4.3) benötigt werden. Ältere Angaben in [Asinger 1986] und [Weissermel 1998] für die USA, Westeuropa und Japan zeigen ebenfalls, dass die Formaldehydherstellung einen wichtigen Nutzungsweg von Methanol darstellt (siehe Tabelle 4-3, S.42).

Aus Tabelle 4-3 ergibt sich zusätzlich, dass sich die Verwendung von Methanol mit der Zeit verändert hat. Dies gilt ebenso für die nachfolgenden Jahre, wie Abbildung 4-4 (S. 42) entnommen werden kann.

⁵ Methanol wurde früher als Holzgeist bezeichnet, denn dieser Stoff wurde durch trockene Destillation von Holz gewonnen [Latscha 2016].

4 Nutzung von Kohlenstoffdioxid für C1-Verbindungen

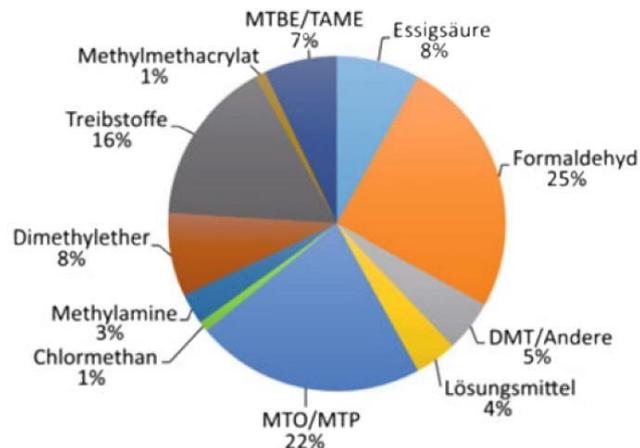


Abbildung 4-3: Verwendung von Methanol, Prognose für 2015. (MTO Methanol to Olefins, MTP Methanol to Propylen, MTBE Methyl-tert.-Butylether, TAME Tert.-Amylmethylether) [Bertau 2015] [Bertau 2016].

Tabelle 4-3: Ältere Angaben für die Verwendung von Methanol in Gew.-% [Weissermel 1998].

Produkt	Welt		USA			Westeuropa			Japan		
	1988	1996	1982	1988	1994	1982	1988	1994	1982	1988	1994
Formaldehyd	39	35	30	27	24	50	44	44	47	43	36
Essigsäure	6	7	12	14	10	5	7	7	10	8	10
Methylhalogenide	7	7	9	6	5	6	7	6	3	5	7
Methyl-tert.-butylether	12	27	8	24	38	5	10	24	–	5	4
Dimethylterephthalat	3	2	4	4	2	4	3	2	1	1	1
Methylamine	4	4	4	3	3	4	5	4	2	4	4
Methylmethacrylat	3	3	4	4	3	3	4	4	6	8	8
Lösemittel	9	4	10	7	7	6	1	1	6	4	3
Sonstiges	17	11	19	11	8	17	19	8	25	22	27
Gesamtverbrauch (in Mio t)	17.3	24.3	3.2	5.0	7.2	3.3	4.5	5.7	1.1	1.6	1.9

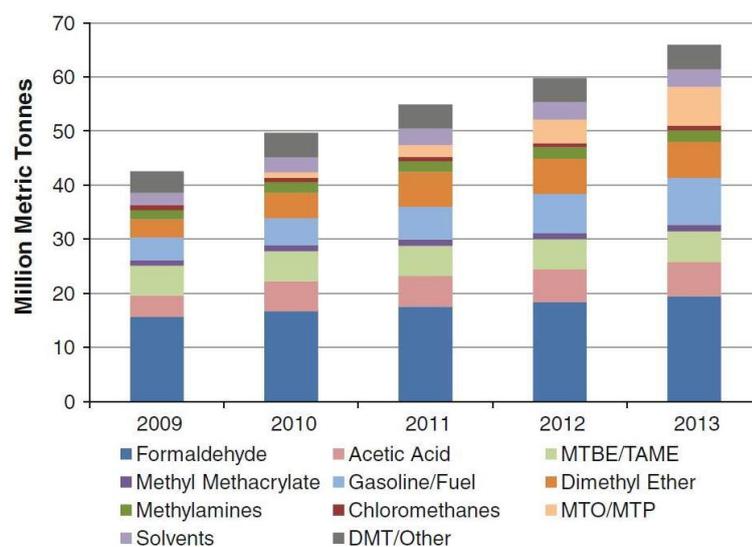


Abbildung 4-4: Verwendung von Methanol für den Zeitraum 2009 bis 2013 (MTO Methanol to Olefins, MTP Methanol to Propylen, MTBE Methyl-tert.-Butylether, TAME Tert.-Amylmethylether) [Offermanns 2014].

In Abbildung 4-4 ist dargestellt, dass mit zunehmender Verwendung von Methanol insbesondere die Herstellung von Treibstoffen, Dimethylether, Olefinen und Propylen gesteigert wurde. Kommerzielle Anlagen zur Herstellung von Olefinen aus Methanol existieren bisher nur in China [Thonemann 2019].

Neben diesen Anwendungsgebieten aus dem Bereich der chemischen Industrie wird Methanol im Zusammenhang mit der Energiewende genauer betrachtet, denn Methanol kann ähnlich wie Methan aus Kohlenstoffdioxid hergestellt werden (siehe Kapitel 4.2.2 und 4.2.3). Zu den neueren bzw. erneut betrachteten Anwendungen von Methanol gehört der direkte Einsatz als Kraftstoff oder als Kraftstoffbeimischung. Darüber hinaus lassen sich aus Methanol andere Kraftstoffe wie beispielsweise Dimethylether (Summenformel C_2H_6O) herstellen. Ein weiteres Einsatzgebiet stellen Direktmethanolbrennstoffzellen (engl. Direct Methanol Fuel Cell, Abk. DMFC) dar.

Die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten von Methanol führen zu einem hohen Bedarf und somit zu großen Produktionsmengen, die entsprechend den Angaben in Tabelle 4-4 unten bereits in der Vergangenheit mit der Zeit weltweit zugenommen haben. Es wurde davon ausgegangen, dass der Methanolbedarf bis zum Jahr 2000 jährlich um 6 % steigt [Weissermel 1998], bzw. bis zum Jahr 2020 auf 118 Mio. Tonnen/Jahr zunehmen wird [Bertau 2016]. Nach [Marlin 2018] beträgt der tägliche Methanolbedarf auf der Welt 200.000 Tonnen. In Tabelle 4-4 sind Produktionsmengen für Methanol aus der Literatur aufgeführt.

Tabelle 4-4: Zusammenstellung von Daten zur Produktion von Methanol.

Land	Methanol-Mengen [Mio. Tonnen]	Quelle
Produktion (Kapazität) weltweit (1988)	19	[Ott 2014]
Produktion (Kapazität) weltweit (1996)	29,1	[Weissermel 1998]
Produktion weltweit 2010	46	[Ott 2014]
Produktion weltweit 2014	73	[Bertau 2016]
Produktion China 2014	40	[Bertau 2016]
Produktion Deutschland 1990	0,68	[Weissermel 1998]
1992	1,29	[Weissermel 1998]
1994	1,44	[Weissermel 1998]
1996	1,70	[Weissermel 1998]
2012	0,96	[VCI 2019]
2014	0,99	[VCI 2019]
2016	1,05	[VCI 2019]
2018	1,13	[VCI 2019]

Die Basis für die Herstellung von Methanol bildet in großtechnischen Anlagen die Bereitstellung von Synthesegas, einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Synthesegas wird auch für andere Prozesse verwendet und kann auf verschiedenen Wegen bereitgestellt werden, die in Abbildung 4-5 schematisch dargestellt sind.

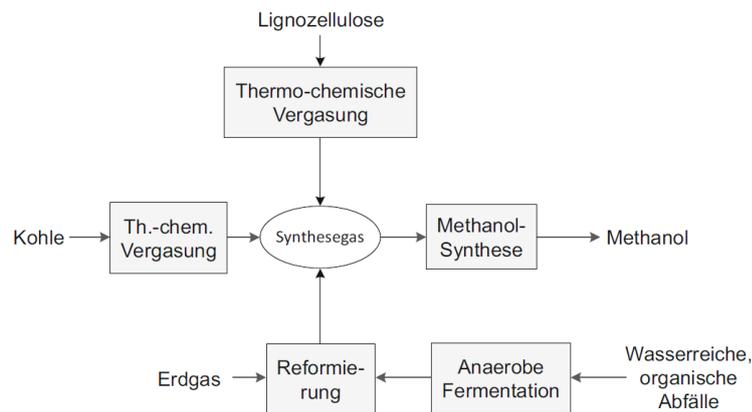
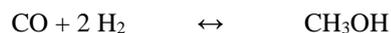


Abbildung 4-5: Möglichkeiten zur Synthesegasbereitstellung für die Methanolproduktion [Hofbauer 2016].

Abbildung 4-5 zeigt, dass für die Bereitstellung von Synthesegas sehr unterschiedliche Ausgangsstoffe genutzt werden können. Neben der Vergasung von Kohlen mit Sauerstoff oder Wasser können Erdgas, Erdöl oder schwere Rückstandsöle eingesetzt werden. Weitere Einsatzmaterialien für den Vergasungsprozess stellen u.a. Biogas, Holz oder andere Biomassen dar. Weltweit betrachtet überwiegt der Einsatz von Erdgas für die Herstellung von Methanol [Ott 2014]. Einen Überblick über die technischen Möglichkeiten zur Bereitstellung von Synthesegas, Beeinflussung der Zusammensetzung und notwendige Reinigungsprozesse findet man in der Literatur [Asinger 1986] [Ott 2014] [Weissermel 1998].

Die technische Produktion von Methanol auf Basis von Synthesegas aus Braunkohle begann 1923 bei der BASF. Für diesen Prozess wurde bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 100 bar ein schwefelunempfindlicher ZnO/Cr₂O₃-Katalysator eingesetzt [Bertau 2015]. An anderen Stellen [Weissermel 1998] [Hofbauer 2016] werden für das BASF-Verfahren andere Betriebsparameter (320 bis 380 °C und 340 bar bzw. 320 bis 380 °C und 250 bis 350 bar) mitgeteilt. Die Reaktionsgleichung lautet allgemein:



Im Fall einer Bereitstellung des Synthesegases aus Erdgasen mit hohen Methananteilen enthält das Synthesegas zu viel Wasserstoff, so dass die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung nicht stimmt. Durch Zumischen von Kohlenstoffdioxid wird dann entsprechend der folgenden Gleichung mehr Wasserstoff verbraucht [Ott_2014] [Weissermel 1998].



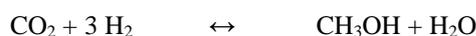
Dieses von der BASF entwickelte Hochdruckverfahren wurde nach ca. 40 Jahren abgelöst, denn durch die Entwicklung von neuen, kupferhaltigen Katalysatoren gelang eine deutliche Reduzierung der Betriebsbedingungen auf 240 bis 260 °C und 50 bis 100 bar. Folglich konnten Investition- und Betriebskosten deutlich gesenkt werden. Die technische Umsetzung erfolgte erstmals 1966 durch die Firma ICI in England. [Asinger 1986] [Bertau 2015] [Ott 2014] [Weissermel 1998].

Heute werden bei der Methanolherstellung mit Hoch-, Mittel- und Niederdrucksynthese drei verschiedene Varianten unterschieden. Neue Anlagen arbeiten meistens nach dem Niederdruckverfahren, bei denen der Druck nur noch bei 50-100 bar und die Temperatur bei 220-280 °C liegt. Die verwendeten Katalysatoren enthalten Anteile von Kupfer (Cu), Zink- (Zn) und Aluminiumoxid (Cu-ZnO-Al₂O₃). [Hofbauer 2016]

Die Methanolsynthese auf Basis von Cu-ZnO-Al₂O₃-Katalysatoren ist ein komplexes System, in dem alle drei Katalysatorkomponenten als essentiell betrachtet werden [Ott 2014]. Eine erste Übersicht zu Katalysatoren, der Kinetik der chemischen Reaktionen und möglichen Nebenprodukten findet man in [Ott 2014].

4.2.2 Herstellung von Methanol aus Kohlenstoffdioxid

Im vorangegangenen Kapitel 4.2.1 wurde erwähnt, dass bei Verwendung von wasserstoffreichem Erdgas die erforderliche Stöchiometrie zur Methanproduktion durch Zugabe von Kohlenstoffdioxid eingestellt werden kann. Nach [Ott 2014] kann Methanol durch eine katalysierte Reaktion ebenfalls aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff produziert werden. Die Chemie kann auf die folgende Reaktionsgleichung, wie oben bereits zur Anpassung der Stöchiometrie erwähnt, reduziert werden [Olah 2013]:



Eine entsprechende Anlage wird auf Island von der Firma Carbon Recycling International (siehe Abbildung 4-6) im kommerziellen Maßstab betrieben [Olah 2013]. Die Inbetriebnahme dieser Anlage, die pro Jahr 4000 t Methanol herstellen kann, erfolgte im Jahr 2012 [Marlin 2018].



Abbildung 4-6: Produktionsanlage der Firma Carbon Recycling International auf Island [Marlin 2018].

Das notwendige Kohlenstoffdioxid für den Betrieb der Anlage auf Island stammt aus dem Abgas eines nahegelegenen Geothermiekraftwerks; der Wasserstoff wird mit einer alkalischen Wasserelektrolyse und erneuerbarem Strom bereitgestellt [Marlin 2018]. Für die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zur Herstellung von Methanol kommt ein Kupfer-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Katalysator zum Einsatz [Olah 2013]. Die Reaktion mit einer Selektivität von 100 % führt über einen Formiatkomplex [Walther 2007], und die Prozessbedingungen liegen bei Temperaturen von 220-250 °C und Drücken von 10-30 bar [Olah 2013].

Das erzeugte Methanol wird nicht nur von isländischen Firmen eingesetzt, sondern zusätzlich nach England, Niederlande, Schweden und China exportiert. Außerdem hat der chinesische Autobauer Geely in Kooperation mit der Firma Carbon Recycling International und lokalen Unternehmen einen Langzeittest über 18 Monate für die Eignung von Methanol als PKW-Kraftstoff durchgeführt. [Hobson 2018]

Mit Blick auf den Klimaschutz ist für die Methanolproduktion besonders wichtig, dass der benötigte Strom für die Wasserstoffgewinnung aus erneuerbaren Energien stammt. Aus der entsprechenden Gegenüberstellung in Tabelle 4-5 geht hervor, dass es nur in diesem Fall zu einer Minderung der Kohlenstoffdioxidemissionen kommt.

Tabelle 4-5: Vergleich der CO₂-Emissionen verschiedener Prozessketten für die Herstellung von Methanol [Kuckshinrichs 2010].

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

Die Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff ist zwar bekannt und wird im technischen Maßstab durchgeführt, dennoch ist dieser Prozess aktuell Gegenstand von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) wurde eine Miniplantanlage errichtet, um die Auswirkungen eines dynamischen Betriebs aufgrund von Schwankungen bei der Eduktzuführung zu untersuchen. Einen weiteren Schwerpunkt bildet die systematische Optimierung der eingesetzten Katalysatoren, insbesondere hinsichtlich von Deaktivierungsprozessen. [Euwid 2020 21]

4.2.3 Andere Wege zur Methanolproduktion aus Kohlenstoffdioxid

Neben der katalytischen Hydrierung kann Methanol auf anderen Wegen aus Kohlenstoffdioxid hergestellt werden. In einem mehrstufigen Prozess wird zunächst in einem elektrochemischen Vorgang Ameisensäure gebildet, die anschließend mit Methanol zu Ameisensäuremethylester umgesetzt wird. Durch abschließende Reduktion des entstandenen Esters mit Wasserstoff entsteht Methanol. [Olah 2013]

Außerdem wird die enzymatische Reduktion von Kohlenstoffdioxid untersucht, die in einem Übersichtsbeitrag von Sultana et al. [Sultana 2016] erläutert wird. Als problematisch erweist sich, dass die Enzyme sehr empfindlich und somit noch nicht für einen Langzeiteinsatz einsetzbar sind. Außerdem können starkes Sonnenlicht und andere Umweltbedingungen die Enzymaktivität reduzieren. Das größte Hindernis sind die

hohen Kosten, die durch die Aufreinigung bei der Extraktion der Enzyme entstehen. Ein weiteres Schlüsselthema ist die Entwicklung eines Bioreaktors, der eine industrielle Anwendung möglich macht.

4.3 Formaldehyd

4.3.1 Allgemeines zu Formaldehyd

Formaldehyd ist der Trivialname einer organischen Chemikalie mit der Summenformel CH_2O aus der Gruppe der Aldehyde. In dieser Gruppe stellt Formaldehyd mit einem Kohlenstoffatom den einfachsten Vertreter dar und wird entsprechend der systematischen Bezeichnung organischer Verbindungen als Methanal bezeichnet.

Aufgrund des Schmelzpunkts bei $-92\text{ }^\circ\text{C}$ und der niedrigen Siedetemperatur bei $-21\text{ }^\circ\text{C}$ liegt reines Formaldehyd bei Umgebungsbedingungen gasförmig vor [Latscha 2016]. Die Ursache für diese im Vergleich zu Methanol niedrigen Temperaturen beruhen darauf, dass Formaldehydmoleküle untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen⁶ aufbauen können.

Formaldehyd ist brennbar und Gemische mit Luft können explodieren. Die Verbindung ist im Temperaturbereich zwischen 80 und $100\text{ }^\circ\text{C}$ relativ stabil, bei höheren Temperaturen erfolgt ein Zerfall in Methanol und Kohlenmonoxid bzw. bei mehr als $300\text{ }^\circ\text{C}$ in Kohlenmonoxid und Wasserstoff. [Wölk 2014]

Zu den weiteren wichtigen Eigenschaften von Formaldehyd gehört, dass dieser Stoff seit 2014 durch die Europäische Kommission als 1B Karzinogen (Nachweis im Tierversuch) und Mutagen klassifiziert ist [Prange-S. 2015].

Formaldehyd löst sich sehr gut in Wasser, denn Wassermoleküle lagern sich an die Formaldehyd-Moleküle unter Bildung von Hydraten⁷ an. Bereits bei Anwesenheit von geringen Verunreinigungen polymerisiert Formaldehyd [Weissermel 1998] [Wölk 2014]. Aufgrund dieser Eigenschaften haben sich für Formaldehyd drei verschiedene Handelsformen etabliert, die in Abbildung 4-7 dargestellt sind [Weissermel 1998].

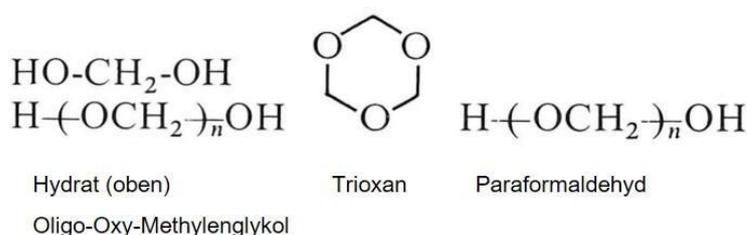


Abbildung 4-7: Darstellung zu den Handelsformen von Formaldehyd [Weissermel 1998].

Die hohe Polymerisationsneigung beeinträchtigt die Lager- und Transportmöglichkeiten. Zu unterscheiden sind nach Abbildung 4-7 eine wässrige Lösung, die 35 bis 55 % Formaldehyd als Hydrat oder Oligo-Oxy-Methylenglykolen enthält. Als zweite Art existiert eine cyclische Form aus drei Formaldehydmolekülen,

⁶ Die beiden Wasserstoffatome im Formaldehydmolekül sind am Kohlenstoffatom angeordnet.

⁷ Das Hydrat von Formaldehyd kann als Methandiol bezeichnet werden. Hydrate können in der Regel nicht als Molekül isoliert werden.

die als Trioxan bezeichnet wird und durch eine säurekatalysierte Reaktion entsteht. Bei der dritten Handelsform handelt es sich um Paraformaldehyd, eine polymere Form, die beim Eindampfen wässriger Lösungen gebildet wird und durch Wärme in Formaldehyd-Monomere aufgespalten werden kann. [Weissermel 1998].

Den Schwerpunkt der Verwendung von Formaldehyd bilden die Kunststoffharze mit Harnstoff, Phenolen oder Melamin. Abhängig vom Produktionsland fließen zwischen 40 und 65 % des erzeugten Formaldehyds in dieses Anwendungsgebiet [Weissermel 1998]. Formaldehyd in Form von wässrigen Lösungen, auch bezeichnet als "Formalin" oder "Formol", wird als Desinfektions- und Konservierungsmittel eingesetzt [Latscha 2016] [Weissermel 1998]. Außerdem dient Formaldehyd als Ausgangsstoff für die Herstellung anderer Basischemikalien. Eine Übersicht für die industriell hergestellten Formaldehydprodukte zeigt Tabelle 4-6.

Tabelle 4-6: Übersicht über industrielle Formaldehydprodukte und deren Anwendungen (nach [Salthammer 2010]).

Products of formaldehyde	Application
Urea formaldehyde resins	Particleboard, Fiberboard, Plywood, Paper treatment, Textile treatment, Molding compounds, Surface coatings, Foam
Phenolic resins	Wood adhesives, Insulation, Foundry
Melamine resins	Surface, Molding compounds, Laminates, Wood adhesives
Hexamethylenetetramine	Phenolic thermosetting, Curing agents, Explosives
Trimethylolpropane	Urethanes, Lubricants, Alkyd resins, Multifunctional acrylates
1,4-Butanediol	Butyrolactone, Ethahydrofuran, Polybutylene terephthalate
Polyacetal resins	Auto applications, Fuel components
Pentaerythritol	Alkyd resins, Synthetic lubricants, Tall oil esters, Foundry resins, Explosives
Urea formaldehyde concentrates	Controlled released fertilizers

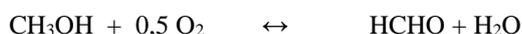
Die erwähnten Einsatzgebiete zeigen, dass weltweit ein hoher Bedarf an Formaldehyd besteht. Bereits am Ende der 60er Jahre konnte die BASF täglich 750 t Formaldehyd produzieren [Sperber 1969]. Große Produktionsanlagen erreichen heute Kapazitäten von etwa 200.000 t pro Jahr [Weissermel 1998]. In Tabelle 4-7 (S. 49) sind ausgewählte Informationen zu den Produktionsmengen aufgeführt.

Für die erste kommerziell durchgeführte Produktion von Formaldehyd im Jahr 1888 wurde von Methanol ausgegangen. Methanol bildet bis heute den Ausgangsstoff bei der technischen Herstellung von Formaldehyd, für die sich zwei unterschiedliche Verfahren etabliert haben. Unterschieden werden die Oxidation von Methanol unter Einsatz eisenhaltigen Molybdänoxidkatalysatoren und die De- bzw. Oxydehydrierung mit Hilfe von Silber oder Kupferkatalysatoren. [Weissermel 1998]

Tabelle 4-7: Zusammenstellung von Daten zur Produktion von Formaldehyd.

Land	Formaldehyd-Mengen [Mio. Tonnen]	Quelle
Produktion weltweit (1984)	3,3	[Weissermel 1998]
Produktion weltweit (1989)	3,3	[Weissermel 1998]
Produktion (Kapazität) weltweit (1995)	4,9	[Weissermel 1998]
Produktion weltweit	> 21	[Prange-S. 2015]
Produktion Deutschland 1989	0,68	[Weissermel 1998]
1991	0,60	[Weissermel 1998]
1992	0,67	[Weissermel 1998]

Im Fall des oxidativen Verfahrens wird Formaldehyd durch direkte Oxidation von Methanol nach der folgenden exothermen Reaktion gebildet:



Bei dem eingesetzten Katalysator handelt es sich um Eisen-(III)-Molybdat, das unter kontrollierten Bedingungen aus einem Gemisch von 18 bis 19 Gew.-% Fe_2O_3 und 81 bis 82 % MoO_3 generiert werden muss. Die technische Umsetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C⁸ in einem Röhrenofen, der zur Abführung der Reaktionswärme gekühlt wird. Durch einen hohen Luftüberschuss bei gleichzeitig geringer Methanolkonzentration wird der Explosionsbereich unterschritten. Der Umsatz von Methanol liegt im Bereich zwischen 95 bis 99 % und die Selektivität bezüglich Formaldehyd zwischen 91 und 94 %. Bei den Nebenprodukten handelt es sich um Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Ameisensäure. Im Anschluss werden die Reaktionsgase auf 100 °C gekühlt und in einer Blasensäule gewaschen. Es entstehen verfahrensabhängig Lösungen, die 37 bis 55 Gew.-% Formaldehyd enthalten [Weissermel 1998].

Das zweite Verfahren zur Formaldehydherstellung aus Methanol beruht ebenfalls auf einem katalytischen Prozess. Für die Reaktion, die bei 600 bis 720 °C durchgeführt wird, werden bevorzugt Silberkatalysatoren genutzt [Weissermel 1998]. In [Wölk 2014] wird für die Betriebstemperatur ein Bereich zwischen 680 und 720 °C genannt. Es erfolgt letztlich eine Dehydrierung von Methanol:



Durch Zugabe von Luft kann der entstehende Wasserstoff exotherm in Wasser überführt werden (Oxydehydrierung), wobei ein geringer Luftüberschuss ein Erreichen der Explosionsgrenze vermeidet. Bei den Nebenprodukten überwiegen Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Nach einer schnellen Abkühlung der Reaktionsgase auf Temperaturen im Bereich von 150 °C erfolgt eine mehrstufige Wäsche mit Wasser im Gegenstrom. Durch eine nachgeschaltete Destillation können Lösungen mit höheren Formaldehydkonzentrationen im Bereich von 37 bis 42 Gew.-% erzeugt werden. [Weissermel 1998]

Genauere Informationen zu den erwähnten Herstellungsprozessen von Formaldehyd aus Methanol und den möglichen Reaktionsmechanismen findet man in der Literatur [Franz 2014] [Sperber 1969] [Wölk 2014].

⁸ Für diesen Prozess wird in [Wölk 2014] mit 300 bis 400 °C ein anderer Temperaturbereich mitgeteilt.

Ergänzend zu den zuvor beschriebenen Verfahren wurden in der Vergangenheit zur Herstellung von Formaldehyd eine radikalische Oxidation von Propan und Butan sowie in Japan eine Oxidation von Dimethylether durchgeführt. Beide Verfahren werden heute nicht mehr genutzt. Außerdem blieb trotz verschiedener Ansätze eine partielle Oxidation von Methan erfolglos. [Weissermel 1998]

4.3.2 Herstellung von Formaldehyd aus Kohlenstoffdioxid

Mit Blick auf eine Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Ausgangsstoff berichten Qin et al. [Qina 2012] über eine photokatalytische Reduktion mit Hilfe von Titandioxid in einer Laboranlage. Einen anderen Weg zur Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Ausgangsstoff bildet die elektrochemische Reduktion. Nakata et al. [Nakata 2014] etablierten erfolgreich eine elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid, bei der die intermediär gebildete Ameisensäure zu Formaldehyd reduziert wird. Allerdings fehlen konkrete Hinweise auf eine mögliche technische Umsetzung im technischen Maßstab. Ergebnisse aus weiteren Forschungsprojekten müssen abgewartet werden.

4.4 Ameisensäure

4.4.1 Allgemeines zu Ameisensäure

Ameisensäure (CH_2O_2) ist der Trivialname für Methansäure, die in der Natur weitverbreitet vorkommt. Die Substanz wird von einer Vielzahl von Pflanzen und Tieren, wie beispielsweise Brennnesseln und Ameisen, zu Verteidigungszwecken genutzt [Weissermel 1998] [Latscha 2016]. Ameisensäure ist in Fruchtsäften, Wein, Honig oder anderen Lebensmitteln in sehr geringen Konzentrationen enthalten [Jahn 2011].

Die einfachste aller Carbonsäuren ist farblos, löst sich gut in Wasser und besitzt einen stechenden Geruch. In der Gruppe der aliphatischen und nichtsubstituierten Monocarbonsäuren ist Ameisensäure die stärkste Säure; die Salze werden als Formiate bezeichnet. Den Aufbau des Ameisensäuremoleküls zeigt Abbildung 4-8.

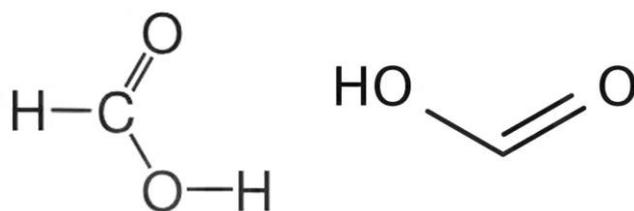


Abbildung 4-8: Keilstrichformel (links) und Skelettformel (rechts) für Ameisensäure.

Bei Raumtemperatur liegt Ameisensäure als Flüssigkeit (Schmelzpunkt $8\text{ }^\circ\text{C}$) vor; der Siedepunkt wird mit $100,5\text{ }^\circ\text{C}$ angegeben [Latscha 2016].

Aufgrund einer Dimerisation, die auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht, besteht Ameisensäuredampf bei Raumtemperatur und normalem Druck zu 95 % aus Dimeren und zeigt folglich im Verhalten zu idealen Gasen große Abweichungen [Hietala 2016]. Ameisensäure ist keine sehr stabile Verbindung; in Gegenwart von Metallkatalysatoren (1 % Palladium auf Aktivkohle) erfolgt leicht ein Zerfall

in Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff [Hietala 2016] [Asinger 1986]. Durch Einwirkung starker Säuren zerfällt Ameisensäure unter Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser [Hietala 2016].

Ameisensäure wird hauptsächlich zur Unterstützung der Milchsäure-Gärung bei der Produktion von Grünfuttersilage in der Tierzucht herangezogen. Darüber hinaus kann dieser Stoff zur pH-Werteinstellung von Beizen und Farbbädern sowie als Desinfektionsmittel verwendet werden. Die Aluminium- und Natriumsalze der Ameisensäure kommen als Hilfsmittel in der Textil- und Lederindustrie zum Einsatz. Die Ester der Ameisensäure werden in zahlreichen organischen Synthesen verwendet, außerdem dient Ameisensäuremethylester ($C_2H_4O_2$) als Insektizid und Lösemittel. [Weissermel 1998]

Ferner wurden in der Vergangenheit Ameisensäure, Natriumformiat und Calciumformiat in Deutschland zur Konservierung verwendet. Die entsprechende Zulassung wurde 1998 zurückgezogen [Jahn 2016]. Aufgrund der verschiedenen Einsatzgebiete wird Ameisensäure im technischen Maßstab weltweit produziert; ausgewählte Daten sind in Tabelle 4-8 aufgeführt.

Tabelle 4-8: Zusammenstellung von Daten zur Produktion von Ameisensäure.

Land	Mengen [Tonnen/Jahr]	Quelle
Produktion (Kapazität) weltweit 1995	390.000	[Weissermel 1998]
Produktion weltweit 2012	618.000	[Hietala 2016]
Produktion (Kapazität) weltweit 2013	697.000	[Pérez-Fortes 2016]
Produktion weltweit 2013	579.000	[Pérez-Fortes 2016]
Produktion (Kapazität) Europa	350.000	[Pérez-Fortes 2016]
Produktion USA 1991	12.000	[Weissermel 1998]
Produktion USA 1993	15.000	[Weissermel 1998]
Produktion USA 1995	19.000	[Weissermel 1998]
Produktion Deutschland 1991	92.000	[Weissermel 1998]
Produktion Deutschland 1993	98.000	[Weissermel 1998]
Produktion Deutschland 1995	108.000	[Weissermel 1998]
Produktion (Kapazität) BASF	230.000	[Schaub 2011]

Die Bildung von Ameisensäure kann durch zahlreiche chemische Reaktionen erfolgen. Verschiedene Wege wurden patentiert, die entsprechenden Prozesse allerdings nicht immer in die technische Anwendung überführt [Hietala 2016]. Für die Herstellung im technischen Maßstab haben sich letztlich zwei prinzipielle Wege etabliert. Einerseits entsteht Ameisensäure als Nebenprodukt, beispielsweise bei der Herstellung von Essigsäure aus Leichtbenzin oder Butan an [Jahn 2011]. Andererseits kann Ameisensäure auf der Basis von Kohlenmonoxid durch spezielle Synthesen produziert werden, die heute überwiegend zur Herstellung genutzt werden [Weissermel 1998].

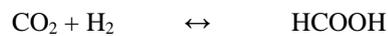
Im Fall der gezielten Herstellung wird Kohlenmonoxid entweder zu Ameisensäure hydratisiert oder mit Hilfe von Alkoholen in die entsprechenden Ameisensäureester überführt. Für die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Alkoholen, welche als bedeutendste Darstellungsrouten gilt, wird bevorzugt Methanol herangezogen. In einem zweiten Schritt wird der entstandene Ameisensäuremethylester durch Hydrolyse in Ameisensäure und Methanol umgewandelt [Weissermel 1998]:



Die Prozessbedingungen für die Reaktionen sind in [Weissermel 1998] aufgeführt. Methanol und Kohlenmonoxid reagieren bei etwa 70 °C und 20 bis 200 bar unter Verwendung katalytischer Mengen Natrium-methylat. Der Umsatz von Kohlenmonoxid liegt bei bis zu 95 %, wobei eine Selektivität für das gewünschte Produkt Ameisensäuremethylester bei fast 100 % liegt. Die Hydrolyse von Ameisensäuremethylester läuft bei 80 bis 140 °C und Drücken von 3 bis 18 bar ab. Weitere Informationen zur Herstellung von Ameisensäure findet man in der Literatur [Hietala 2016] [Weissermel 1998].

4.4.2 Herstellung von Ameisensäure aus CO₂

Die Erzeugung von Ameisensäure mit der Summenformel CH₂O₂ ist im Prinzip durch eine Addition von Wasserstoff (H₂) an Kohlenstoffdioxid (CO₂) möglich. Die Reaktionsgleichung lautet folglich vereinfacht:



Die entsprechende chemische Reaktion, die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid, ist nach [Loges 2008] umfangreich seit den 70er Jahren untersucht. Eine Zusammenstellung von Übersichtsartikeln findet man in [Schaub 2011].

Die in der Reaktionsgleichung beschriebene Bildung von Ameisensäure ist thermodynamisch ungünstig, so dass das Gleichgewicht der chemischen Reaktion auf der linken Seite der Gleichung bei den Edukten liegt [Loges 2008] [Wesselbaum 2012]. Mit Hilfe von Verbindungen, die zur Bildung von Salzen, Addukten oder Derivaten der Ameisensäure führen, kann das chemische Gleichgewicht der Reaktion beeinflusst werden [Loges 2008] [Wesselbaum 2012]. Nachfolgend ist allerdings für die Gewinnung der Ameisensäure eine Aufarbeitung notwendig, die als anspruchsvoll beurteilt wird [Schaub 2011].

Zusätzlich hat in der Vergangenheit ein fehlendes System für die einfache und effiziente Rückgewinnung der notwendigen Edelmetallkatalysatoren eine großtechnische Einführung der Kohlenstoffdioxidhydrierung als Weg zur Herstellung von Ameisensäure verhindert [Schaub 2011].

Von der BASF wurde ein Prozess entwickelt, in dessen Mittelpunkt ein mehrphasiges flüssig-flüssig-Verfahrenskonzept steht. Dieses Konzept ist in Abbildung 4-9 schematisch dargestellt.

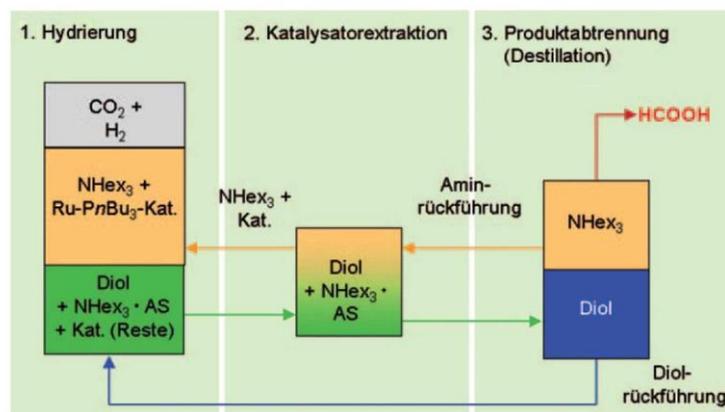


Abbildung 4-9: BASF-Verfahren zur Ameisensäureherstellung (AS= Ameisensäure, NH₃=Trihexylamin) [Schaub 2011].

Entsprechend Abbildung 4-9 ist das Verfahren in die Teilschritte Hydrierung, Katalysatorextraktion und Produktabtrennung durch Destillation gegliedert. Das Lösemittel, das Amin und der eingesetzte Ruthenium-Katalysator wurden aufeinander abgestimmt. Von Bedeutung für den Prozess ist, dass sich die entstandenen Salze aus Ameisensäure und Trihexylamin (NHEx_3AS) nicht in dem Amin (NHEx_3) mischen und bereits bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und 150 mbar gespalten werden können. [Schaub 2011]

Ein von Wesselbaum et al. [Wesselbaum 2012] entwickeltes Konzept zur Herstellung von Ameisensäure aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff basiert ebenfalls auf einem zweiphasigen System. Eine Phase besteht aus überkritischem Kohlenstoffdioxid, das gleichzeitig als Edukt und Lösemittel genutzt wird. Die zweite Phase bildet eine ionische Flüssigkeit mit dem darin enthaltenen Katalysator für die chemische Reaktion. Abbildung 4-10 zeigt schematisch den entsprechenden Prozess.

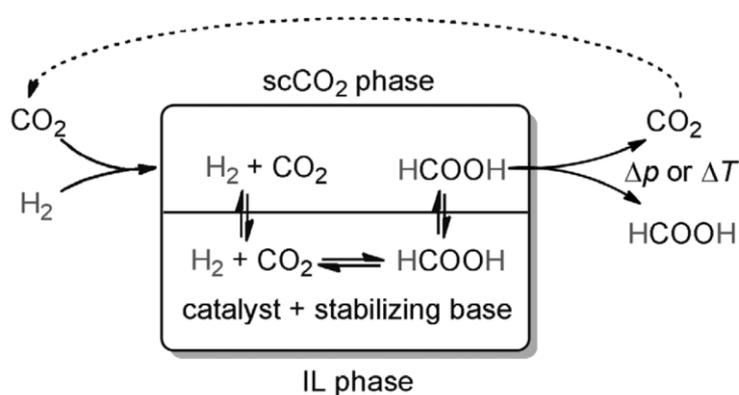


Abbildung 4-10: Prozess für die direkte Hydrierung von CO_2 im zweiphasigen Reaktionssystem (scCO_2 = überkritisches CO_2 , IL = ionische Flüssigkeit) [Wesselbaum 2012].

Die mit Hilfe eines Ruthenium-Katalysators in der ionischen Flüssigkeit gebildete Ameisensäure geht in die Phase des überkritischen CO_2 über. Im Anschluss kann durch Druckabsenkung oder Auswaschen die Ameisensäure vom CO_2 abgetrennt werden. Weder die ionische Flüssigkeit noch der Katalysator oder die Base werden vom überkritischen CO_2 aufgenommen, sodass die Ameisensäure am Ende nicht verunreinigt ist. Im Labor gelang mit diesem Verfahren ein kontinuierlicher Betrieb von über 200 Stunden. [Wesselbaum 2012]

Ein weiteres Reaktionssystem wurde von Kopljar et al. [Kopljar 2015] im Labormaßstab entwickelt. Es baut auf einer elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid durch Einsatz von Zinn-Gasdiffusionselektroden auf. Zinn weist wie Blei, Quecksilber oder Cadmium gegenüber Wasserstoff eine hohe Überspannung aus, so dass die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff zurückgedrängt wird.

4.4.3 Wasserstoffgewinnung aus Ameisensäure

Mit Blick auf eine verstärkte Nutzung von Wasserstoff ist zusätzlich die Rückreaktion d.h. die Zersetzung von Ameisensäure von Interesse. Diese Umkehrung der oben beschriebenen Bildungsreaktion von Ameisensäure wurde in der Vergangenheit wenig beachtet und erst als unerwünschte Rückreaktion bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoffdioxid genauer untersucht [Loges 2008]. Über eine Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure-Amin-Addukten berichten Loges et al. [Loges 2008] mit einem kommerziellen Ruthenium-Komplex als Katalysator im Labormaßstab.

4.5 Mögliche Beiträge der C1-Verbindungen zum Klimaschutz

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die organischen C₁-Verbindungen Methan, Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure beschrieben und zusätzlich mögliche Herstellungswege ausgehend von Kohlenstoffdioxid erläutert.

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, welche Beiträge zum Klimaschutz in Deutschland durch die Herstellung der erwähnten Stoffe auf Basis von Kohlenstoffdioxid erreichbar sind. Die Betrachtung beschränkt sich dabei allein auf die entsprechenden Stoffmengen, ohne dass die Aufwendungen für den Betrieb (Energie, Katalysatoren usw.) und die verfahrenstechnischen Anlagen selbst berücksichtigt werden.

Zu diesem Zweck werden ausgewählte Angaben zu den Produktionsmengen aus Tabelle 4-4 und Tabelle 4-7 genutzt und entsprechend der Molmasse der einzelnen Verbindungen in CO₂-Mengen umgerechnet. Anschließend erfolgt ein Vergleich mit den klimaschädlichen CO₂-Mengen, die von der Energiewirtschaft, dem Verkehr, den Haushalten und anderen Sektoren in die Atmosphäre abgegeben wurden. Die Daten für die klimaschädlichen CO₂-Mengen wurden [UBA-HP 2021] entnommen und sind bereits in Abbildung 2-7 auf S. 17 grafisch dargestellt.

Es ist zu berücksichtigen, dass die Daten für die Produktionsmengen zu den einzelnen chemischen Verbindungen in der Literatur nicht immer eindeutig beschrieben sind. Aus diesem Grund stellen die Ergebnisse der drei Vergleiche in Tabelle 4-9 lediglich Größenordnungen für die Beiträge zur Vermeidung von CO₂-Emissionen dar.

Tabelle 4-9: Mögliche Reduzierung der CO₂-Emissionen durch Produktion von C₁-Verbindungen auf Basis von CO₂.

Methanol		
Produktion Deutschland 1990	680.000	[Tonnen/Jahr]
als CO ₂ berechnet	934.045	[Tonnen/Jahr]
CO ₂ -Emissionen in Deutschland 1990	1.053.000.000	[Tonnen/Jahr]
Möglicher Anteil	0,09	[%]
Formaldehyd		
Produktion Deutschland 1992	670.000	[Tonnen/Jahr]
als CO ₂ berechnet	981.908	[Tonnen/Jahr]
CO ₂ -Emissionen in Deutschland 1992	966.000.000	[Tonnen/Jahr]
Möglicher Anteil	0,10	[%]

Am Beispiel von Methanol und Formaldehyd zeigt Tabelle 4-9, dass die Herstellung dieser Stoffe auf der Basis von Kohlenstoffdioxid nur sehr geringe Beiträge zum Klimaschutz in Deutschland ermöglichen würde. Selbst im Fall von Methanol, ein in relativ großen Mengen produzierter Grundstoff der chemischen

Industrie, könnten bei Herstellung auf Basis von Kohlenstoffdioxid nur weniger als 1 % der CO₂-Emissionen vermieden werden. Die möglichen Beiträge bleiben in dieser Größenordnung auch dann, wenn es mit der Zeit zu einer Steigerung der Produktionsmenge bei gleichzeitiger Minderung der gesamten Kohlenstoffdioxidemissionen kommt.

Die Produktion von Ameisensäure, die im Vergleich zu Methanol oder Formaldehyd in deutlich geringeren Mengen in Deutschland produziert wird, würde im Fall der Herstellung aus Kohlenstoffdioxid noch kleinere Beiträge erbringen als in Tabelle 4-9 bei den anderen Verbindungen vorgestellt wurde.

Diese sehr geringen Mengen an Kohlenstoffdioxid, die durch Verwendung für die Herstellung der C₁-Verbindungen einen Beitrag zum Klimaschutz leisten können, sind nur auf den ersten Blick überraschend. Die Kohlenstoffdioxid-Emissionen in Deutschland entstehen maßgeblich durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe für die Bereitstellung von Energie in verschiedenen Formen. Entsprechend der in Tabelle 2-8 aus S. 28 erwähnten Aufteilung der Primärenergie in Deutschland werden lediglich 6 % für den nichtenergetischen Verbrauch benötigt. Dem nichtenergetischen Verbrauch sind Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure als Produkte der Chemieindustrie zuzuordnen. Dies gilt entsprechend für die in Abschnitt 3 betrachteten Stoffe Salicylsäure, Harnstoff und cyclische Carbonate.

5 Weitere Anwendungen von CO₂

In den vorangegangenen Abschnitten 3 und 4 wurden technisch etablierte Nutzungen von Kohlenstoffdioxid in chemischen Prozessen und Möglichkeiten zur Umwandlung in C₁-Verbindungen vorgestellt.

Mit Blick auf eine technische Anwendung lassen sich mit Kohlenstoffdioxid weitere Reaktionen durchführen, bei denen CO₂ ebenfalls als C₁-Baustein verwendet wird. Vorteilhaft in diesem Zusammenhang ist, dass Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu anderen, technisch genutzten C₁-Bausteinen wie Kohlenmonoxid (CO) oder Phosgen (COCl₂) nicht giftig ist.

Vor dem Hintergrund der immer wichtiger werdenden Klimaproblematik wird die Erforschung entsprechender Verfahren seit etwa 10 Jahren gezielt und verstärkt gefördert. Die einzelnen Verfahren weisen unterschiedliche Reifegrade auf, die von Laboranlagen bis zum technischen Maßstab in kleinen Mengen reichen.

Aufgrund der umfangreichen Forschungsaktivitäten in der Vergangenheit und einer großen Anzahl an geförderten Projekten, teilweise mit Folgeprojekten, ist eine vollständige Erfassung aller Möglichkeiten der CO₂-Nutzung nicht möglich. Hinzu kommt, dass nicht alle Projekte in der Literatur in ausreichender Ausführlichkeit beschrieben werden. Zusammenstellungen von möglichen Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid findet man u.a. in [Dabral 2019] [Otto 2015] [Peters 2011], Hinweise auf aktuelle Forschungsprojekte enthält [Bringezu 2020].

In diesem Abschnitt werden Technologien ins Auge gefasst, deren technische Anwendung bereits nachweisbar möglich ist. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der laufenden Forschungsarbeiten zukünftig weitere Prozesse zur CO₂-Nutzung entwickelt werden. Hierbei kommt insbesondere der Entwicklung von neuen Katalysatoren eine große Bedeutung zu.

Andererseits kommt es nicht bei jeder erfolgreich durchführbaren Reaktion mit CO₂ zu einer technischen Nutzung für die Synthese großer Produktmengen. Ein Beispiel ist die Synthese von Carbonsäuren durch eine Grignard-Reaktion mit CO₂, die als Beispiel in Kapitel 5.3 kurz vorgestellt wird.

5.1 Herstellung von Polycarbonaten

Entwicklungen der Bayer AG und der Firma General Electric in den USA zu Beginn der 50er Jahre, gefolgt von einem Schutz für die entsprechende Marke Makrolon[®] im Jahr 1954 durch die BASF. Polycarbonate sind leichter und bruchsicherer als Glas, gleichzeitig sind diese Materialien transparent und alterungsbeständig. Verwendet werden Polycarbonat-Kunststoffe insbesondere für die Herstellung von Compact Discs (CDs). Zu den weiteren Einsatzgebieten gehören Autoscheinwerfer, Sportbrillen oder in Kombination mit anderen Kunststoffen die Verwendung für leichte und robuste Gehäuse (z.B. für Mobiltelefone). [Hübner 2003]

Bei den Polycarbonaten handelt es sich aus chemischer Sicht um Ester der Kohlensäure mit Diolen, die durch einen Polykondensationsprozess entstehen. Technisch ist als Diol nur Bisphenol A von Bedeutung, dass für die Produktion von Polycarbonaten mit dem Kohlensäurederivat Phosgen umgesetzt wird [Roth 2007]. In Abbildung 5-1 ist der Mechanismus der entsprechenden Polymerisierungsreaktion vereinfacht dargestellt.

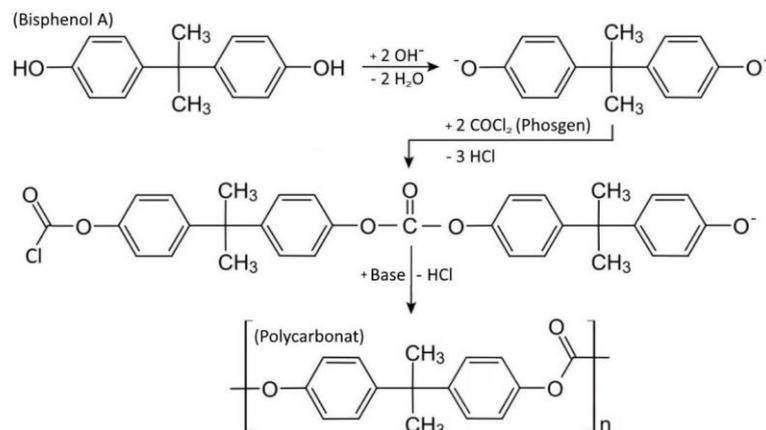


Abbildung 5-1: Die Synthese von Polycarbonat (Eigene Abbildung nach [Roth 2007]).

Für die Herstellung von Polycarbonaten ohne das sehr giftigen Phosgen werden von Fleischer [Fleischer 2013] verschiedene Wege vorgestellt, die in Abbildung 5-2 dargestellt sind.

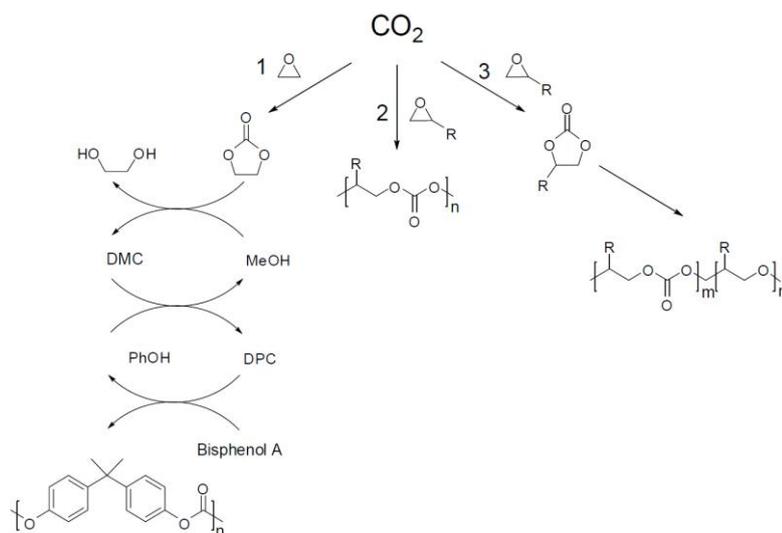


Abbildung 5-2: Herstellungswege von Polycarbonaten aus CO₂, Erläuterungen im Text [Fleischer 2013].

Der Herstellungsweg 1 auf der linken Seite in Abbildung 5-2 basiert auf der Reaktion von Ethylenoxid mit CO₂ zu Ethylencarbonat (siehe Kapitel 3.2), das mit Methanol [MeOH] in Dimethylcarbonat [DMC] und Ethylenglycol als nutzbares Nebenprodukt überführt wird [Fleischer 2013]. Anschließend wird im Rahmen einer Umesterung mit Phenol [PhOH] unter Freisetzung von Methanol [MeOH] Diphenylcarbonat [DPC] gebildet; im letzten Schritt entsteht das Polycarbonat, in dem Diphenylcarbonat unter Freisetzung von Phenol mit Bisphenol A reagiert [Fleischer 2013]. Dieser Weg der Polycarbonat-Synthese wird auch in [Peters 2011] erwähnt und in [Wolf 2012] genauer untersucht.

Polycarbonate lassen sich entsprechend Abbildung 5-2 ferner durch eine direkte Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit Epoxiden unter Verwendung spezieller Katalysatoren synthetisieren (Herstellungsweg 2).

Rechts in Abbildung 5-2 ist dargestellt, dass durch eine Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Carbonaten Polyether-Polycarbonate gebildet werden können. [Fleischer 2013]

Polycarbonate stehen als Kunststoffe nicht nur im Zusammenhang mit der CO₂- und Klimadiskussion im Blickpunkt, sondern ergänzend aufgrund abfallwirtschaftlicher und anderer umweltrelevanter Aspekte. Die Bedeutung einer möglichen CO₂-Einbindung in Polycarbonate für den Schutz von Ressourcen und Klima ergibt sich aus der nachfolgenden Betrachtung von Produktionsmengen.

Insgesamt wurden im Jahr 2007 weltweit 257 Mio. Tonnen Kunststoffe produziert; die Menge stieg bis 2019 auf 368 Mio. Tonnen an [Hohmann 2020]. Beispielsweise wurden im Jahr 2006 weltweit 33,6 Mio. Tonnen Polyvinylchloride (PVC) produziert [Brüggemann 2009].

Im Gegensatz zu diesen großen Mengen wurden entsprechend den Angaben in [Casari 2009] im Jahr 2006 weltweit nur etwa lediglich 3 Mio. Tonnen Polycarbonate hergestellt. Allein die weltweit erzeugten PVC-Mengen im Bezugsjahr 2006 liegen um den Faktor 10 höher, so dass Polycarbonate eher als Spezialkunststoffe aufzufassen sind.

Der berechnete Kohlenstoffdioxidanteil im Polycarbonat beträgt 11 %¹, so dass im Jahr 2006 eine Einbindung von etwa 330.000 Tonnen Kohlenstoffdioxid bei der Herstellung von Polycarbonaten weltweit möglich war. Die weltweiten CO₂-Emissionen im Jahr 2006 betragen etwa 31,3 Gigatonnen [Crippa 2019], so dass lediglich 0,001 % der CO₂-Emissionen damals durch die Polycarbonatherstellung vermeidbar gewesen wären.

5.2 Das Projekt "Dream Reactions – Stoffliche Verwertung von CO₂" und Folgeprojekte

Das große Forschungsprojekt "Dream Reactions – Stoffliche Verwertung von CO₂"² wurde von 2009 bis 2012 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert. Beteiligt an diesem Projekt waren unter Führung der Bayer Technology Services GmbH das Karlsruher Institut für Technologie (KIT), die TU Darmstadt, die TU Dortmund und die RWTH Aachen sowie das Leibniz Institut für Katalyse e.V. (Uni Rostock) und die Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (MPG).

Einen Schwerpunkt bildeten in dem Projekt phosgenfreie Synthesen mit entsprechenden Katalysatoren, die eine Bereitstellung von Dimethyl- und Diphenylcarbonat als Zwischenprodukte für die konventionelle Bereitstellung von Polycarbonat-Strukturen ermöglichen. [Wolf 2012]

Für die Synthese von Diphenylcarbonat existieren nach [Wolf 2012] verschiedene Wege, die in Abbildung 5-3 dargestellt sind.

¹ Diese Berechnung berücksichtigt, dass CO₂ nicht vollständig in Polycarbonat eingebunden wird. Ein Sauerstoffatom wird bei der Umesterung zu Dimethylcarbonat abgegeben. Geht man andererseits von einer klimarelevanten "Vernichtung" des Kohlenstoffdioxids aus, so liegt der Anteil bei ca. 17 %.

² In der Literatur findet man mit "Dream Reactions – Stoffliche CO₂-Verwertung" eine etwas andere Formulierung des Titels.

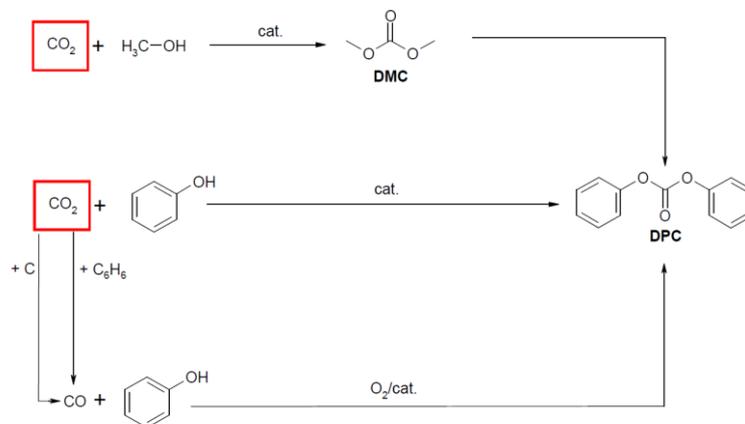


Abbildung 5-3: Phosgenfreie Syntheserouten für die Synthese von Diphenylcarbonat (DPC) mit Kohlenstoffdioxid als Edukt [Wolf 2012].

Der einfachste Weg, die direkte Synthese, ist aufgrund des ungünstigen Gleichgewichts der Reaktion nicht sinnvoll. Ein weitere Route führt über die Carboxylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat, gefolgt von einer in Abbildung 5-3 nicht dargestellten Umesterung zu Diphenylcarbonat. Im Projekt bestand die Aufgabe in der Untersuchung bzw. Weiterentwicklung der oxidativen Carbonylierung von Phenol, die u.a. durch Umsetzung mit Kohlstoffmonoxid (CO), erzeugt aus Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoff (C), möglich ist [Wolf 2012].

Andere Aktivitäten in dem Projekt "Dream Reactions – Stoffliche Verwertung von CO₂" zielten auf die Entwicklung von Katalysatorsystemen für die Synthese von Polyether-Polycarbonat-Polyolen ab, die für die Herstellung von Polyurethanen verwendet werden. Die vereinfachte Reaktion und die Struktur des Zielprodukts sind Abbildung 5-4 zu entnehmen. Dieser Syntheseweg ähnelt der Herstellung von cyclischen Carbonaten (siehe Kapitel 3.2, S. 30), die Bildung des Zielprodukts wird entscheidend durch die Wahl des Katalysatorsystems bestimmt. Cyclische Carbonate stellen hier unerwünschte Nebenprodukte dar.

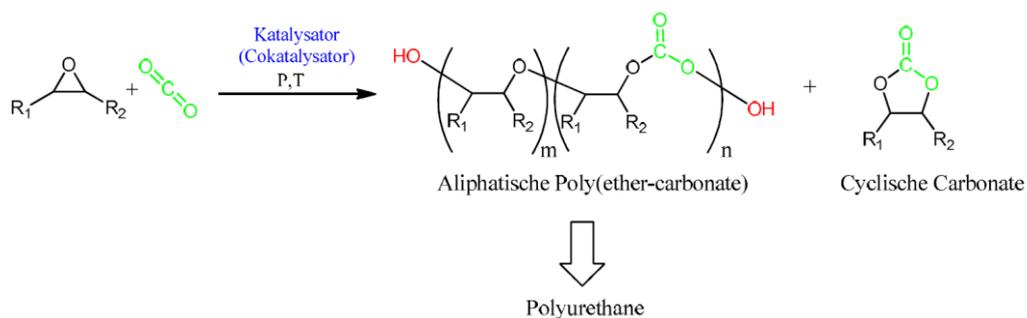


Abbildung 5-4: Vereinfachtes Schema für die Herstellung von Polyether-Polycarbonat-Polyolen aus Epoxiden und CO₂ [Wolf 2012].

Durch die Verwendung dieser Polyether-Polycarbonat-Polyole sollen die Eigenschaften der daraus hergestellten Polyurethane verbessert werden. Die polare Carbonatgruppe soll die mechanischen Eigenschaften und eine biologische Abbaubarkeit verbessern. Außerdem sollen die Entflammbarkeit und Hydrolysestabilität positiv beeinflusst werden. [Wolf 2012]

Im Rahmen des Projekts konnten Fortschritte bei der Katalysatorentwicklung und der Synthese von Polyether-Polycarbonat-Polyolen erzielt werden. Für detailliertere Informationen zu den Ergebnissen wird auf die Literatur [Wolf 2012] [Langanke 2014] [Wolf 2017] verwiesen.

Exkurs Polyurethane

An dieser Stelle werden Polyurethane kurz vorgestellt, die oben im Text als Anwendungsgebiet für die unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid erzeugten Stoffe erwähnt wurden.

Bei Polyurethanen handelt es sich um vielfältig verwendbare Kunststoffe, die seit den 30er Jahren zuerst von der Firma Bayer entwickelt wurden. Die Grundlage für die Bildung dieser Kunststoffe ist eine Additionsreaktion von einem Alkohol an ein Isocyanat. Lange, kunststoffaufbauende Molekülketten entstehen, wenn Diisocyanate mit Diolen reagieren. Ein sehr vereinfachtes Schema zeigt Abbildung 5-5.

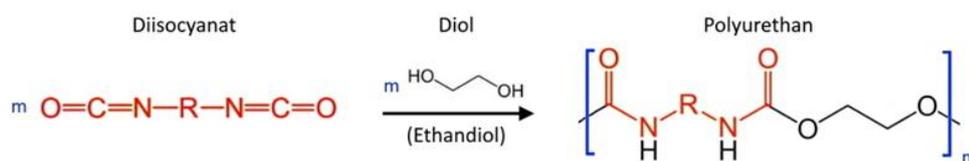


Abbildung 5-5: Bildung von Polyurethan aus einem Diisocyanat und einem Diol, hier Ethandiol.

Aus Polyurethanen können weiche Schaumstoffe gebildet werden, die als Polstermaterial in Sofas oder Autositzen sowie als Matratzenschaum und Teppichrückenmaterial dienen. Hartschäume aus Polyurethanen dienen insbesondere der Wärmedämmung an Gebäuden, Kühlgeräten, Wärme- und Kältespeichern oder speziellen Rohrsystemen. Außerdem werden Polyurethane in Lacken und Beschichtungen eingesetzt, auch für Textilien oder Fußböden.

Für weitere Informationen über die Herstellung und Verwendung von Polyurethanen wird auf die Literatur [Dieterich 1990] [Engels 2013] [Hübner 2012] verwiesen.

Als Folgeprojekt zu dem Forschungsprojekt "Dream Reactions – Stoffliche Verwertung von CO₂" wurde das ebenfalls vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unterstützte Projekt "Dream Production" initiiert. Unter Koordination des Unternehmens Covestro (früher Bayer Material Science) waren zusätzlich an dem Projekt Bayer Technology Services, die RWTH Aachen mit verschiedenen Einrichtungen und die RWE Power AG beteiligt.

In einem Arbeitspaket des Projektes wurde die Eignung des Kohlenstoffdioxids, abgetrennt aus Kraftwerksrauchgasen, für chemische Synthesen untersucht. Zu diesem Zweck wurde die CO₂-Wäsche, die am Kraftwerk Niederaußem der RWE AG vorhanden war, durch Einrichtungen für die Verflüssigung von CO₂ und den Abtransport ergänzt. Letztendlich konnte das abgetrennte CO₂ unabhängig von den angewendeten, erprobten Reinigungsmethoden für die chemischen Synthesen eingesetzt werden. [Gürtler 2017]

Im Rahmen des Projekts wurde eine Miniplantanlage errichtet, deren Aufbau auf Ergebnissen der Laboranlage aus dem Vorgängerprojekt basiert. Diese neue Anlage diente der weiteren Verfahrensentwicklung und der Produktion von Mustermengen der Polyether-Polycarbonat-Polyole. Durch die größeren Produkti-

onsmengen konnten die hergestellten Polyether-Polycarbonat-Polyole für verschiedene Polyurethananwendungen untersucht werden. Aus den Versuchen ergab sich, dass die unter Verwendung von CO₂ erzeugten Polyole die erdölbasierten Polyole sowohl teilweise als auch vollständig ersetzen konnten. [Gürtler 2017]

Außerdem wurde in einer Ökobilanz zur Herstellung von Polyolen auf Basis von Kohlenstoffdioxid festgestellt, dass die Propylenoxidproduktion als Edukt einen großen Anteil an den Umweltauswirkungen hat. Folglich sollte eine weniger umweltbelastende Bereitstellung von Propylenoxid genutzt werden. Im Vergleich zu konventionellen Herstellungswegen könnte bei Polyolen mit einem Eintrag von 20 Gew.-% CO₂ die Treibhausgasemissionen um 11 bis 20 % gemindert werden. [Assen 2014]

Aufbauend auf den Ergebnissen aus der Miniplantanlage wurde von dem Unternehmens Covestro für 15 Mio. EUR eine Demonstrationsanlage errichtet, mit der ab 2016 unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid jährlich etwa 5.000 Tonnen der neuartigen Polyole produziert werden können. Die unter dem Markennamen cardyon™ angebotenen Polyole werden u.a. für die Herstellung von Matratzen bereits eingesetzt. [Gürtler 2017]

Anschließend wurden weitere Polyole für eine breitere Anwendung in duroplastischen Polyurethanen, Belägen oder Elastosomeren entwickelt. Eingesetzt werden diese Materialien im Automobilbereich, bei der Isolierung von Kabeln oder Sportartikeln. [Gürtler 2018]

5.3 Reaktion zwischen Grignard-Reagenz und CO₂

In der organischen Chemie besteht mit Hilfe von Grignard-Reaktionen eine vielseitige Möglichkeit für die Knüpfung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Die entsprechenden Reaktionen verlaufen über zwei Schritte.

Im ersten Schritt wird das sogenannte Grignard-Reagenz hergestellt, indem metallisches Magnesium in wasserfreiem Ether mit einer organischen Halogenverbindung reagiert. Das entstandene Grignard-Reagenz reagiert im zweiten Schritt mit einer Carbonylverbindung. Abbildung 5-6 zeigt eine vereinfachte Darstellung zum Mechanismus mit R-MgX als Grignard-Reagenz und als Beispiele die Reaktionsprodukte für das Grignard-Reagenz Ethylmagnesiumbromid mit Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. [Pine 1987]

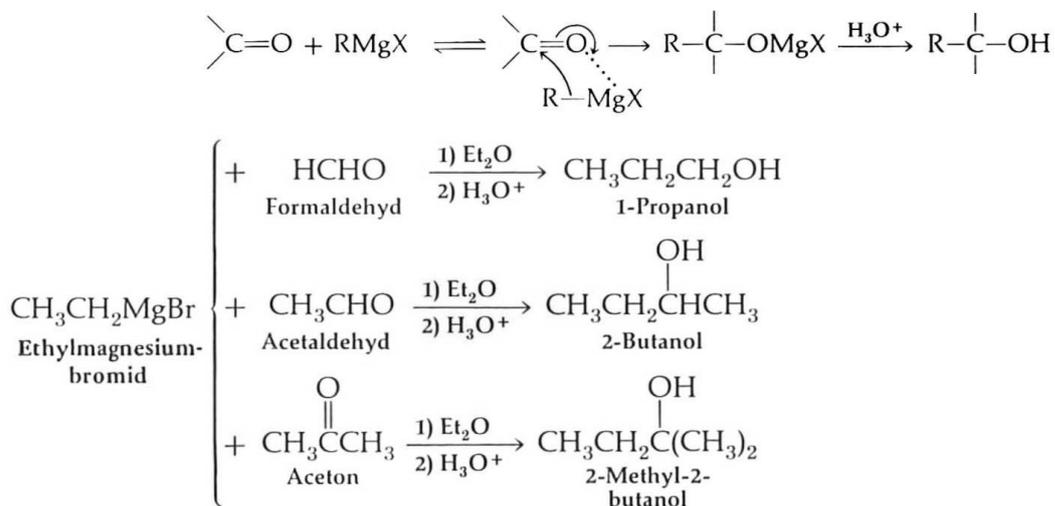


Abbildung 5-6: Einfacher Mechanismus und Beispiele für Grignard-Reaktionen [Pine 1987].

Aus Abbildung 5-6 geht hervor, dass bei der Umsetzung von einem Grignard-Reagenz mit Formaldehyd primäre Alkohole gebildet werden. Mit Aldehyden entstehen sekundäre Alkohole; die Reaktion mit Ketonen führt zu tertiären Alkoholen.

Außerdem können Grignard-Reagenzien mit Kohlenstoffdioxid reagieren, so dass Carbonsäuren entstehen. Als Produkt der Reaktion erhält man eine Carbonsäure, die im Vergleich zum Grignard-Reagenz ein zusätzliches Kohlenstoffatom enthält. Abbildung 5-7 zeigt vereinfacht den Mechanismus und ein Beispiel.

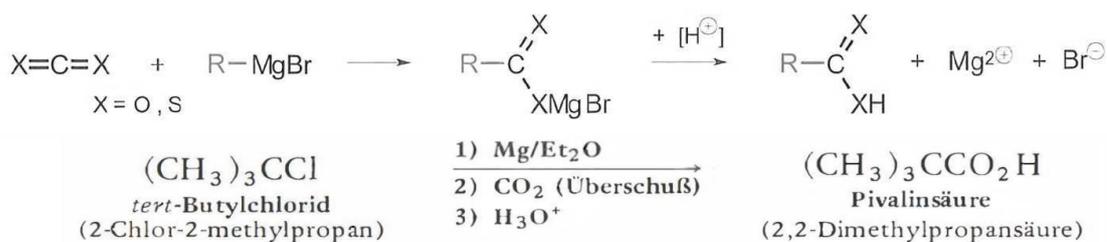


Abbildung 5-7: Reaktionsmechanismus für die Reaktion von CO₂ mit einem Grignard-Reagenz [Breitmaier 2012] und einem Beispiel [Pine 1987].

Diese Reaktion zur Herstellung von Carbonsäuren, die bereits 1906 entwickelt wurde, ist für Synthesen im industriellen Maßstab ungeeignet. Eingesetzt wird diese Reaktion lediglich für ausgewählte Wirkstoffsynthesen [Kuckshinrichs 2010].

6 Algen

Vor dem Hintergrund der Klimaschutzproblematik hat das aktuelle Interesse an Algen für Prozesse der Energiebereitstellung und die Gewinnung von nachwachsenden Rohstoffen allgemein an Bedeutung gewonnen. Algen werden in der Regel als Wasserpflanzen aufgefasst; ein Vorkommen u.a. auf Felsen, Mauern oder Bäumen ist ebenfalls möglich.

Algen stellen ein umfangreiches Anwendungspotential für die Verwertung von CO₂ dar, denn das Wachstum der Algen beruht wie bei normalen Pflanzen auf dem Prozess der Photosynthese. Nach Bley [Bley 2009] gibt es Abschätzungen, dass alle im Süß- und Salzwasser existierenden Algen zusammen etwa so viel Kohlenstoffdioxid aufnehmen wie die höheren Pflanzen an Land. Eine systematische Kultivierung von Algen und eine nachfolgende Aufarbeitung der entstandenen Algenbiomasse würde folglich dem Klimaschutz dienen und vielfältige Nutzungsarten erschließen.

In den folgenden Kapiteln werden Algen zunächst näher beschrieben, anschließend wird auf deren Kultivierung für eine spätere Nutzung eingegangen.

6.1 Allgemeines über Algen

In der Umgangssprache werden unter dem Begriff Algen einfach organisierte Wasserpflanzen verstanden. Für eine Zuordnung der Algen zu den Pflanzen spricht ferner, dass Algen die Zellsubstanz (d.h. Biomasse) durch Photosynthese mit Sonnenlicht als Energiequelle und Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffsprung sowie ergänzenden Nährstoffen aufbauen [Griehl 2011].

Allerdings sind Algen anders aufgebaut als Landpflanzen und somit existiert meistens keine Verwandtschaft mit Pflanzen an Land [Boenigk 2014]. Algen fehlt die eindeutige Gliederung der Landpflanzen, denn Algen weisen keine Wurzeln und beblätterte Stängel auf [Griehl 2011]. Die wichtigste Ursache für diesen Unterschied bildet die Nährstoffverfügbarkeit. Im Wasser sind die Nährstoffe gelöst und können von den Algen über die gesamte Oberfläche aufgenommen werden; die Landpflanzen benötigen Wurzeln, um die im Boden vorhandenen Nährstoffe zu erreichen [Boenigk 2014].

Algen bilden eine sehr große und heterogene Gruppe, so dass sich die einzelnen Arten u.a. in Größe, Struktur und Farbe voneinander unterscheiden. Anhand ihrer Größe lassen sich Algen in zwei Gruppen, die Mikro- und Makroalgen einteilen.

Als Mikroalgen werden in der Regel einzellige Algen und koloniebildende Algen mit einer Größe von drei bis zehn Mikrometern aufgefasst [Griehl 2011] [Rosello 2010]. Makroalgen hingegen können mit dem bloßen Auge erfasst werden und umfassen ein Größenspektrum von wenigen Millimetern bis hin zu 60 Metern Länge, wie zum Beispiel die Braunalgengattung *Macrocystis* [Boenigk 2014].

Die Anzahl der verschiedenen Mikro- und Makroalgenarten ist unbekannt; die geschätzte Anzahl liegt zwischen 400.000 und 500.000 Algenarten [Griehl 2011] [Hoyer 2018]. Entsprechend konservativer Abschätzungen existieren 70.000 Mikroalgenarten [Schröter-S. 2018]. Nach Angaben in [Hoyer 2018] sind etwa 30.000 Mikroalgenarten in der Literatur beschrieben. Bley [Bley 2009] geht von etwa 35.000 und Griehl [Griehl 2011] von etwa 43.000 klassifizierten Arten aus.

Dagegen ist die Anzahl der wirtschaftlich genutzten Algenarten sehr gering. Nach Griel [Griehl 2011] werden lediglich 220 verschiedene Makroalgen und 15 Mikroalgenpezies für technische Anwendungen eingesetzt. Rosello [Rosello 2010] erwähnt die industrielle Kulturvierung von 15 Algenstämmen. Entsprechend [DECHEMA 2016] und [Hoyer 2016] werden ca. 20 Mikroalgenarten wirtschaftlich genutzt. Etwa 145 Algenarten dienen der menschlichen Ernährung [Griehl 2011].

Die wirtschaftliche Nutzung von Algen zielte bisher auf die Produktion von Lebens- und Futtermittelzusatzstoffen oder pharmazeutisch genutzte Substanzen ab [Ausfelder 2009] [Bley 2009]. Ferner werden Algen für die Produktion von Grundstoffen für die chemische Industrie und für Kosmetika herangezogen [Bley 2009].

Die Zusammensetzung von Mikroalgen hängt von der Algenart ab und wird zusätzlich durch die Wachstumsbedingungen bestimmt [Bley 2009]. Entsprechend Tabelle 6-1 können Mikroalgen sehr unterschiedliche Wertstoffe enthalten.

Tabelle 6-1: Wertstoffe in Mikroalgen [Bley 2009].

Wertstoffe in Mikroalgen
Hohe Proteingehalte mit dem kompletten Spektrum an essenziellen und nicht essenziellen Aminosäuren
Kohlenhydrate, insbesondere hochmolekulare und komplex zusammengesetzte Heteropolysaccharide
Fette und Fettsäuren wie Linol- und Linolensäure sowie Omega-3- und Omega-6-Fettsäuren
Mineralstoffe und Spurenelemente wie Kalzium, Phosphor, Eisen, Magnesium, Zink, Chrom und Selen
Pigmente wie Phycocyanin, Chlorophyll, Carotinoide und Xanthophylle
Vitamine wie Vitamin E, Vitamin C und die B-Vitamine B1, B2, B3, B6 und B12.

Die sehr unterschiedlichen Wertstoffe, aufgeführt in Tabelle 6-1, weisen in verschiedenen Algenarten stark schwankende Anteile auf, wie Abbildung 6-1 beispielsweise zeigt.

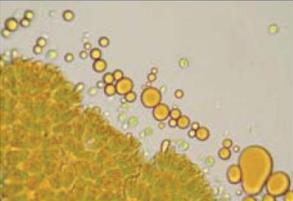
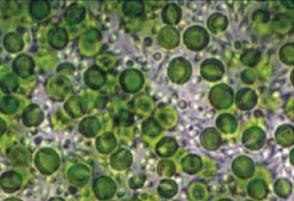
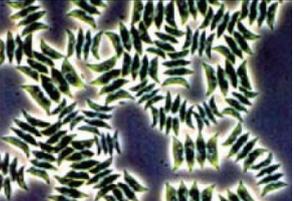
BOTRYOCOCCUS	CHLORELLA	SCENEDESMUS
		
10-16 % Protein	51-58 % Protein	8-12 % Protein
18-28 % Kohlenhydrate	12-17 % Kohlenhydrate	21-32 % Kohlenhydrate
30-62 % Lipide	14-25 % Lipide	16-40 % Lipide

Abbildung 6-1: Der Anteil von Proteinen, Kohlenhydraten und Fetten in verschiedenen Algenarten (Botryococcus, Chlorella und Scenedesmus) [Bley 2009].

Das neue Interesse an der Kultivierung von Algen im Zusammenhang mit der Suche nach Lösungen für die Klimaproblematik beruht auf verschiedenen Vorzügen. Im Vergleich zu anderen Biomasselieferanten wie Raps, die einen landwirtschaftlichen Anbau erfordern, wird zur Kultivierung von Algen keine landwirtschaftliche Nutzfläche benötigt, wodurch die industrielle Algenproduktion nicht in Konkurrenz zum Nahrungsmittelanbau steht [Schröter-S. 2018] [Hoyer2018]. Die möglichen Potenziale für die Biomasseproduktion aus Algen in Europa wurden von Skarka [Skarka 2015] bestimmt.

Abweichend zu Landpflanzen besitzen Algen nicht immer jahreszeitlich bedingte Wachstumsphasen und daraus folgende feste Erntezeiten, so dass geringere Lager- und Logistikkosten möglich sind [Wesselak 2013] [Griehl 2011]. Allerdings ist der Lichtbedarf zu beachten [DECHEMA 2016].

Die Kultivierung von Mikroalgen in geschlossenen Systemen (siehe unten im Text) bietet die Möglichkeit, den Wasserbedarf durch Kreislaufführung im Vergleich zum Landanbau deutlich zu reduzieren. In trockenen Regionen der Erde kann auf diesem Weg die Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion vermieden werden [Rosello 2010]. Ergänzend ist zu bemerken, dass Algen - in Abhängigkeit von der Algenart - in Salz- oder Süßwasser wachsen können.

Außerdem weisen Algen im Vergleich zu den an Land zur energetischen Nutzung angebauten Pflanzen eine 20- bis 30-mal höhere Wachstumsrate auf. Einige Algenarten sind in der Lage, ihre eigene Größe innerhalb von einem Tag auf das 16-fache zu erhöhen. In der Folge kann die flächenbezogene Algenausbeute im Vergleich zu Raps oder anderen Energiepflanzen um den Faktor 10 bis 100 höher sein. [Schüler 2016]

Diese hohen Wachstumsraten werden in einer Gegenüberstellung der Biomasseerträge von Raps, Getreide und Miscanthus mit verschiedenen Kultivierungsbedingungen für Mikroalgen in Abbildung 6-2 deutlich.

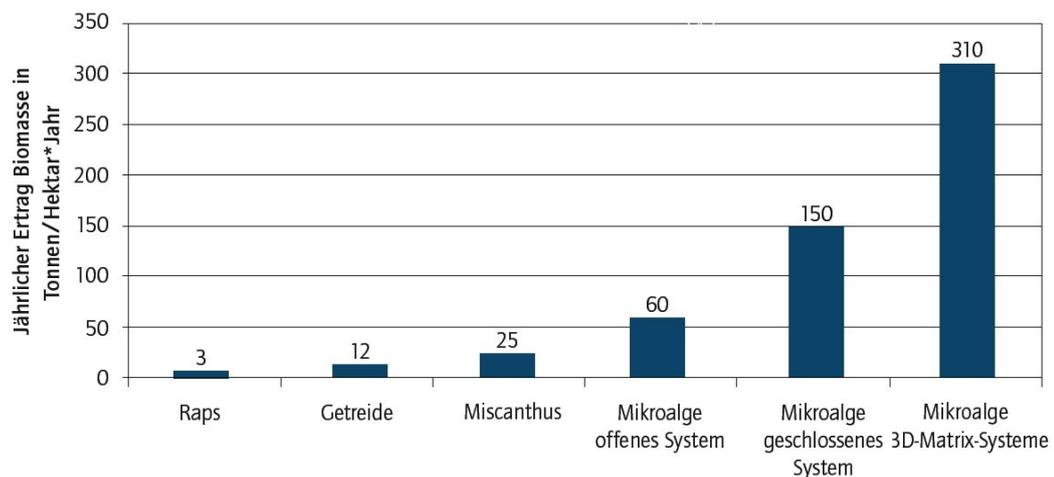


Abbildung 6-2: Vergleich der jährlichen Erträge von Energiepflanzen mit Algen [Bley 2009].

In [Griehl 2011] wird für Raps ein Ertrag von 4,2 Tonnen und für Chinaschilf ebenfalls von 25 Tonnen pro Hektar und Jahr angegeben. Werden Mikroalgen in Aquakulturen gezüchtet, so entstehen 50 bis 85 Tonnen Trockenmasse pro Hektar und Jahr [Griehl 2011].

Neben dem Biomasseertrag ergeben sich für Algen ebenfalls Vorteile, wenn man die Produktmengen nach der Aufbereitung betrachtet. In Deutschland lassen sich 7,5 bis 30 Tonnen Algenöl pro Hektar erzeugen, während der Rapsölbetrag lediglich 1,2 Tonnen pro Hektar beträgt. [Schröter-S. 2018].

Eine Ursache für die hohe Biomasseproduktivität von Mikroalgen im Vergleich zu terrestrischen Pflanzen stellt die effizientere Nutzung des Sonnenlichts dar [Griehl 2011] [Hoyer 2018]. Mikroalgen nutzen das Sonnenlicht zum Aufbau von Biomasse und Produkten fünfmal effizienter als terrestrische Pflanzen [Rosello 2010]. Ferner ermöglicht die einfache Morphologie von Mikroalgen (u.a. keine Wurzeln und Blätter) die Nutzung der gesamten Algenbiomasse [Rosello 2010].

6.2 Vorbemerkungen zur Kultivierung von Algen

Für eine Nutzung im technischen Maßstab müssen Algen in größeren Mengen unter reproduzierbaren Bedingungen erzeugt werden. Die grundlegenden Anforderungen an die entsprechenden Produktionsanlagen ergeben sich aus einer schematischen Betrachtung der erforderlichen Stoff- und Energieströme, die in Abbildung 6-3 dargestellt sind.

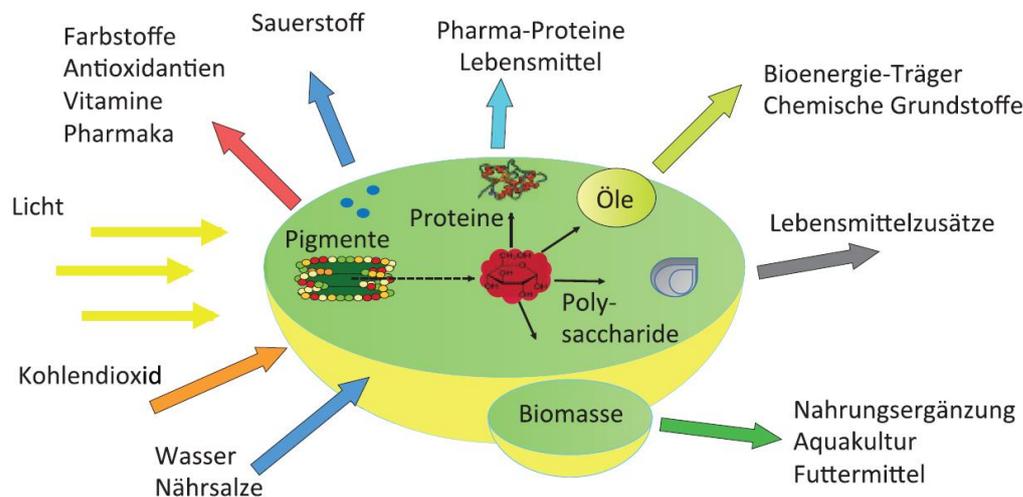


Abbildung 6-3: Umwandlungsprozesse bei der Nutzung von Algen [DECHEMA 2016].

Entsprechend Abbildung 6-3 benötigen Algen für die Produktion der verschiedenen Wertstoffe wie Lebensmitteln, Farbstoffen, chemischen Grundstoffen usw. neben Licht als Energiequelle zusätzlich Kohlendioxid, Wasser und Nährsalze. In Abhängigkeit von der Algenart und den Produktionsbedingungen lassen sich später die gewünschten Wertstoffe aus der Algenmasse durch Aufbereitung gewinnen.

Nicht dargestellt in Abbildung 6-3 sind weitere Einsatzgebiete der erzeugten Biomasse. Neben dem Einsatz als Nahrungsergänzung oder Futtermittel könnte ein Einsatz in Biogasanlagen oder Vergasungsprozessen mit nachgeschalteter Fischer-Tropsch-Synthese erfolgen. In diesen Fällen kann die erzeugte Biomasse vollständig genutzt werden.

Das wichtigste Kriterium für eine erfolgreiche Kultivierung von Algen stellt die zur Verfügung stehende Lichtstärke dar, denn wie oben im Text erwähnt, basiert der Biomasseaufbau der Algen auf der Photosynthese. Wird bei der Kultivierung von Algen Sonnenlicht als Energiequelle verwendet, entstehen deutliche jahreszeitliche Schwankungen in der Produktion [Görner 2015a].

Entsprechend einer genaueren Beschreibung der Lichtnutzung bei der Kultivierung von Mikroalgen in [Posten 2016] wird das Licht aufgrund der mit der Zeit zunehmenden Algenkonzentration unterschiedlich stark genutzt. Zu Beginn sind die Algenkonzentrationen gering. Ein großer Lichtanteil verlässt den Reaktor;

alle vorhandenen Algen erhalten die gleiche Lichtintensität. Ein exponentielles Wachstum der Mikroalgen bildet sich aus. Mit ansteigenden Algenkonzentrationen wird das eingestrahlte Licht immer stärker und schließlich vollständig genutzt, so dass sich ein insgesamt konstanter Lichteintrag mit einem linearen Anstieg der Algenbiomasse ergibt. Bei noch weiter fortschreitendem Algenwachstum steht nicht mehr genug Licht zur Verfügung, und ein Nettowachstum bei den Mikroalgen ist nicht mehr festzustellen.

Außerdem ist zu beachten, dass eine maximale Lichtstärke nicht immer große Umsätze bewirkt. In Abbildung 6-4 ist die Abhängigkeit der spezifischen Wachstumsrate von der Photonenflussdichte dargestellt. Bei den entsprechenden Versuchen wurde die Biomassekonzentration gering gehalten, damit jede Algenzelle etwa der gleichen Lichtstärke ausgesetzt ist [Posten 2016].

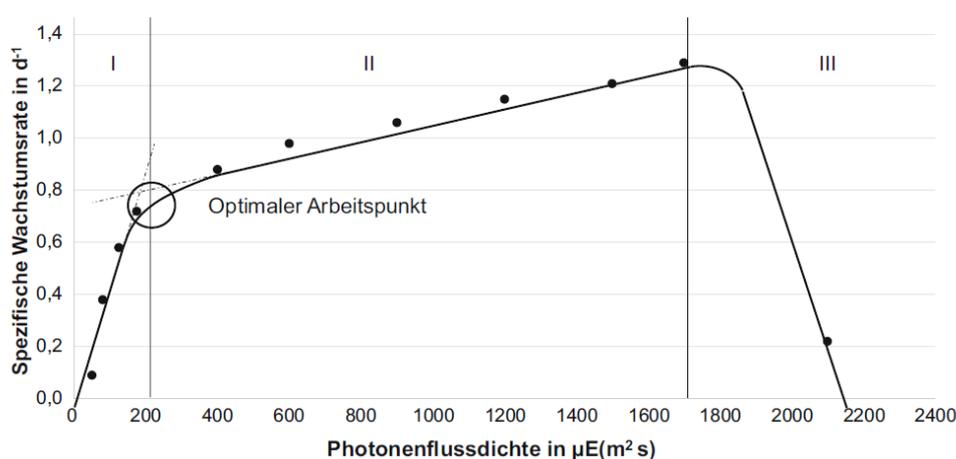


Abbildung 6-4: Spezifische Wachstumsrate als Funktion der Lichtstärke für *Chlamydomonas reinhardtii* (siehe Text) [Posten 2016].

Entsprechend Abbildung 6-4 sind drei Bereiche zu unterscheiden. Der erste Bereich (Schwachlichtbereich) ist durch einen linearen Anstieg der Algenbiomasse und einen hohen Wirkungsgrad gekennzeichnet. Zusätzliches Licht im zweiten Bereich (Sättigungsbereich) führt nur zu einem geringen zusätzlichen Wachstum. Der dritte Bereich (Starklichtbereich) ist durch Lichtinhibition gekennzeichnet [Posten 2016].

Neben Licht ist das Kohlenstoffdioxidangebot ein wichtiger Einflussfaktor für die Photosynthese der Algen und somit für deren Kultivierung von Bedeutung. Das Wachstum der Algen hängt direkt vom Kohlenstoffbedarf ab. Je nach Algenart müssen dabei für 1 kg Biomasse 1,8 bis 3 kg Kohlenstoffdioxid zugeführt werden [Posten 2016]. Bisher wurde für die Kultivierung von Algen technisches CO_2 am freien Markt zugekauft und stellte mit etwa einem Achtel der Gesamtproduktionskosten einen echten Kostenfaktor dar [Piek 2011].

Außerdem zeigt sich, dass die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid durch die Algen von dem Partialdruck des Gases abhängt. Nach [Posten 2016] liegt das Optimum bei einem CO_2 -Partialdruckanteil von ca. 0,5 %, bezogen auf 1 bar Atmosphärendruck. Auf Grund der nicht konstanten Lichteinstrahlung während der Kultivierung (siehe oben im Text) sollte der CO_2 -Eintrag folglich kontinuierlich angepasst werden, um den Algen optimale Entwicklungsbedingungen bieten zu können [Posten 2016].

Als weitere Nährstoffe benötigen Algen vor allem Stickstoff, Phosphor und Wasser sowie Spurenelemente. Die Herausforderung an dieser Stelle ist, die Nährstoffe bedarfsgerecht zuzuführen. Insbesondere bei hohen Biomassekonzentrationen ist eine kontinuierliche Zuführung notwendig [Posten 2016].

6.3 Systeme zur technischen Kultivierung von Algen

Für die Kultivierung von Algen werden verschiedene Technologien eingesetzt, die in offene und geschlossene Systeme eingeteilt werden können. Während offene Systeme in Kontakt mit ihrer Umgebung stehen, sind geschlossene Systeme von dieser isoliert. Die einfachste Form offener Systeme sind natürliche oder künstliche Becken ohne Umwälzung, deren Größe von wenigen m² bis hin zu mehreren hundert ha¹ reichen können [Buck 2013].

Zu den offenen Systemen gehören beispielsweise flache Meeresbuchten, die in Asien von der Mari-Kultur zum Anbau von Makroalgen genutzt werden. In Myanmar werden Algen in Vulkanseen oder in Australien in Seenlandschaften kultiviert. [Posten 2016]

Aufgrund der beschränkten Verfügbarkeit von natürlichen Wasserflächen werden für die Kultivierung von Mikroalgen künstlich angelegte Wasserflächen als offene Systeme genutzt, die als Open-Ponds bezeichnet werden. Ein Beispiel zeigt Abbildung 6-5.



Abbildung 6-5: Open-Pond Demonstrationsanlage (40 ha) von Sapphire Energy in Columbus, New Mexico, USA (Copyright Sapphire, USA) [DECHEMA 2016].

Zu den offenen Systemen zählen auch die sogenannten Race-Way-Ponds, in denen ein Schaufelrad das Medium mit den zu kultivierenden Mikroalgen für eine bessere Durchmischung in einem Kanalsystem in Bewegung hält. In Abbildung 6-6 (S. 71) ist das Schema eines Race-Way-Ponds dargestellt.

Zu den Vorteilen der offenen Systeme zählen aufgrund des relativ einfachen Aufbaus die geringen Investitions- und Betriebskosten. Diese Vorteile führten in der Vergangenheit zur überwiegenden Nutzung von Open-Pond-Systemen bei technischen Anlagen zur Kultivierung von Algen [Griehl 2012] [Rosello 2010], obwohl diese Anlagen deutliche Nachteile aufweisen.

¹ 1 ha entspricht 10.000 m²

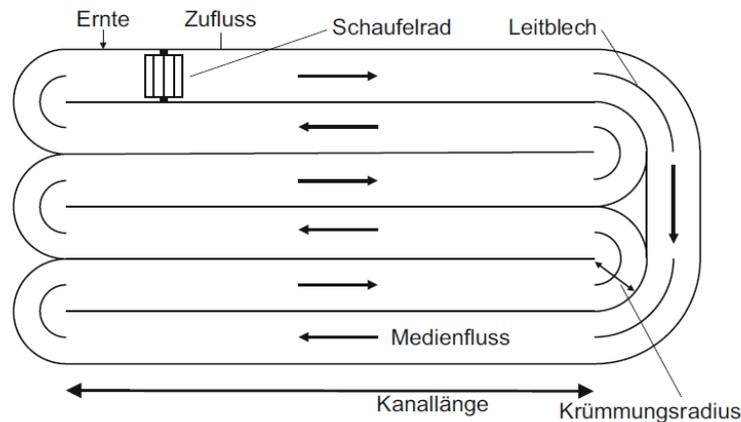


Abbildung 6-6: Schema eines Race-Way-Ponds [Posten 2016].

Zunächst führt der direkte Kontakt der Mikroalgensuspension mit der Umwelt zwangsläufig zu wetterbedingten Einflüssen auf die Algenkultivierung. Zu den weiteren Mankos der Open-Pond-Technologie gehören die hohen Verluste an Wasser und CO₂ [Rosello 2010] [Posten 2016]. Außerdem werden relativ große Flächen benötigt, denn das Algenwachstum wird durch ungünstige Lichtverhältnisse und eine schlechte Durchmischung negativ beeinträchtigt [Rosello 2010]. Um einen ausreichenden Lichteintrag für ein optimales Wachstum zu gewährleisten, sollte die Wassertiefe der Open-Ponds 300 mm nicht übersteigen [Weselak 2013].

Ferner existiert kein Schutz vor Kontaminationen durch unerwünschte Algenarten oder Bakterien. Folglich ist eine Kultivierung unter kontrollierten und sterilen Bedingungen in offenen Systemen nicht möglich, so dass eine GMP²-konforme Produktion, notwendig für pharmazeutische oder kosmetische Produkte, nicht erreicht werden kann [Rosello 2010] [DECHEMA 2016]. Zusätzlich führt der Kontakt zur Umwelt dazu, dass mit Blick auf gesteigerte Ertragsraten durch Verwendung von gentechnisch veränderten Mikroorganismen der Einsatz von offenen Systemen nicht möglich ist.

In Open Ponds werden beispielsweise die Algen *Arthrospira platensis* und *Dunaliella salina*, eine β -Carotin produzierende Grünalge, kostengünstig kultiviert, denn ein optimales Wachstum erfordert alkalische Bedingungen bei pH 10 bis pH 11 bzw. stark salzhaltiges Meerwasser. Unter diesen Bedingungen bewirken Kontaminationen keine deutlichen Einschränkungen. [Geier 2013]

In offenen Systemen liegt die Biomassekonzentration (Trockenmasse) selten über 1 g pro Liter [Rosello 2010]. Für Race-Way Ponds wird die Biomassendichte mit 0,35 bis 0,5 g pro Liter angegeben [Podola 2016], in [Buck 2013] wird ein Biomasseanteil in der Suspension zwischen 0,02 und 0,05 % angegeben. In offenen Systemen lassen sich durch die Kultivierung von Mikroalgen 10 bis maximal 50 Tonnen Trockenbiomasse pro Hektar und Jahr erzeugen [Griehl 2012].

Die angeführten Nachteile von offenen Systemen haben zu einer verstärkten Entwicklung und Nutzung von geschlossenen Systemen geführt, die auch als Photobioreaktoren bezeichnet werden. Für die Kultivierung der Algen werden Röhren, Schlauchsysteme, Platten oder Tanks verwendet. Als Werkstoffe für die entsprechenden Reaktoren werden entweder Glas oder durchsichtige Kunststoffe eingesetzt [Hoyer 2018].

² Abkürzung für "Good Manufacturing Practice". Allgemeine Bezeichnung für Richtlinien zur Qualitätssicherung bei der Produktion von Arzneimitteln, Kosmetika, Lebens- und Futtermitteln, die u.a. von der EU herausgegeben werden.

Für die Produktion von hochwertigen Produkten haben sich insbesondere geschlossene Systeme aus Glasröhren etabliert; eingesetzt wird diese Technik beispielsweise in Deutschland, Israel und Indien [Griehl 2012]. Abbildung 6-7 zeigt einen Photobioreaktor, der aus Röhren aufgebaut ist.



Abbildung 6-7: Photobioreaktoranlage Salata GmbH in Ritschenhausen [Bley 2009].

Zu den wesentlichen Vorteilen der geschlossenen Systeme gehört die angepasste und reproduzierbare Prozessführung. Die Lichtzuführung, der CO_2 -Partialdruck, die Nährstoffzuführung und weitere Parameter sind gezielt steuerbar. Außerdem wird in geschlossenen Systemen mit Möglichkeiten zur Sterilisierung weitgehend eine Kontamination mit anderen Organismen vermieden. Eine entsprechend der GMP-Richtlinien konforme Produktion ist folglich möglich [Rosello 2010]. Zu den weiteren Vorteilen der geschlossenen Systeme im Vergleich zu den offenen Systemen zählen ein geringerer Wasserverbrauch aufgrund geringerer Verdunstungsverluste und ein kleinerer Flächenbedarf [Griehl 2012]. Allerdings führt der relativ hohe apparative Aufwand der geschlossenen Systeme zu hohen Investitions- und Betriebskosten [Griehl 2012].

In geschlossenen Rohrreaktoren oder plattenförmigen Photobioreaktoren beträgt die maximale Biomassedichte 2,0 bis 6,0 g pro Liter [Podola 2016]. Entsprechend den Informationen in [Hoyer 2018] schwankt die Biotrockenmasse in diesen Reaktoren zwischen 3 bis 10 g pro Liter, Buck [Buck 2013] erwähnt einen Biomasseanteil von 0,1 bis 0,5 Massen-%. Die spezifische Trockenbiomassmenge, die in Glasröhrenreaktoren erreicht werden kann, wird mit 80 bis maximal 200 Tonnen pro Hektar und Jahr angegeben [Griehl 2012].

Die potenziell mögliche Algenproduktivität wird allerdings in den geschlossenen Systemen nicht erreicht, denn die Probleme bezüglich des Biofouling und einer effektiven Temperierung sind weitgehend ungelöst [Hoyer 2018].

Ein Beispiel für die Nutzung von Algen in einem geschlossenen System stellt die Versuchsanlage am Kraftwerk Niederaußem dar, die von RWE gemeinsam mit mehreren Partnern errichtet und betrieben wurde; der Betrieb erfolgte von 2008 bis 2011 [Wesselak 2013] [Görner 2015a]. Aus dem Rauchgaskanal des Kraftwerks wird nach der Rauchgasentschwefelung (REA) ein Teilstrom entnommen und nach Entfernung der Wasseranteile durch Einsatz eines Trockenkühlers zu der Versuchsanlage geleitet (siehe Abbildung 6-8, S. 73).

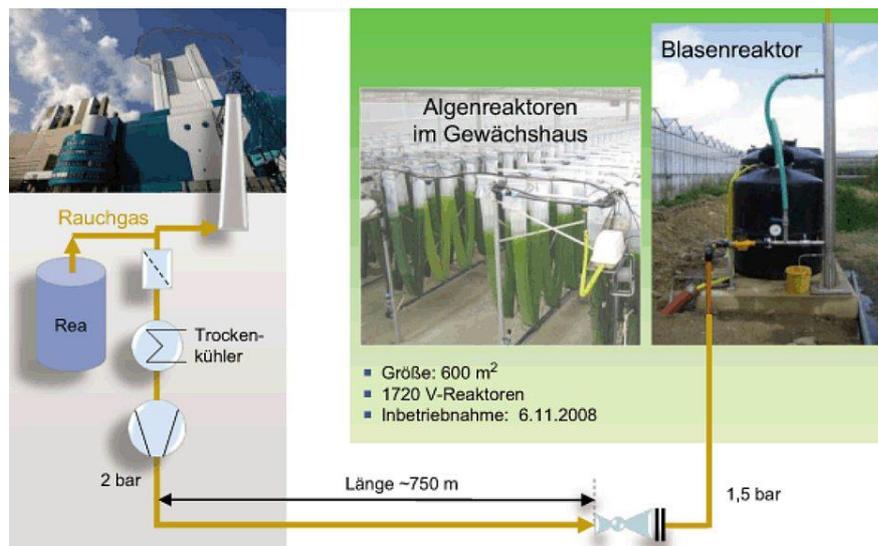


Abbildung 6-8: Schematische Anbindung der Algenversuchsanlage an das Kraftwerk [Görner 2015a].

An einem Standort in der Nähe des Kraftwerks wurden ein Blasenreaktor und insgesamt 1.720 V-förmige Reaktoren auf einer Fläche von 600 m² in einem separaten Gewächshaus aufgebaut [Görner 2015a]. Eine ergänzende Darstellung der Anlage für die Kultivierung der Algen zeigt Abbildung 6-9.

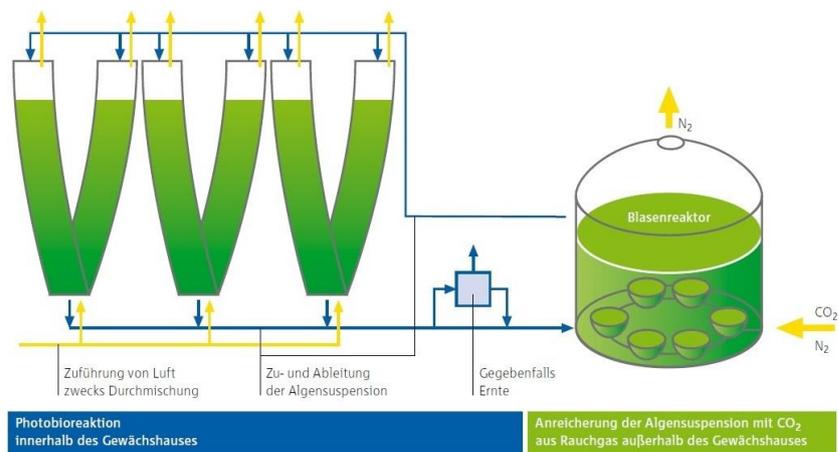


Abbildung 6-9: Verfahrensschema der Algenversuchsanlage mit Blasenreaktor und Photobioreaktor ([RWE 2008], angepasst).

Der getrocknete Rauchgasteilstrom wird entsprechend Abbildung 6-9 einem Blasenreaktor zugeführt. Die Mikroalgensuspension nimmt bis zur Sättigung CO₂ auf; restliche CO₂-Anteile und andere Rauchgasbestandteile werden an die Atmosphäre abgegeben.

Die mit CO₂ gesättigte Algensuspension wird dem Photobioreaktor zugeführt, der mit Blick auf einstellbare Kultivierungsbedingungen in einem Gewächshaus installiert ist. Der Photobioreaktor ist aus V-förmigen, transparenten Kunststoffsäcken aufgebaut, in die von oben die mit CO₂ gesättigte Algensuspension eingeleitet wird. Durch Zuführung von Luft wird die Durchmischung und damit das Algenwachstum unterstützt. Die unten aus den Schläuchen abgezogene Algensuspension, die aufgrund der Photosyntheseprozesse einen

höheren Algengehalt aufweist, wird entweder dem Blasenreaktor für einen erneuten Kreislauf oder bei ausreichender Algenkonzentration dem Erntebehälter zugeführt. Die Auslegung der Versuchsanlage sah jährlich eine Einspeisung von 12.000 Tonnen CO₂ und die Produktion von 6.000 Tonnen Algentrockenmasse vor. [RWE 2008] [Wesselak 2013]

Aus den vorangegangenen Beschreibungen der Technologien zur Kultivierung von Algen ergibt sich, dass aufgrund des notwendigen Lichteintrags für die Photosynthese der Algen ein im Verhältnis zur Algenbiomasse sehr großes Flüssigkeitsvolumen erforderlich ist. Eine Verringerung des spezifischen Flüssigkeitsvolumens würde die Effizienz der Algenkultivierung verbessern.

Eine Möglichkeit für Mikroalgen bilden hier die Porous Substrate Bioreaktoren (PSBRs), auch als Twin-Layer-Systeme bezeichnet, die ursprünglich für spezielle Biosensoren entwickelt wurden [Podola 2016]. Die Mikroalgen werden auf einem porösen Träger immobilisiert und sind nur von wenig Wasser umgeben. Über die Oberfläche des Biofilms können Licht und CO₂ gut aufgenommen werden; Nährstoffe und an der Oberfläche verdunstendes Wasser werden von hinten durch das poröse Trägermaterial zugeführt [Podola 2016]. Die maximale Biomassedichte der Kultur steigt bei diesen Reaktoren auf 150 bis 300 g pro Liter [Podola 2016].

Mit den 3D-Matrix-Systemen wurde eine weitere Technologie für eine effizientere Algenkultivierung entwickelt. Im Mittelpunkt steht bei diesem Reaktortyp eine bessere Lichtaufnahme der Algen, die durch eine stark vergrößerte Oberfläche im Verhältnis zum Volumen erreicht wird. Im Vergleich zu offenen oder anderen geschlossenen Systemen steigt die Algenbiomassekonzentration in der Suspension. [Buck 2013]

6.4 Ernte von Algen

Für eine spätere Nutzung der im Kultivierungsprozess erzeugten Algenbiomasse stellt die Ernte die nachfolgenden Verfahrensstufe dar. Die Technik der Ernte wird maßgeblich von der Algenart beeinflusst.

Im Fall der Mikroalgen muss die entstandene Algenbiomasse in der Regel aus der flüssigen Suspension abgetrennt werden. Somit handelt es sich bei dieser Trennaufgabe um eine klassische Abtrennung eines Feststoffs (Algenbiomasse) von einer Flüssigkeit (wässriges Kulturmedium), für die verfahrenstechnische Grundoperationen wie Sedimentation, Zentrifugation, Filtration oder Flotation genutzt werden können.

Dies ist insofern nicht unproblematisch, da die Konzentration der Algen im Wasser sehr gering ist. Im Fall der Mikroalgen beträgt der Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Kultivierungstechnik nur etwa 10 % der Feststoffgehalte, die in anderen Fermentationstechniken erreicht werden [Posten 2016] [DECHEMA 2016]. Für eine Tonne Algentrockenmasse müssen 200 bis 5000 m³ Algensuspension aufgearbeitet werden [Buck 2013]. Daher müssen große Mengen an Wasser bewegt werden, was zu hohen Energiekosten führt. Die Kosten für die Prozesse im Anschluss an die Kultivierung sind oft entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des gesamten Prozesses [DECHEMA 2016]. Je nach Verfahren, kann die Ernte bis zu 30 % der Gesamtkosten ausmachen [Buck 2013].

Mit Blick auf möglichst geringe Investitionskosten und einen niedrigen Energiebedarf wird der Ernteprozess häufig zweistufig aufgebaut. Energieintensive Verfahren wie Filtration oder Zentrifugation bilden die zweite Stufe. Es werden Feststoffgehalte im Bereich zwischen 15 und 25 % erreicht, die für die weitere Aufarbeitung zu Biokraftstoff erforderlich sind. [Buck 2013]

Als letzter Schritt der Algenernte kann ein Trocknungsprozess notwendig werden, denn Algen sind nur in getrockneter Form verhältnismäßig lange haltbar. Für die Steigerung der Haltbarkeit müssen Restfeuchtegehalte unter 5% erreicht werden [Hoyer 2018]. Die Ursache dafür bilden Stoffwechselfvorgänge von entwässerten Mikroalgen, die etwa 24 Stunden nach Abtrennung von der Nährlösung eintreten [Buck 2013].

Ein Beispiel für die Erzeugung von trockener Algenbiomasse aus einem offenen Race-Way Pond ist in Abbildung 6-10 abgebildet.

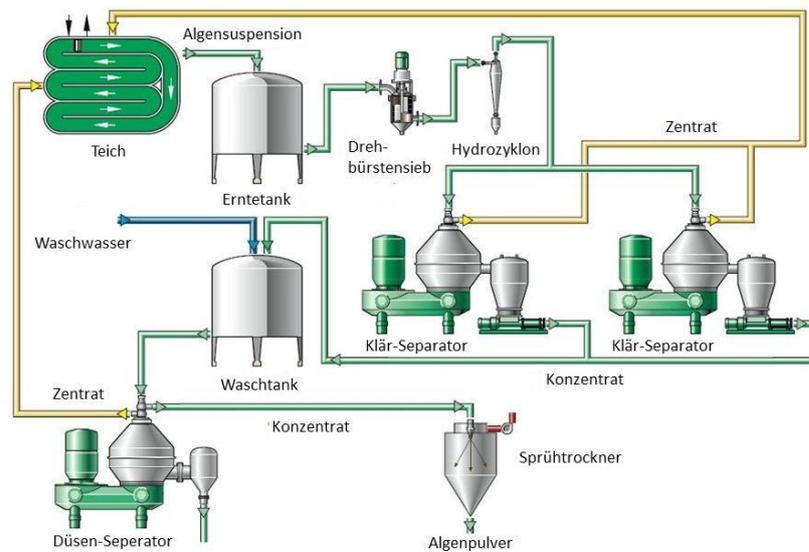


Abbildung 6-10: Produktion von trockener Algenbiomasse, nachgeschaltet einem offenen Race-Way Pond (Verändert auf Basis von [Piek 2011] und [GEA Group 2015]).

Für die Aufbereitung der Algensuspension zu einem festen Produkt werden entsprechend Abbildung 6-10 zuerst mit einem Drehbürstensieb Fremdkörper und große Partikel und anschließend mit einem Hydrozyklon Sand entfernt. Mit nachgeschalteten Teller-Separatoren wird die Algensuspension um den Faktor 50 aufkonzentriert und anschließend für eine bessere Produktqualität in einem Waschtank gereinigt. Nach einer erneuten Konzentrierung mit einem Düsen-Separator und einem Sprühtrocknungsprozess wird ein getrocknetes und lagerfähiges Algenpulver als Endprodukt erhalten. [Piek 2011]

6.5 Nutzungsmöglichkeiten von Algen

In den letzten Jahren haben Algen allgemein eine gesteigerte Aufmerksamkeit erfahren. Den Hintergrund für diese Entwicklung bilden die unterschiedlichen Nutzungsmöglichkeiten der aus der Kultivierung geernteten Algenbiomasse, die bereits in Kapiteln 6.1 und 6.2 erwähnt wurden: Aus Algen werden verstärkt Lebens- und Futtermittelzusatzstoffe oder pharmazeutische Produkte hergestellt. Relativ neu ist die Nutzung von Algen im Zusammenhang mit der Verwertung von CO₂ für einen Beitrag zum Klimaschutz, beispielsweise für die Herstellung von Kraftstoffen. Abbildung 6-11 gibt eine Übersicht über die möglichen Zielprodukte und Verwendungsmöglichkeiten der Rückstände.

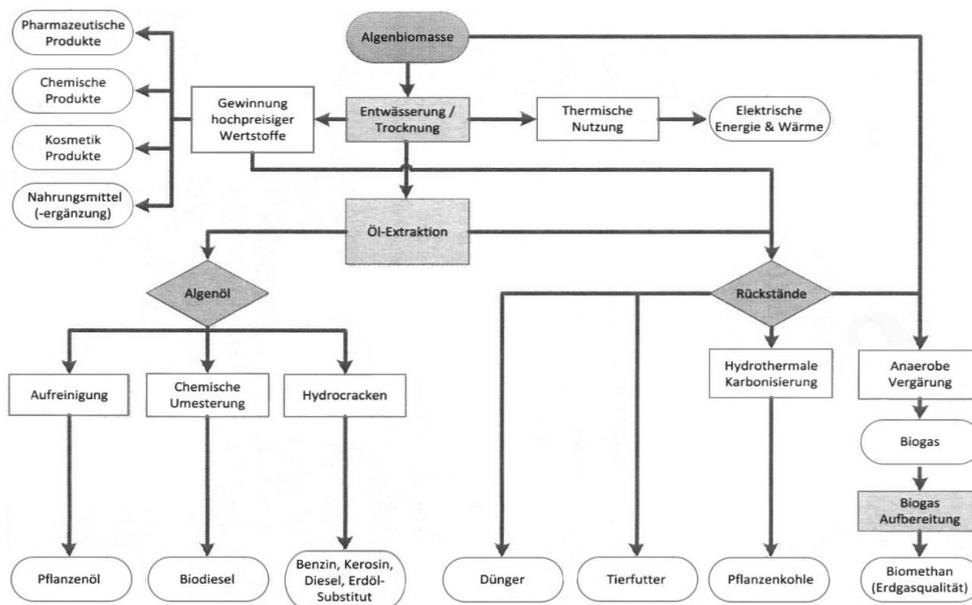


Abbildung 6-11: Schematische Darstellung von möglichen End- und Nebenprodukten bei der Nutzung von Algen [Buck 2013].

Aus Abbildung 6-11 ergeben sich ohne Berücksichtigung der Rückstandsnutzung vier grundsätzliche Nutzungswege für die erzeugte Algenbiomasse. Den Großteil der aktuellen Anwendungen bildet die Gewinnung hochpreisiger Wertstoffe, zu denen u.a. pharmazeutische Produkte und Nahrungsergänzungsmittel gehören. Einen zweiten Verwertungsweg, der insbesondere mit einer CO₂-Nutzung verbunden ist, bildet die Ölextraktion. Als Zwischenprodukt entsteht ein Algenöl, das durch weitere Verfahrensschritte in Pflanzenöle, Biodiesel, Kerosin und andere Erdölsubstitute überführt wird.

Die Nutzung der erzeugten Algenbiomasse in Biogasanlagen für eine anaerobe Vergärung bildet einen weiteren Nutzungsweg. Als Produkt entsteht zunächst Biogas mit Methan und CO₂ als Hauptbestandteilen, das zu Biomethan weiter aufbereitet werden kann (siehe Kapitel 4.1.3). Die direkte thermische Nutzung von Algenbiomasse für die Erzeugung von elektrischer Energie oder zur Wärmebereitstellung stellt die vierte Nutzungsoption dar. Zu beachten sind allerdings die Anforderungen an eine möglichst geringe Restfeuchte für einen möglichst hohen Heizwert.

In Ergänzung zu den vier grundsätzlichen Nutzungswegen können entsprechend Abbildung 6-11 die Rückstände, die bei der Gewinnung der Zielprodukte anfallen, für die Gewinnung von Dünger, Tierfutter oder andere Zwecke genutzt werden.

Mit Blick auf den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Herstellung von Kraftstoffen und anderen Erdölsubstituten aus Algen zur Nutzung von Kohlenstoffdioxid genauer betrachtet. Zu diesem Thema wurden bereits verschiedene Forschungsprojekte durchgeführt, so dass zahlreiche Berichte und wissenschaftliche Arbeiten zu den Verfahren und Prozessen verfasst wurden (siehe z.B. [Dillschneider 2014] [Hempel 2013] [Moheimani 2015] [Rocca 2015]).

Zunächst ist festzuhalten, dass die Verwendung von Algen als Ausgangsstoff für einen Ersatz des auf fossilen Energieträgern basierenden Kerosins technisch machbar ist. Mit einem algenbasierten Treibstoff flog u.a. ein Flugzeug der EADS im Juni 2010 [Griehl 2011].

Die bisher trotz technischer Machbarkeit kommerziell nicht durchführbare Nutzung von Algen als Ausgangsstoff für Kraftstoffe erklärt sich u.a. aus den Produktionskosten, die in Abhängigkeit vom Produktionsstandort und dem Kultivierungssystem zwischen 5 und 70 US-\$ pro Kilogramm Trockenmasse [Griehl 2011] liegen. Eine Analyse der Kraftstoffproduktion auf der Basis von Mikroalgen von Boer und Bahri [Boer 2015] ergibt, dass eine erhebliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit erforderlich ist, um mit gewöhnlichen Kraftstoffen konkurrieren zu können.

In Deutschland werden derzeit keine Kraftstoffe aus Algen in kommerziellen Anlagen hergestellt; ferner sind großtechnische Anlagen nicht geplant [Schröter-S. 2018] [BT 19/13091]. Aus diesem Grund sind die Herstellungskosten nur schwer abschätzbar und liegen im Vergleich zu konventionellen Biokraftstoffen entsprechend vorliegenden Studien um den Faktor 6 bis 24 höher [BT 19/13091]. Im Vergleich zu Biodiesel aus Palmöl, Holz oder Sojapflanzen liegt der Preis bei der Gewinnung aus Algen um wenigstens das Fünffache höher [Hoyer 2018]

Hinzu kommt, dass nach [Schröter-S. 2018] die erforderliche Energie zur Kraftstoffherstellung aus Algen in vielen publizierten Untersuchungen den Energieinhalt des gewonnenen Kraftstoffs übersteigt. Abschätzungen zur Treibhausgasbilanz für die Kraftstoffproduktion aus Algen zeigen unter Berücksichtigung plausibler Annahmen keine signifikanten Verbesserungen gegenüber fossilen Kraftstoffen [Schröter-S. 2019].

Entsprechend einer abschließenden Beurteilung von Hoyer et al. im Jahr 2018 [Hoyer 2018] ist eine rentable Gewinnung von Bioenergie auf der Basis von Mikroalgen noch als Vision aufzufassen, auch wenn aufgrund von Fortschritten in den vergangenen Jahren eine rentable Produktion in 10 bis 20 Jahren möglich erscheint. Nach [Schröter-S. 2018] kann eine bessere Treibhausgasbilanz des Straßengüterverkehrs, ausgehend von algenbasierten Biokraftstoffen, bis zum Jahr 2050 nicht erwartet werden.

Anders ist die Situation, wenn die erzeugte Algenbiomasse für die Produktion von pharmazeutischen Erzeugnissen, Nahrungsergänzungsmitteln oder anderen Wertstoffen eingesetzt wird. Die entsprechenden Prozesse sind im technischen Maßstab etabliert und werden wirtschaftlich genutzt. Für die Kultivierung von Mikroalgen steht hier die stoffliche Nutzung durch Produktion von Feinchemikalien im Vordergrund und nicht die Abscheidung bzw. Speicherung von Kohlenstoffdioxid. Einen Einblick in den globalen Markt von aus Algen hergestellten Produkten liefert Tabelle 6-2 (S. 78).

Tabelle 6-2: Globaler Markt an Produkten aus Algen [Griehl 2011].

Spezies	wichtige Herstellerländer, Kultivierung	Produkt	Anwendung	Absatz USD/kg	Produktion (t/a)
Cyanophyta/Blaualgen (prokaryotische Mikroalgen)					
<i>Spirulina platensis</i>	Open pond: USA (Kalifornien, Hawaii), China, Taiwan, Indien, natürlicher See: Myanmar	Biomasse	Nahrungsergänzungsmittel, Futtermittel	5-60	3000
			Kosmetika (Aquaflor, Protulines)	200	
		Phycocyanin	Lebensmittelfarbstoff (Lina blue), Kosmetik (Eyeliner, Lippenstift)	5-15/mg	>10
<i>Nostoc</i>	natürlicher See: Asien	Biomasse	Nahrungsergänzung-/ Düngemittel	10-15	600
<i>Aphanizomenon</i>	natürlicher See, USA	Biomasse	Nahrungsergänzungsmittel	700	500
Chlorophyta/Grünalgen (Mikro- und Makroalgen)					
<i>Chlorella vulgaris</i>	Open pond: China, Taiwan, Japan, Rohrreaktor: BRD	Biomasse	Nahrungsergänzungsmittel, Kosmetika (Dermodchlorella)	5-60	2000-3000
		β -Glucan	Kosmetika	2/g	
<i>Dunaliella salina</i> , <i>Dunaliella bardawil</i>	Open pond: Israel, Hawaii, China, Indien Teiche: Australien	Biomasse	Nahrungsergänzungsmittel, Futtermittel, Aquakultur	300-3000	1200
		β -Carotin (E 160)	Kosmetika, Lebensmittelfarbstoff	k.A.	
		¹³ C- β -Carotin für Forschung			
<i>Hämatococcus pluvialis</i>	Open pond: Hawaii, Japan, China, Indien Rohrreaktor: Israel, Indien	Astaxanthin	färbendes Futtermittel (Lachs), Nahrungsergänzungsmittel, Kosmetika, Pharmaka für Augengesundheit (Azyr, Spiru Zan Eye)	3000-10000	<300
<i>Enteromorpha</i> , <i>Ulva</i> , <i>Monostroma</i>	Aquakultur, natürliches Vorkommen	Biomasse	Nahrungsmittel (Salat, Aonori)	3000-4000	1,6 Mio.
Rhodophyta/Rotalgen (Mikro- und Makroalgen)					
<i>Porphyridium</i> sp.	Rohrreaktor: Spanien	Phycocerythrin	Lebensmittelfarbstoff	3-25/mg	>10
<i>Porphyra</i> sp.	Aquakultur, natürliches Vorkommen in Japan, Korea, China, Indonesien, Indien, Taiwan, Europa, USA, Australien	Biomasse	Nahrungsmittel (Nori)	45	4,6 Mio.
		mycosporin-artige Aminosäuren	Kosmetik (Helioguard 365)	k.A.	
<i>Gelidium</i> , <i>Gracilaria</i> , <i>Gelidiella</i> u.a. <i>Eucheama</i> , <i>Kappaphycus</i> , <i>Chondrus</i>	Indien, Taiwan, Europa, USA, Australien	Agar (E406)	Geliermittel (Lebensmittelindustrie), Nährboden (Mikrobiologie)	15	11 000
		Carrageen (E407)	Geliermittel (Lebensmittelindustrie), Pharmaka (Carragelose)	6,5	16 000
Phaeophyta/Braunalgen (Makroalgen)					
<i>Laminaria</i> sp.	Aquakultur, natürliches Vorkommen: China, Korea, Japan, USA, Europa	Biomasse	Nahrungsmittel (Kombo)	0,5	4,2 Mio.
		Alginate (E401-405)	Geliermittel (Lebensmittel-, Kosmetik-, Pharmaindustrie u.a.)	8,5	
<i>Undaria</i> sp. verschiedene	Japan, USA, Europa	Biomasse	Nahrungsmittel (Wakame)	30	310 000
		Extrakte	Kosmetika, Düngemittel	5	
Dinoflagellaten, Traustochyatriaceen (Mikroalgen)					
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	Rührtankreaktoren (heteroroph), USA	Docosa-hexaensäure	Nahrungsergänzungsmittel (Babynahrung)	30-60/g	240
<i>Schizochytrium</i>	USA			60/g	10
<i>Ulkenia</i>	Schweiz			k.A.	k.A.
Eustigmatophyceen					
<i>Nannochloropsis</i>	Röhrenreaktor: BRD, PE-Bags	Biomasse; wässrige Extrakte	Kosmetik (PEPHA-TIGHT); Aquakultur	300	2
Aquakulturalgen (Mikroalgen)					
<i>Isochrysis galbana</i> , <i>Pavlova lutheri</i> , <i>Scenedesmus</i> , <i>Tetraselmis</i> , <i>Phaeodactylum</i> , <i>Chaetoceros</i> , <i>Skeletonema</i> , <i>Nitzschia</i> , <i>Thalassiosira</i>				50-150	9,5 Mio.

Weitere Informationen zu relevanten Produkten aus Mikroalgen findet man in [Geier 2013] und [Rosello 2010].

6.6 Mögliche Beiträge der Algenkultivierung zum Klimaschutz

Einführend zu diesem Kapitel wurde bereits darauf hingewiesen, dass alle im Süß- und Salzwasser vorkommenden Algen zusammen etwa die gleiche Kohlenstoffdioxidmenge umsetzen wie alle Pflanzen an Land.

Für die Bestimmung der möglichen Beiträge zum Klimaschutz, die durch technische Algenkultivierung erreichbar sind, müssten die genauen Zusammensetzungen bzw. der Kohlenstoffgehalt von allen genutzten Algenarten bekannt sein. Diese Daten stehen allerdings nicht zur Verfügung, so dass an Stelle von Berechnungen für direkte Vergleiche lediglich unterschiedliche Massenströme gegenübergestellt werden können. In der Tabelle 6-3 werden ausgewählte Informationen zu Kohlenstoffdioxidemissionen und Produktionsmengen aus der Kultivierung von Algen zusammengestellt.

Tabelle 6-3: Kohlenstoffdioxidemissionen und Produktionsmengen aus Algenkultivierung.

Kohlenstoffdioxidemissionen	Mengen pro Jahr	
Weltweite Kohlenstoffdioxidemissionen 2017 [Crippa 2019] berechnet als Kohlenstoff	37,2	Gigatonnen
	10,1	Gigatonnen
Deutsche Kohlenstoffdioxidemissionen 2017 berechnet als Kohlenstoff	0,788	Gigatonnen
	0,215	Gigatonnen
Produzierte Algenmengen		
Summe der globalen Algenmengen in Tabelle 2-1	20,3	Mio. Tonnen
Weltweite Produktionsrate von einigen der kommerziell wichtigsten Mikroalgen [Rosello]	9	Mio. Tonnen

Aus der Gegenüberstellung der Daten in Tabelle 6-3 geht hervor, dass im Vergleich zu den emittierten CO₂-Mengen durch die Kultivierung von Algen nur sehr geringe Mengen an Algenbiomasse erzeugt werden. Ein messbarer Beitrag der Algenutzung zur Lösung des Klimaproblems ist derzeit kaum zu erwarten.

7 Power-to-X-Anlagen

Den Hintergrund für die Entwicklung dieser Technik bildet im Zusammenhang mit der Energiewende der Wunsch, den nicht direkt nutzbaren elektrischen Strom aus erneuerbaren Quellen wie Solaranlagen und Windkraftanlagen sinnvoll zu nutzen. Diese Anlagen müssten sonst aufgrund von überlasteten Stromnetzen, hervorgerufen durch unzureichende Netzkapazitäten, abgeschaltet werden.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist eine zunehmende, längerfristige Speicherung von elektrischer Energie nur durch eine Umwandlung in chemische Energieträger zu erwarten. Als wichtigste chemische Energieträger sind Wasserstoff und daraus hergestellte Produkte anzusehen. Einen Schwerpunkt bei den entsprechenden technischen Anlagen bildet die chemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff, so dass Methan gebildet wird. Methan kann im Gegensatz zu reinem Wasserstoff besser in das Erdgasnetz eingespeist werden, denn Methan ist der Hauptbestandteil von Erdgas.

Für die stoffliche Nutzung von Kohlenstoffdioxid im technischen Maßstab wurden bereits in der Vergangenheit verschiedene Power-to-X-Anlagen errichtet, von denen in diesem Abschnitt die Standorte Mainz, Ibbenbüren, Werlte und Falkenhagen als Auswahl vorgestellt werden. Eine geographische Übersicht zu den entsprechenden Power-to-X-Anlagen in Deutschland findet man im Anhang (Kapitel 10.6).

7.1 Standort Mainz

Südlich vom Zentrum der Stadt Mainz wurde im Gewerbepark des Stadtteils Mainz-Hechtsheim der "Energiepark Mainz" als Forschungsanlage für die Power-to-Gas-Technologie errichtet. Der Standort bietet durch eine Anbindung an Strom- und Gasnetze sowie benachbarte Windkraftanlagen eine gute Infrastruktur [Aichinger 2017] [BINE 2018].

Geleitet wurde das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderte Forschungsprojekt durch die Stadtwerke Mainz AG. Außerdem waren die Linde AG, zuständig für Bau und Betrieb der Anlage, und die Siemens AG, verantwortlich für die Elektrolyseeinheiten, beteiligt. Eine wissenschaftliche Begleitung erfolgte durch die Hochschule RheinMain. [BINE 2018]

Der Projektstart erfolgte im Jahr 2013, die errichtete Anlage wurde zur Jahresmitte 2015 in Betrieb genommen [Aichinger 2017]. Die Investitionskosten werden mit 17 Mio. EUR angegeben, von denen etwa 50 % das BMWi übernommen hat [Theurer 2018].

Ausgelegt und gebaut wurde die Anlage entsprechend der rechtlichen Vorgaben aus dem Energiewirtschaftsgesetz und der Gashochdruckleitungsverordnung sowie unter Berücksichtigung des DVGW-Regelwerks [Aichinger 2017]. Als Hauptkomponenten für die Wasserstofferzeugung wurden am Standort eine Elektrolyseanlage mit Wasseraufbereitung, ein Verdichter zur Druckerhöhung und ein Gasspeicher errichtet; für die Nutzung des erzeugten Wasserstoffs gibt es am Standort eine Einrichtung zur Einspeisung in das Erdgasnetz und eine Abfüllstation für LKW [Energiepark 2018]. Einen Blick auf die Anlage zeigt Abbildung 7-1, der genauere Aufbau der Anlage am Standort Mainz kann dem Blockschaltbild in Abbildung 7-2 entnommen werden.



Abbildung 7-1: Blick auf die Anlage am Standort Mainz mit Elektrolysehalle (hinten), Verdichter (Container links) und Gasspeicher (Bildmitte) [Aichinger 2017].

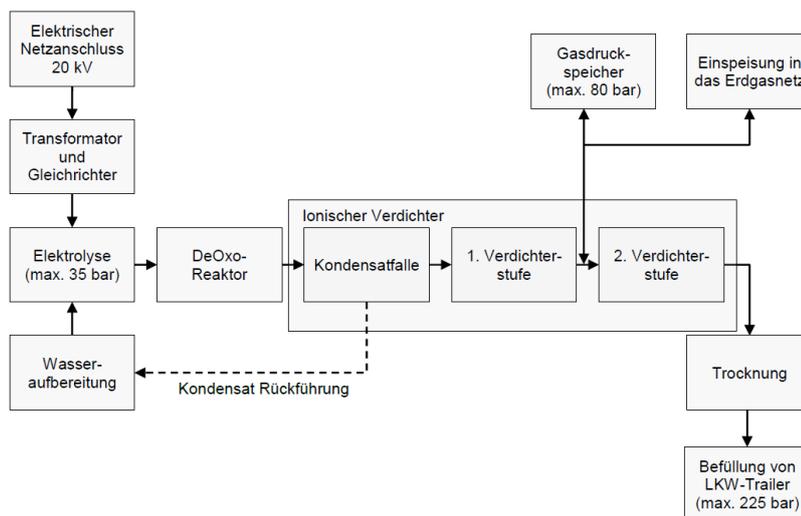


Abbildung 7-2: Blockschaltbild der Power-to-Gas-Anlage am Standort Mainz [Koob 2018a] [Koob 2018b].

Die elektrische Energie für die Elektrolyse wird direkt aus dem Mittelspannungsnetz der Mainzer Stadtwerke entnommen und in Gleichstromstationen in den notwendigen Gleichstrom umgewandelt [Aichinger 2017]. Die erforderliche Wasseraufbereitung für die Elektrolyse besteht aus vier Stufen und ist in [Koob 2018b] etwas näher beschrieben.

Die Wasserstoffherzeugung am Standort erfolgt durch Einsatz der ersten drei Elektrolyseure einer neuen Produktreihe der Firma Siemens (Typ SILYSER 200), die auf der Protonen-Austausch-Membran-(PEM)-Technologie beruht. Die Dauerlast eines Elektrolyseurs wird mit 1,3 MW, die mögliche Spitzenlast mit 2 MW angegeben. Mit einer angegebenen Maximalleistung von 6 MW, die einer stündlichen Produktion von 1.000 Nm³ Wasserstoff entspricht, war die Anlage die größte ihrer Art und stellt für Engpässe in Verteilnetzen eine relevante Größe dar. Der Abgabedruck des erzeugten Wasserstoffs liegt bei 35 bar, so dass sich der Aufwand für eine Nachverdichtung verringert. [BINE 2018] [Energiepark 2018]

Im Anschluss an die Elektrolyse werden im DeOxo-Reaktor letzte Sauerstoffspuren durch Bildung von Wasser entfernt. Danach wird der erzeugte Wasserstoff einem ionischen Verdichter zugeführt, der zweistufig ausgeführt ist. Dabei handelt es sich um einen Kolbenverdichter, in dem eine ionische Flüssigkeit (ein organisches Salz) zur Abdichtung der Kolben und zur Wärmeabfuhr benutzt wird. Nach der ersten Stufe wird ein Druckniveau von maximal 80 bar erreicht, und der erzeugte Wasserstoff kann dem Gasspeicher bzw. der Anlage zur Einspeisung in das Erdgasnetz zugeführt werden. Für den zweiten Nutzungsweg, den Abtransport des Wasserstoffs mit LKW, ist die zweite Verdichterstufe notwendig. [Koob 2018b]

Für eine genauere Beschreibung der Anlage und eine Darstellung der Projektergebnisse und Betriebserfahrungen wird auf die Projektberichte [Aichinger 2017] [Koob 2018a] und die Dissertation von M. Koob [Koob 2018b] verwiesen.

7.2 Standort Ibbenbüren

In der nordrhein-westfälischen Stadt Ibbenbüren, westlich von Osnabrück, wird seit 2015 eine Power-to-Gas-Anlage zur Erzeugung von Wasserstoff betrieben [Bohn 2017]. Errichtet wurde die Anlage in einem 20-Fuß-Container auf dem Gelände einer Gasdruckregel- und Messanlage (GDRM) für das Erdgasnetz [Bohn 2018]. Abbildung 7-3 zeigt den Standort.



Abbildung 7-3: Elektrolyseur am Standort Ibbenbüren [Bohn 2018].

Die Elektrolyse zur Wasserstoffherzeugung erfolgt unter Nutzung der Proton Exchange Membrane-Technologie (PEM), die relativ hohe Wirkungsgrade aufweist. Installiert sind insgesamt 225 Elektrolysezellen, verteilt auf drei Stacks. Das erforderliche Wasser wird dem örtlichen Wasserversorgungsnetz entnommen und vor der Elektrolyse aufbereitet. Als elektrische Leistung des Elektrolyseurs werden 150 kW angegeben, so dass 30 Nm³/h Wasserstoff mit 14 bar erzeugt werden. Der dabei gebildete Sauerstoff (15 Nm³/h) wird nutzungslos in die Atmosphäre abgegeben. [Bohn 2018]

Ohne weitere Kompression wird der erzeugte Wasserstoff in das Erdgasnetz eingespeist und bilanztechnisch einem Blockheizkraftwerk in Ibbenbüren zugeteilt, das an das örtliche Wärmenetz angeschlossen ist [Bohn 2017]. Außerdem wird die Abwärme aus dem Elektrolyseur in der benachbarten GDRM genutzt, so

dass sich ein hoher Nutzungsgrad für die im Elektrolyseur eingesetzte elektrische Energie ergibt. Die entsprechenden Wirkungsgrade und Verluste sind in Abbildung 7-4 dargestellt.

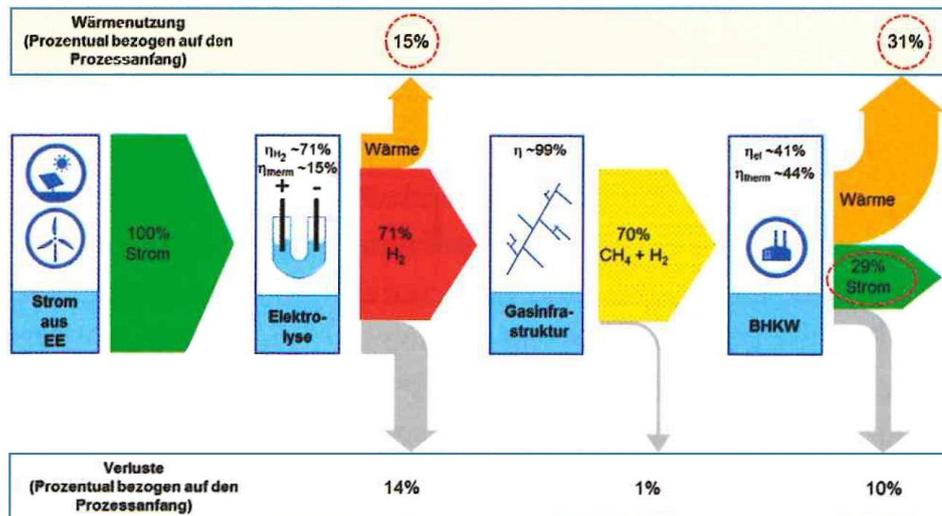


Abbildung 7-4: Wärmenutzung und Verluste für die Elektrolyseanlage [Bohn 2017].

Der Wirkungsgrad der Prozesskette von Strominput zu Stromoutput erreicht am Standort Ibbenbüren einen Wirkungsgrad von 29 %. Der Energienutzungsgrad steigt aufgrund der Wärmenutzung bei der Elektrolyse und durch die Wärmebereitstellung im BHKW auf ca. 75 %. Die Verluste von insgesamt 25 % beruhen auf dem Eigenbedarf des Elektrolyseurs und nicht nutzbarer Wärme. [Bohn 2017]

Der Elektrolyseur kann im betriebsbereiten Zustand unmittelbar angefahren werden und ein stromseitig veränderter Sollwert wird in weniger als zwei Sekunden erreicht [Bohn 2018]. Allerdings sinkt der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs bei Reduzierung der eingesetzten elektrischen Leistung, denn der Energiebedarf der Anlagenperipherie macht sich stärker bemerkbar [Bohn 2017]. Die in Abbildung 7-4 angeführten 71 % Wirkungsgrad gelten für eine elektrische Leistung von 150 kW; bei 65 kW werden 69 % und bei 50 kW 67 % Wirkungsgrad erreicht. [Bohn 2017].

Die Anlage erreichte bis Ende 2016 bei praktisch störungsfreiem Betrieb über 5.500 Betriebsstunden [Bohn 2017]; in [Bohn 2018] wird ein zuverlässiger Einsatz über 7.500 Stunden bei zunehmend anspruchsvollem Betrieb erwähnt. Der weitere Testbetrieb dient Erkenntnissen über die Langzeitstabilität und möglichen Wirkungsgradänderungen [Bohn 2018].

7.3 Standort Werlte

Die Audi AG rüstet einen Teil der produzierten Fahrzeuge mit einem Erdgasantrieb aus. Für eine Verkaufsförderung dieser Fahrzeuge wurde durch die Audi AG bei Werlte¹ in direkter Nachbarschaft zu einer Biogasanlage eine Power-to-Methan-Anlage² errichtet [Schiller 2014]. Abbildung 7-5 zeigt das Gelände mit den installierten Anlagen.



Abbildung 7-5: Biogasanlage (links) und Power-to-Methan-Anlage der Firma Audi (rechts) am Standort Werlte [Basshuysen 2015].

Die Biogasanlage mit Biogasaufbereitung und Blockheizkraftwerk (BHKW) wird von dem Energieversorger EWE AG betrieben. Als Inputmaterial der Anlage mit Baujahr 2002 werden Abfälle und Gülle eingesetzt. [EWE AG]

Das Volumen der beiden gleichgroßen Fermenter beträgt insgesamt 6400 m^3 ; die Leistung der zwei Gasmotoren des BHKW wird mit jeweils 1.162 kW angegeben. Zu den weiteren Anlagenteilen gehören u.a. eine Hygienisierung und Tanks zur Gärrestlagerung. Die Investitionskosten für die Anlage (ohne Biogasaufbereitung) betragen $6,0 \text{ Mio. EUR}$. [Krieg & F.]

Das produzierte Biogas, in dem neben Methan hohe Anteile an Kohlenstoffdioxid enthalten sind, wird durch eine nachträglich errichtete Druckwechseladsorptionsanlage (Inbetriebnahme 2007) aufbereitet und in das Erdgasnetz eingespeist [Kurt 2014]. Für die Einspeisung existieren am Standort Werlte zwei Möglichkeiten, denn neben dem örtlichen Verteilnetz ($P_{\text{abs}} 1,8 \text{ bar}$) steht nach einer weiteren Verdichtung das regionale Hochdrucknetz ($P_{\text{abs}} 35\text{-}45 \text{ bar}$) zur Verfügung [Kurt 2014] [Basshuysen 2015]. Später wurde eine Aminwäsche für die Biogasaufbereitung installiert, um das Kohlenstoffdioxid in ausreichender Menge für die Methanisierung zur Verfügung stellen zu können [Kurt 2014] (siehe Text unten).

Das aus dem Biogas abgetrennte Kohlenstoffdioxid wird am Standort Werlte von der Audi AG in einer Power-to-Methan-Anlage genutzt, in der das Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Methan reduziert wird. Weitere wichtige Argumente für den Standort bildeten die Bereitstellung von CO_2 aus regenerativen Ab-

¹ Die Stadt Werlte liegt ca. 25 km westlich von Cloppenburg im Emsland. Der betrachtete Anlagenkomplex liegt nördlich des Stadtzentrums an der Loruper Straße.

² Das synthetische Methan wird von Audi als "e-gas" bezeichnet.

fallstoffen und die gute Erdgasinfrastruktur mit Einspeisungsmöglichkeiten in das Verteil- und Hochdruckgasnetz. Außerdem ist der Anteil an Erneuerbaren Energien im örtlichen Stromnetz hoch³ und die Abwärme aus der Methanherstellung kann standortintern genutzt werden. [Kurt 2014]

In der Power-to-Methan-Anlage wird in einem ersten Schritt eine atmosphärische, alkalische Wasserelektrolyse für die Wasserstoffherzeugung betrieben. Die Inbetriebnahme der von der Firma ETOGAS GmbH ausgelegten und errichteten Anlage erfolgte im vierten Quartal 2013 [Basshuysen 2015]. Die Abbildung 7-6 zeigt die installierten Elektrolyseure und die technischen Daten. Die aufgeführten Daten für die Elektrolyse findet man teilweise auch in anderen Quellen [BDEW 2018] [Kurt 2014].



Anzahl der Module	3
Stromstärke DC	9000 A
Ausgangsspannung DC	250 V
Gasproduktion H ₂	1310 Nm ³ /h
Gasproduktion O ₂	655 Nm ³ /h
Regelbereich der Module	30-100 %
Gasreinheit O ₂ in H ₂	99,9 %
Verbrauch demin. Wasser	1,3 m ³ /h
Betriebstemperatur	ca. 80 °C

Abbildung 7-6: Anordnung der Elektrolyseure [Moormann 2018] und deren technische Daten [Rieke 2013] am Standort Werlte.

Der durch Elektrolyse erzeugte Wasserstoff muss für die Methanherstellung gereinigt und mit einem separaten Verdichter auf den Arbeitsdruck von 8-10 bar des Reaktors für die Methanherstellung komprimiert werden. Zwischen der Elektrolyse und dem Reaktor für die Methanherstellung wurde ein Zwischenspeicher installiert, der den Dauerbetrieb der Elektrolyse bis zu einer Stunde sicherstellen soll [Rieke 2013].

Im zweiten Schritt wird der erzeugte und aufbereitete Wasserstoff mit dem Kohlenstoffdioxid aus der Biogasanlage in einem Rohrbündel-Festbettreaktor zu Methan und Wasser umgesetzt [Rieke 2013]. Die Grundlage dafür bildet die Sabatier-Reaktion (siehe Kapitel 4.1.2, S. 38)

Bei dieser stark exothermen Reaktion ist das Gasvolumen der Edukte größer als das Gasvolumen der Produkte, so dass niedrige Temperaturen und hohe Drücke das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschieben und die Ausbeute erhöhen. Die Abbildung 7-7 auf S. 87 zeigt die Methanisierungsanlage.

Im Mittelpunkt der Methanisierungsanlage steht ein Rohrbündel-Festbettreaktor, der mit einer Salzsäure gekühlt wird [Rieke 2013]. Ferner werden die Edukte zur weiteren Temperaturkontrolle gestuft zugeführt [Basshuysen 2015]. Die aus dem Reaktor abgeführte Wärme wird der Aminwäsche-Anlage der Biogasaufbereitung zugeführt, um das absorbierte Kohlenstoffdioxid aus der Waschlösung freizusetzen [Basshuysen 2015]. Die bei der Methanisierung anfallende Wärme wird außerdem in der Biogasanlage für die Hygienisierung und die Beheizung der Fermenter eingesetzt [BDEW 2018].

³ Am Standort erfolgt bereits zu 80% des Jahres eine Stromrückspeisung in das Hochspannungsnetz [Kurt 2014].



Abbildung 7-7: Methanisierungsanlage am Standort Werlte [Basshuysen 2015].

Der Nenndurchsatz des Reaktors wird mit $1.300 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoff und $325 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Kohlenstoffdioxid angegeben. Das Produktgas enthält über 91 % Methan, weniger als 5 Vol.-% Wasserstoff und unter 6 Vol.-% Kohlenstoffdioxid [Rieke 2013]. Die Power-to-Methan-Anlage in Werlte ist für eine Produktionsmenge von 1000 t/a Methan vorgesehen, mit der 1.500 Erdgasfahrzeuge der Audi AG 15.000 km im Jahr fahren können [BDEW 2018] [Rieke 2013]. Der Wirkungsgrad für die Umwandlung des Stroms aus Erneuerbaren Energien in Methan wird mit 54 % angegeben [Kurt 2014] [Rieke 2013].

Die Anlage am Standort Werlte ist mit einem elektronischen Leitsystem ausgerüstet, so dass ein automatischer Betrieb mit einer Überwachung durch die zentrale Netzleitstelle in Oldenburg möglich ist [Kurt 2014]. Nach der Inbetriebnahme war von Audi zunächst ein kontinuierlicher Betrieb vorgesehen. Später wurde in definierten Versuchskampagnen die Realität mit dem volatilen Anfall von Solar- und Windstrom durch einen dynamischen Betrieb berücksichtigt [Kurt 2014]. Mit Hilfe der oben im Text erwähnten Wasserstoffspeicherung können die An- und Abfahrvorgänge der Methanherstellung reduziert werden [Basshuysen 2015].

Die Anlage am Standort Werlte wurde durch Tankstellen für Methan (CNG und LNG) sowie Wasserstoff ergänzt [Moormann 2019].

7.4 Standort Falkenhagen

Im Bundesland Brandenburg wurde am Standort Falkenhagen⁴ eine Power-to-Gas-Anlage von der Firma EON (heute Uniper) in Kooperation mit der schweizerischen Swissgas AG errichtet und 2013 in Betrieb genommen.

Die Anlage in der Nähe eines Windparks wurde als Pilotanlage ausgelegt und wird als Technikum betrieben. Im Vordergrund steht die Demonstration und Weiterentwicklung der Power-to-Gas-Technologie und

⁴ Falkenhagen gehört zum Landkreis Prignitz und liegt ca. 110 km nordwestlich von Berlin an der A24.

nicht die kommerzielle Nutzung. Verbindlichkeiten, aus denen sich eine Versorgung oder ein Einspeisungszwang ergeben, existieren nicht. [Swissgas 2013] [Schoof 2012]

Mit dieser Anlage sollte zunächst die Prozesskette von der Wasserstoffherzeugung bis zur Einspeisung in das Erdgasnetz demonstriert werden. Im Blickpunkt standen Erfahrungen bei Errichtung einschließlich Genehmigung, Technik und Wirtschaftlichkeit. Zu den weiteren Zielen gehörten die Untersuchung von Betriebskonzepten bei nicht konstanter Windstromnutzung und die Ableitung von Synergien zwischen Strom- und Gasnetzen. [Schoof 2012]

Die Elektrolyseure stammen von der Firma Hydrogenics und weisen eine maximale elektrische Leistungsaufnahme von 2 MW auf, so dass unter Nennlast 360 Nm³ Wasserstoff erzeugt werden [Schoof 2012]. Den schematischen Aufbau des Standorts zeigt Abbildung 7-8.

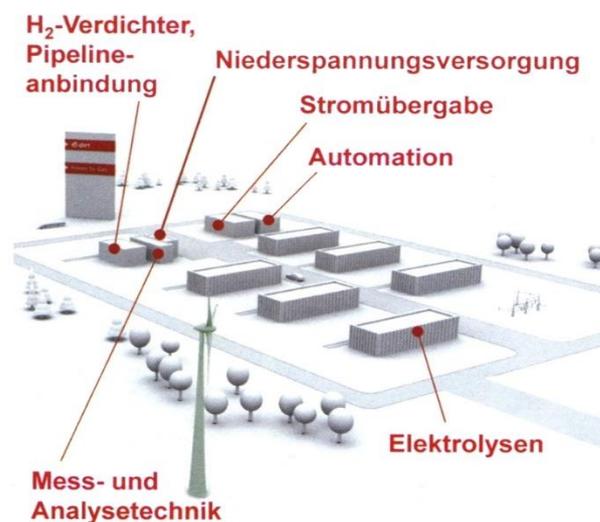


Abbildung 7-8: Aufbau der Power-to-Gas-Anlage am Standort Falkenhagen [Schoof 2012].

Die Anlage ist durch eine 1,6 km lange Wasserstoffleitung an das regionale Netz der Erdgasversorgung angeschlossen. Der erzeugte Wasserstoff wird dort nach Verdichtung, aber ohne Zwischenspeicherung eingespeist. Die eingespeiste Wasserstoffmenge wird vom Erdgasvolumenstrom bzw. der maximalen Wasserstoffkonzentration im Erdgas und dem Stromangebot bestimmt. [Schoof 2012]

Später wurde die Anlagentechnik am Standort Falkenhagen durch den Bau einer Methanisierungsanlage deutlich erweitert. An diesem Projekt⁵ sind u.a. ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, der Deutsche Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW) und das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) beteiligt [Uniper 2018]. Die Methanisierungsanlage zeigt das Foto in Abbildung 7-9 (S. 89).

Nach einer Bauzeit von etwa einem Jahr wurde die Methanisierungsanlage im Mai 2018 eröffnet. Das notwendige CO₂ für die Methanproduktion wird in flüssiger Form von einer Bioethanolanlage angeliefert und am Standort verdampft. [Verleger 2018] [DVGW 2019]

⁵ Der Bau der Anlage wurde durch das europäische Forschungsprojekt "Innovative Large Scale Energy Storage Technologies & Power-to-Gas Concepts after Optimisation" (STORE&GO) gefördert.



Abbildung 7-9: Methanisierungsanlage am Standort Falkenhagen [Verleger 2018].

Die durch eine heterogene Katalyse unterstützte stark exotherme Reaktion der Methanbildung aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff erfordert eine besondere Berücksichtigung der Wärmeabfuhr. Am Standort Falkenhagen wird zu diesem Zweck ein neuartiger Wabenkatalysator eingesetzt, der vom KIT entwickelt wurde. ThyssenKrupp Industrial Solutions hat den Katalysator auf die notwendige Größe erweitert und die Anlage am Standort errichtet. Die anfallende Wärme wird in einem Furnierwerk genutzt. [Verleger 2018]

Die Methanisierungsanlage produziert 57 Nm^3 Methan in der Stunde, entsprechend etwa 1400 Nm^3 am Tag [Verleger 2018]. Genauere Informationen zum Methanisierungsreaktor und dem eingesetzten Wabenkatalysator findet man in [Schollenberger 2018].

7.5 Zusammenfassung Power-to-X-Anlagen

Die vorangegangenen Kapitel mit der Beschreibung der ausgewählten Power-to-X-Anlagen in Deutschland zeigen, dass die Umwandlung von elektrischem Strom in Wasserstoff und die nachfolgende Produktion u.a. von Methan technisch möglich sind.

Die Power-to-X-Technologien bieten als weiteren Vorteil die Nutzung der bestehenden Erdgasinfrastruktur, die neben einem bundesweiten Gasnetz mit verschiedenen Druckstufen zur bedarfsgerechten Verteilung ergänzend verschiedene Speicherbehälter umfasst. Dadurch können im Gasnetz - im Gegensatz zum Stromnetz - große Energiemengen längerfristig gespeichert werden. Hinzu kommt, dass die vorhandenen Gasleitungen nicht sichtbar im Erdboden liegen.

Die durch Power-to-X-Anlagen erzeugten und in das Erdgasnetz eingespeisten Gasmengen (H_2 und Methan) können anschließend in Kraftwerken zur Rückverstromung, Wärmeerzeugung bzw. für eine Kombination dieser beiden Nutzungsarten eingesetzt werden. Die Produktion von Methan im Power-to-X-Prozess ist auf den ersten Blick mit einem weiteren Vorteil verbunden: Methan wird in der Industrie auch als Rohstoff für die Herstellung chemischer Grundstoffe eingesetzt, so dass sich in Ergänzung zur energetischen Nutzung ein weiterer Verwendungszweck ergibt.

Den genannten Vorteilen stehen verschiedene Nachteile gegenüber. Zunächst ist die Konzentration von Wasserstoff im Erdgas durch Vorgaben vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) begrenzt, so dass eine unbeschränkte H₂-Einspeisung in das Erdgasnetz nicht möglich ist. Ein Grund ist die Auslegung der installierten Gasendgeräte in den Haushalten. Darüber hinaus kann Wasserstoff die Werkstoffe der Gasleitung schädigen und es können genehmigungsrechtliche Probleme entstehen. Hinzu kommt, dass Erdgas im Zusammenhang mit dem Klimaschutz als Brückentechnologie aufzufassen ist. Die Nutzung von Erdgas verursacht im Vergleich zur Nutzung von Kohle zwar geringere aber dennoch fossile Kohlenstoffdioxidemissionen.

Zu den weiteren Nachteilen der gemeinsamen Nutzung von Erdgas und Power-to-X-Technologien zählen die Energieverluste, die sich aus den beschränkten Wirkungsgraden der Elektrolyse zur Wasserstoffherzeugung und der nachfolgenden Kraftwerksprozesse ergeben. Für die Rückverstromung von Methan oder Wasserstoff wird von GuD-Kraftwerken ausgegangen, die einen elektrischen Wirkungsgrad im Bereich um 60 % aufweisen. Tabelle 7-1 enthält Wirkungsgrade für verschiedene Nutzungspfade und Randbedingungen.

Tabelle 7-1: Wirkungsgrade für verschiedene Power-to-Gas-Technologien [Sternier 2011].

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

Aus Tabelle 7-1 geht hervor, dass die Erzeugung von Wasserstoff mit überschüssiger elektrischer Energie, Zwischenspeicherung im Gasnetz und anschließender Rückverstromung in einem GuD-Kraftwerk der Gesamtwirkungsgrad über alle Prozessstufen auf 34 bis 44 % abnimmt. Ein zusätzlicher Prozessschritt für die Überführung von Kohlenstoffdioxid mit dem erzeugten Wasserstoff in Methan verursacht weitere Verluste.

Ähnliche Daten wie in Tabelle 7-1 findet man in anderen Literaturquellen. Nach [Görner 2015b] beträgt der Gesamtwirkungsgrad 37,2 % bei der Rückverstromung von Wasserstoff; eine Überführung des Wasserstoffs in Methan lässt den Gesamtwirkungsgrad auf Grund der zusätzlichen Prozessstufe auf 29,8 % sinken. An anderer Stelle wird über die Stufen Elektrolyse, Überführung in Methan und Rückverstromung als Gesamtwirkungsgrad 28,1 % angegeben [Müller 2011]. Weitere Informationen zur energetischen Untersuchung der Wasserstoffeinspeisung in das Erdgasnetz findet man in [Müller 2012].

Die Daten in Tabelle 7-1 lassen erkennen, dass die effizienteste Lösung stets die direkte Verwendung des produzierten Stroms ist. Anzumerken ist, dass der einzelfallabhängige Gesamtverlust eines Power-to-X-Prozesses von geringerer Bedeutung ist, wenn als Alternative zur Nutzung des erneuerbaren Stroms in Power-to-X-Anlagen lediglich die Abschaltung der entsprechenden Solar- und Windkraftanlagen möglich ist und somit keine regenerative Sekundärenergie zur Verfügung gestellt werden könnte.

Aus der Betrachtung der in der Literatur beschriebenen Power-to-X-Anlagen im Kontext mit der Energieverwendung ergibt sich eine sehr starke Fokussierung auf energietechnische Fragestellungen. Eine erweiterte Betrachtung einer stofflichen Nutzung findet insbesondere bei Methan und Wasserstoff fast nicht statt. Geht man der Herstellung und Nutzung von Wasserstoff in der etablierten Erdöl- und Chemieindustrie nach (siehe Abschnitt 2.2.3), so erkennt man, dass in diesen Branchen der erforderliche Wasserstoff durch Dampfreformierung aus Methan (Erdgas) hergestellt wird. Der oben im Text erwähnte Vorteil, dass Methan aus Power-to-X-Prozessen stofflich für die Herstellung von chemischen Grundstoffen verwendet werden kann, ist somit zu hinterfragen. Mit Blick auf die Energieeffizienz ist eine direkte Wasserstoffnutzung in der Chemie- und Erdölindustrie sinnvoller.

Eine weitere Fragestellung betrifft das zukünftige Angebot an Überschussstrom aus Windkraft- und Solaranlagen. Es ist davon auszugehen, dass der Bedarf an elektrischer Energie steigt und der Stromnetzausbau sowohl national als auch international verstärkt werden wird. In der Folge dieser Entwicklungen steht dann weniger Überschussstrom für die Nutzung in Power-to-X-Anlagen zur Verfügung. In Abbildung 7-10 wird der Versuch unternommen, die mögliche Entwicklung qualitativ zu beschreiben. Eine genauere, quantitative Darstellung scheidet aus Sicht des Autors an der Verfügbarkeit von langfristig zuverlässigen Informationen und Daten.

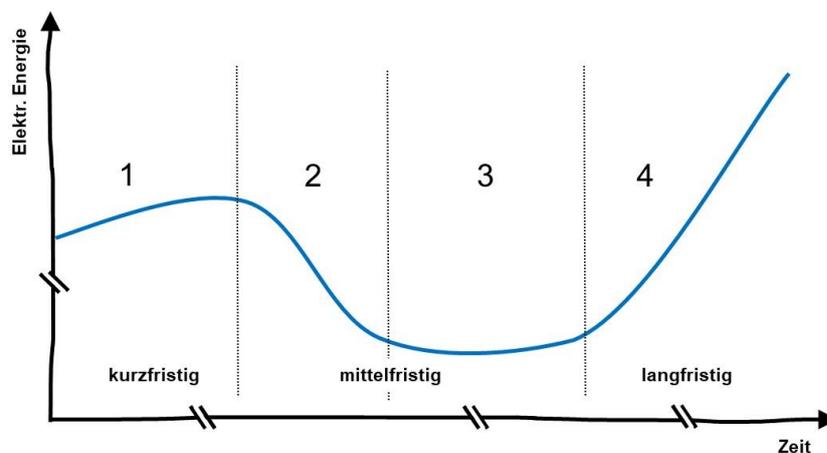


Abbildung 7-10: Mögliches Überangebot an elektrischer Energie für Power-to-Gas-Prozesse.

In Abhängigkeit von der Zeit werden in Abbildung 7-10 vier sehr einfache Situationen erläutert, die aufgrund der Entwicklungen im Bereich der Strombereitstellung in den nächsten Jahren zu erwarten sind. Aktuell (Bereich 1 in Abbildung 7-10) erfolgt ein Zubau an Solaranlagen und Windkraftanlagen, so dass aufgrund des langsamen Netzausbaus zunehmend elektrische Energie für Power-to-X-Anlagen zur Verfügung steht. Dieses Angebot nimmt ab, wenn verstärkt neue Stromleitungen in Betrieb genommen werden und der erzeugte Strom direkt genutzt werden kann. Ergänzend könnte durch verstärktes Demand Site Management das Überangebot an elektrischer Energie abnehmen (Bereich 2). Wenn durch den Netzausbau der zusätzliche Strom, erzeugt durch weiteren Zubau von Windkraft- und Solaranlagen, aufgenommen werden

kann, bleibt die zur Verfügung stehenden Strommenge auf niedrigem Niveau konstant (Bereich 3). Erst wenn der Netzausbau abgeschlossen ist und durch weiteren Bau von Anlagen noch mehr erneuerbarer Strom erzeugt wird, stehen für die Verwendung in Power-to-X-Anlagen wieder zunehmende Strommengen zur Verfügung (Bereich 4).

Die Darstellung in Abbildung 7-10 mit den Erläuterungen im vorangegangenen Absatz suggerieren allerdings einen annähernd konstanten Bedarf an elektrischer Energie in der Zukunft. Aus Sicht des Autors ist dagegen ein steigender Bedarf an elektrischer Energie durchaus zu erwarten, der u.a. durch zunehmende Elektromobilität, verstärkten Wärmepumpeneinsatz für Heizzwecke und weiter steigende Nutzung von Informationstechnologien hervorgerufen wird. Ein entsprechender Ausgleich durch Maßnahmen zur Energieeffizienz wird nicht erwartet. Folglich ist fraglich, ob der in Abbildung 7-10 dargestellte Bereich 4 mit zunehmenden, regenerativen Strommengen für Power-to-X-Anlagen überhaupt erreicht wird.

Aus der qualitativen Darstellung des zukünftigen Stromüberangebots in Abbildung 7-10 können sich hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit Probleme für Power-to-X-Anlagen ergeben. Mittelfristig sind für Power-to-X-Anlagen steigende Strompreise bzw. zurückgehende Betriebszeiten möglich, so dass die erzeugten Produkte (Wasserstoff und Methan) teurer werden. Dem steht ein möglicher Marktwert von abgeschiedenem Kohlenstoffdioxid gegenüber, der sich aus dem Emissionshandelssystem oder anderen Regulierungen ergibt. Letztlich bleibt die Fragestellung, ob mit Power-to-X-Anlagen, die derzeit noch nicht wirtschaftlich sind, überhaupt ein wirtschaftlicher Betrieb möglich ist.

Als Alternative zu den Power-to-X-Technologien ist der Ausbau des Stromnetzsystems zu sehen, der durch den Bau neuer Stromleitungen bzw. Stromspeicher erfolgen kann. Im Vergleich zu den Power-to-X-Technologien sind geringere energetische Verluste zu erwarten. Außerdem ist das wirtschaftliche Risiko des Stromleitungsbaus einfacher kalkulierbar, denn Netzkosten werden durch Fixkosten bestimmt; der Stromfluss erzeugt (fast) keine Betriebskosten.

Im Zusammenhang mit neuen Stromleitungen werden als Nachteile die aufwändigen Genehmigungsverfahren und die bekannten Bürgerproteste angeführt. Hier stellt sich die Frage, ob größere Power-to-X-Anlagen, letztlich verfahrenstechnische Chemieanlagen, langfristig von der Bevölkerung akzeptiert oder wie die Stromleitungen in Frage gestellt werden.

8 Zusammenfassung

Der Schutz des Klimas und ein sparsamer Umgang mit Ressourcen sind Aufgaben unserer Zeit. Einleitend zu dieser Arbeit wurde aufgezeigt, dass letztlich der Ressourcenschutz die wesentliche Basis für den Klimaschutz bildet. Werden Ressourcen wie fossile Brennstoffe nicht gefördert und somit nicht genutzt, so entstehen weder Nachteile für die Umwelt noch klimaschädliche Emissionen von Kohlenstoffdioxid (CO_2). Diese Denkweise zeigt, dass aufgrund der Endlichkeit der Ressourcen und unabhängig von den Klimschutzdiskussionen für alle Staaten der Welt, bezogen auf sehr lange Zeiträume, keine Alternative zum Umstieg auf erneuerbare Energieformen existiert.

Mit Blick auf den Klimaschutz müssen zukünftig die CO_2 -Emissionen bzw. die CO_2 -Konzentrationen in der Atmosphäre reduziert werden. Dafür existieren letztlich drei verschiedene Möglichkeiten. Einen Weg bildet der effiziente bzw. sparsame Einsatz fossiler Energieträger und Ressourcen. Als zweiter Ansatz kommt die Nutzung von regenerativen Energien in Frage, zu denen u.a. Windkraft, Solarenergie oder Biomasse zählen. Die dritte Möglichkeit beruht auf der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus entsprechenden Gasströmen, bevor diese an die Atmosphäre abgegeben werden. Außerdem kann Kohlenstoffdioxid durch spezielle Abscheideverfahren direkt aus der Atmosphäre gewonnen werden. Anschließend muss das abgeschiedene Kohlenstoffdioxid entweder langfristig und sicher gelagert werden, beispielsweise in unterirdischen Gesteinsschichten, oder es wird für eine stoffliche Nutzung verwendet.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die stoffliche Nutzung von Kohlenstoffdioxid für technische Anwendungen und die möglichen Beiträge zum Klimaschutz, die durch entsprechende Nutzungsprozesse erreicht werden können.

Nicht betrachtet wurden in dieser Arbeit die verfahrenstechnischen Details von Technologien für die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen. Bearbeitet wurden diese Technologien bereits in der Vergangenheit im Zusammenhang mit der Abscheidung und nachfolgenden Speicherung von Kohlenstoffdioxid aus Kraftwerken (Carbon Capture and Storage – CCS). Ferner wurden in dieser Arbeit keine Prozesse berücksichtigt, die auf der Nutzung von Synthesegas bzw. Kohlenmonoxid (Fischer-Tropsch-Synthese) aufbauen.

Den thematischen Einstieg in die vorliegende Arbeit bildete eine Erläuterung des **Begriffs "Power-to-X"**. Mit dem "X" werden sowohl verschiedene chemische Stoffe (Gase, Chemikalien, Treibstoffe usw.) als auch andere Energieformen (Wärme) umschrieben, so dass derzeit keine einheitliche Begriffsverwendung existiert. Es ist fraglich, ob die geplante VDI-Richtlinie für genauere Begriffsdefinitionen bereits etablierte Begriffsverwendungen nachträglich verdrängen kann.

Ferner wurden zu Beginn der Arbeit die Eigenschaften und die bisherigen Einsatzgebiete der Gase Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) zusammengestellt, die in der vorliegenden Arbeit im Mittelpunkt stehen. **Kohlenstoffdioxid** ist unter normalen Bedingungen (25 °C , Atmosphärendruck) gasförmig, nicht giftig und in der Umgebungsluft mit einem geringen Volumenanteil im Bereich von 0,04 % enthalten. Der Stoff entsteht u.a. bei der Atmung von Organismen und der Nutzung von fossilen Rohstoffen zur Bereitstellung von elektrischem Strom oder anderen Energieformen. Im Rahmen der Photosynthese wird Kohlenstoffdioxid von Pflanzen aufgenommen und zum Aufbau von Biomasse genutzt. Somit ist Kohlenstoffdioxid am globalen Zusammenwirken von Atmosphäre, Lithosphäre und Biosphäre beteiligt.

Technische Anwendungen von CO_2 sind vielfältig und nutzen u.a. die hohe Stabilität des CO_2 -Moleküls aus. Zum Explosionsschutz wird Kohlenstoffdioxid in Kohlestaubanlagen oder Getreidelagern eingesetzt,

ferner dient der Stoff als Feuerlöschmittel und zum Fügen von Werkstoffen als Schutzgas. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Lebensmittelindustrie, wo CO_2 als sogenannte Kohlensäure u.a. Bestandteil u.a. von Mineralwässern ist, sowie unter überkritischen Bedingungen (Temperatur über $31\text{ }^\circ\text{C}$, Druck über $76,26\text{ bar}$) für die Extraktion von Naturstoffen dient. Weiter unten in diesem Kapitel wird auf die wenigen Prozesse eingegangen, in denen CO_2 an chemischen Reaktionen teilnimmt.

Eine genaue Betrachtung der technisch eingesetzten Kohlenstoffdioxidmengen ist schwierig, denn die wenigen zur Verfügung stehenden Daten sind schlecht dokumentiert und weisen teilweise große Schwankungen auf. Geht man von 110 Mio. Tonnen aus, die entsprechend den Angaben in [BMBF 2015] weltweit stofflich genutzt werden, so resultiert bei weltweiten CO_2 -Emission im Bereich von $37,2\text{ Gigatonnen}$ [Crippa 2019] ein Anteil von unter $0,5\%$. Ergänzend ist anzumerken, dass die deutschen Kohlenstoffdioxidemissionen mit 798 Mio. Tonnen an den weltweiten Emissionen lediglich einen Anteil von ca. 2% haben. Somit führen regional auf Deutschland beschränkte Maßnahmen nicht zur Lösung des weltweiten Klimaschutzproblems.

Als möglicher Reaktionspartner von Kohlenstoffdioxid entstand im Rahmen der Energiewende ein großes Interesse an **Wasserstoff** (H_2). Wasserstoff, das kleinste der chemischen Elemente, kommt auf der Erde als Bestandteil des Wassers (H_2O) zwar in riesigen Mengen vor, aber im freien Zustand existieren nur sehr geringe Mengen. Aufgrund der geringen Größe der Wasserstoffatome diffundiert der Stoff leicht und kann Werkstoffe durch Versprödung negativ beeinflussen. Ferner ist Wasserstoff nicht giftig; unterhält allerdings nicht die Atmung. Zu den wichtigsten Eigenschaften gehört, dass der Stoff leicht brennbar ist und mit Luft über weite Konzentrationsbereiche explosive Gemische bildet. Somit erfordert der Umgang mit Wasserstoff erhöhte Sicherheitsmaßnahmen.

Kaum beachtet wurde bisher die Verwendung von großen Wasserstoffmengen in Raffinerien und der Chemieindustrie zur Veredelung von Erdölprodukten und für chemische Prozesse. Hergestellt wird Wasserstoff dort überwiegend durch die sogenannte Dampfreformierung aus Methan, bei der neben Wasserstoff zusätzlich Kohlenstoffdioxid entsteht. Es ist davon auszugehen, dass heute weltweit etwa 600 Mrd. m^3 und in Deutschland ca. $5,2\text{ Mrd. m}^3$ Wasserstoff hergestellt werden.

Die Wasserstoffbereitstellung durch Elektrolyse von Wasser mit elektrischer Energie, bei der neben Wasserstoff zusätzlich Sauerstoff (O_2) entsteht, spielte in der Vergangenheit eine untergeordnete Rolle. Dieser Herstellungsweg für Wasserstoff gewinnt durch die Bereitstellung elektrischer Energie auf Basis erneuerbarer Energien immer mehr an Bedeutung, denn es gelingt eine Überführung von elektrischer Energie in chemisch gespeicherte Energie.

In der älteren Literatur wird oft erwähnt, dass die alkalische Elektrolyse als technischer Stand etabliert ist und die Einführung der "Proton Exchange Membrane (PEM)"-Elektrolyse beginnen wird. Seit einigen Jahren werden Pilotanlagen für Power-to-X-Prozesse (Beschreibung im Text weiter unten) bereits mit PEM-Elektrolyseuren ausgerüstet. Zu beachten ist der Energieverlust bei der Elektrolyse von Wasser; für den Wirkungsgrad der Elektrolyseure wird ein Bereich zwischen 62 und 82% angegeben. Andere Technologien zur Wasserstoffbereitstellung wie die Methanpyrolyse wurden nur eingeschränkt im technischen Maßstab genutzt oder befinden sich wie die Hochtemperaturelektrolyse noch in der Entwicklung.

Die bereits existierende Nutzung von Wasserstoff in verschiedenen Industriezweigen und die großen Wasserstoffproduktionsmengen erforderte die Etablierung einer entsprechenden Verteilungslogistik, die in Deutschland u.a. durch zwei kleine Pipelinenetze in der Rhein-Ruhr-Region (ca. 240 km) und im Gebiet Leuna/Bitterfeld ($> 100\text{ km}$) gewährleistet wird.

Die zukünftig zu erwartende verstärkte Nutzung von Wasserstoff, u.a. in den Bereichen Mobilität oder Stahlerzeugung, führte zu Vorschlägen für einen bundesweiten Ausbau von Wasserstoffnetzen. Ein solcher

Ausbau sollte kritisch hinterfragt werden, denn für die Bereitstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse werden lediglich Wasser und elektrische Energie aus existierenden Netzen benötigt. Andererseits kommt es aufgrund der trockenen Sommer in Deutschland zu einer Absenkung des Grundwasserspiegels, der durch eine elektrolytische Wasserstoffherzeugung verstärkt werden könnte.

Neben dem Zielprodukt Wasserstoff wird bei der Elektrolyse zusätzlich **Sauerstoff** (O_2) als Nebenprodukt gebildet. Dieses chemische Element ist mit ca. 21 Vol.-% in der Atmosphäre der Erde enthalten und von fundamentaler Bedeutung für Atmung von fast allen Lebewesen. Große Mengen Sauerstoff sind im Wasser und in mineralischen Stoffen u.a. als Oxide oder Silikate gespeichert. Als wichtige Industriechemikalie wird Sauerstoff beispielsweise für Umwandlung von Roheisen in Stahl oder in der Schweißtechnik eingesetzt. Großtechnisch erfolgt die Sauerstoffbereitstellung durch Verflüssigung und anschließenden Fraktionierung der Luft; produziert wurden in Deutschland im Jahr 2017 etwa 6,7 Mrd. m^3 .

Der bei der Elektrolyse von Wasser als Nebenprodukt anfallende Sauerstoff wurde bei den bisher errichteten Power-to-X-Anlagen nicht beachtet bzw. ohne Nutzung an die Atmosphäre abgegeben. Hier sollte über eine Verwendung nachgedacht werden, denn es sind auch Anwendungen interessant, für die gezielt erzeugter Sauerstoff bisher zu teuer gewesen ist. In Betracht kommt hier beispielsweise die Belüftung bei der biologischen Reinigungsstufe von Kläranlagen.

Abschließend wurde im Rahmen der Grundlagen auf den deutschen **Energiebedarf in Deutschland** eingegangen, der für eine Einschätzung der Klimaschutzbeiträge durch die in dieser Arbeit betrachteten Prozesse von Bedeutung ist. Erfasst wurde aus der Literatur der Primärenergiebedarf, der alle verwendeten Energieträger unabhängig von der späteren Nutzung umfasst. Der deutsche Primärenergiebedarf betrug im Jahr 2019 insgesamt 12.832 PJ. Davon entfielen auf Mineralöl 35,3 %, Erdgas 24,9 %, Steinkohle 8,8 %, Braunkohle 9,1 % Kernenergie 6,4 %, Erneuerbare Energien 14,8 %¹ und auf sonstige Energieträger 0,8 %.

Interessant ist, wie der Primärenergieverbrauch auf die einzelnen Sektoren verteilt wird (Daten für 2018): Energiebedarf im Bergbau und Verarbeitungsgewerbe 2.106 PJ, im Verkehrssektor 2.743 PJ, in privaten Haushalten 2.320 PJ und bei Gewerbe/Dienstleistungen 1.299 PJ. Zusätzlich werden für Leitungs- und Umwandlungsverluste 3.275 PJ benötigt. Demgegenüber ist der nichtenergetische Verbrauch, beispielsweise die Einbindung von Primärenergieträgern wie Erdöl in Kunststoffe, gering. Mit lediglich 807 PJ lag der Anteil des deutschen, nichtenergetischen Primärenergiebedarfs im Jahr 2018 bei 6,1 %.

Folglich kann eine Einbindung von Kohlenstoffdioxid in Produkte wie Kunststoffe nicht die Lösung des Klima-/CO₂-Problems werden, sondern nur Beiträge liefern.

Eine erste Bestätigung dieser Aussage ergibt sich, wenn man **etablierte Produktionsprozesse** der Chemieindustrie betrachtet, die Kohlenstoffdioxid verwenden. Unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid wurden in der Vergangenheit im technischen Maßstab Harnstoff, cyclische Carbonate und Salicylsäure produziert. Allgemein werden chemische Reaktionen mit dem chemisch stabilen und somit reaktionsträgen Kohlenstoffdioxid möglich, wenn reaktionsfähige Partner, Katalysatoren, hohe Betriebsdrücke oder hohe Betriebstemperaturen bzw. eine Kombination dieser Maßnahmen genutzt werden.

Harnstoff (CH_4N_2O) wird überwiegend für Dünger in der Landwirtschaft verwendet und in großen Mengen hergestellt. Entsprechend Literaturangaben betrug die weltweite Produktionsmenge von Harnstoff im Jahr 2010 146 Mio. Tonnen, so dass 107 Mio. Tonnen CO₂ hätten verwendet werden können. Diese Menge

¹ Die oft erwähnten Anteile der erneuerbaren Energien im Bereich um 50 % beziehen sich nur auf elektrische Energie, nicht auf den Primärenergieverbrauch.

hätte an den in dem selben Jahr weltweit emittierten CO₂-Menge (33 Gigatonnen) einen Anteil von lediglich 0,3 %.

Aus der Substanzklasse der **cyclischen Carbonate** sind Ethylencarbonat und Propylencarbonat von industrieller Bedeutung. Diese Substanzen liegen über einen sehr breiten Temperaturbereich als Flüssigkeiten vor und werden u.a. als Lösungsmittel in Lithiumionen-Akkumulatoren verwendet. Von drei möglichen Herstellungswegen überwiegt heute die Synthese auf Basis einer katalysierten Reaktion von Ethylenoxid bzw. Propylenoxid mit Kohlenstoffdioxid. Die Angaben zu den Produktionsmengen in der Literatur weisen große Schwankungen auf. Geht man für eine Abschätzung von 400.000 Tonnen weltweit produzierten Ethylencarbonat aus, so könnten 0,005 % der im gleichen Jahr emittierten CO₂-Mengen vermieden werden.

Salicylsäure stellt eine aromatische Verbindung aus der Gruppe der Carbonsäuren dar. Eingesetzt wird dieser Stoff für die Synthese von medizinischen Wirkstoffen, Farbstoffen und Pflanzenschutzmitteln. Die Herstellung erfolgt immer noch nach der seit über 100 Jahren bekannten Schmitt-Kolbe-Synthese als Hochdruckreaktion von Natriumphenolat und Kohlenstoffdioxid. Geht man von 0,07 Mio. Tonnen als weltweite Produktionsmenge im Jahr 2010 aus, so könnten 0,0007 % der weltweit emittierten CO₂-Mengen in der Synthese von Salicylsäure eingesetzt werden.

Die ersten Betrachtungen für mögliche Nutzungswege von Kohlenstoffdioxid in dieser Arbeit bildeten organische Stoffe, die aus Wasserstoff, Sauerstoff und einem Kohlenstoffatom aufgebaut sind. Zu diesen im technischen Maßstab genutzten Verbindungen gehören Methan (CH₄), Methanol (CH₃OH), Formaldehyd (CH₂O) und Ameisensäure (CHOOH).

Methan ist die Hauptkomponente von Erdgas und wird in sehr großen Mengen zur Bereitstellung elektrischer Energie, für Heizzwecke und als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie eingesetzt. Eine Bereitstellung von Methan gelingt ferner durch eine chemische Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff, die als Sabatier-Prozess bezeichnet wird. Dieser exotherme und meist durch Nickel katalysierte Prozess ist seit über 100 Jahren bekannt. In der Vergangenheit war dieser Reaktionsweg jedoch nicht Stand der Technik; erste Pilotanlagen werden in Deutschland seit 2011 im Zusammenhang mit der Energiewende betrieben (siehe im Text weiter unten).

Neben der katalytischen Methanisierung von Kohlenstoffdioxid ist ein biologischer Prozess möglich. In Biogasanlagen wird durch Mikroorganismen aus organischen Substraten Biogas mit den Hauptbestandteilen Methan und Kohlenstoffdioxid gebildet. Intermediär entstehender Wasserstoff wird durch spezielle Mikroorganismen zur Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in Methan genutzt. Durch Zuführung von Wasserstoff aus einer Elektrolyse können die entsprechenden Abbauprozesse verstärkt genutzt werden.

Die Grundlagen für die katalytische und biologische Methanisierung von Kohlenstoffdioxid sind als bekannt und im technischen Maßstab anwendbar anzusehen; Entwicklungsbedarf besteht hinsichtlich der Prozessoptimierungen, so dass letztlich die Kosten weiter sinken.

Als weitere Kohlenstoffverbindung mit lediglich einem Kohlenstoffatom ist **Methanol** von Interesse. Dieser Stoff, der einfachste Alkohol, ist eine wichtige Basisverbindung in der chemischen Industrie, von dem weltweit über 70 Mio. Tonnen im Jahr produziert werden. Technisch etabliert hat sich ein zweistufiger Herstellungsweg, bei dem überwiegend aus Erdgas durch Dampfreformierung ein Synthesegas (Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid) erzeugt und anschließend katalytisch zu Methanol umgesetzt wird.

Eine Herstellung von Methanol aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff ist ebenfalls möglich; eine Anlage im technischen Maßstab existiert bereits auf Island. Die Betriebsbedingungen für die katalysierte Reaktion liegen bei Drücken von 10 bis 30 bar und im Temperaturbereich zwischen 220 und 250 °C. Dagegen ist eine technische Methanolherstellung aus CO₂ mit Hilfe elektrochemischer Prozesse oder auf enzymatischer

Basis derzeit nicht einschätzbar. Eine zunehmende Verwendung von Methanol im Kraftstoffsektor kann einen Beitrag zur Reduktion der CO₂-Emissionen liefern, sowohl in Deutschland als auch weltweit gesehen.

Als Basischemikalie der chemischen Industrie mit einem Kohlenstoffatom dient ferner **Formaldehyd**, der einfachste Vertreter der Aldehyde. Verwendet wird die Hälfte der produzierten Mengen für die Herstellung von Kunststoffen, andere Einsatzgebiete bilden Desinfektions- und Konservierungsmittel sowie weitere Basischemikalien. Die technische Produktion von weltweit über 20 Mio. Tonnen im Jahr beruht auf einer Teiloxidation oder einer Dehydrierung von Methanol.

Im Fall von Formaldehyd ergaben sich für eine Herstellung auf Basis von CO₂ aus der Literatur verfahrenstechnische Ansätze, die bisher im Labormaßstab entwickelt wurden und heute für eine technische Umsetzung anscheinend nicht zur Verfügung stehen. Hinzu kommt, dass Formaldehyd problematische Eigenschaften (gasförmig, karzinogen) aufweist, so dass eine dezentrale Herstellung im Rahmen der Energiewende durch genehmigungsrechtliche Auflagen und eventuell mangelnde Akzeptanz kostenintensiv werden würde.

Ameisensäure, mit einem Kohlenstoffatom die kleinste Carbonsäure, wird von Tieren und Pflanzen für Verteidigungszwecke genutzt. Verwendet wird die ebenfalls im technischen Maßstab hergestellte Verbindung überwiegend im Futtermittelbereich. Weitere Einsatzgebiete umfassen die pH-Werteinstellung von Farbbädern oder als Hilfsmittel in der Textilindustrie. Die weltweiten Produktionsmengen sind mit jährlich ca. 600.000 Tonnen im Vergleich zu Methanol oder Formaldehyd wesentlich geringer. Der entsprechende Herstellungsweg geht überwiegend von einer Reaktion von Methanol mit Kohlenmonoxid aus, die zu Ameisensäuremethylester führt. Durch anschließende Hydrolyse des Esters entstehen Ameisensäure und Methanol.

Die Herstellung von Ameisensäure aus Kohlenstoffdioxid durch Reaktion mit Wasserstoff (Hydrierung) ist zwar bekannt, aber das Reaktionsgleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte. Zur Beeinflussung des Gleichgewichts sind Katalysatoren und Hilfsstoffe notwendig, deren nachfolgende Abtrennung notwendig wird. Zur Vermeidung dieser Nachteile wurden verschiedene Mehrphasenprozesse entwickelt, von denen abzuwarten ist, ob sie sich in der technischen Anwendung durchsetzen werden.

Zusammenfassend ist an dieser Stelle festzustellen, dass Kohlenstoffdioxid für die Herstellung der technisch bedeutsamen Stoffe Methan, Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure genutzt werden kann. Die außerdem untersuchten Beiträge zum Klimaschutz durch Herstellung von Methanol und Formaldehyd auf der Basis von Kohlenstoffdioxid erwiesen sich als sehr klein. Aus den Berechnungen, die aufgrund der Datenqualität eher als Abschätzungen aufzufassen sind, könnte eine Produktion des für die chemische Industrie wichtigen Grundstoffs Methanol lediglich 0,1 bis 0,2 % der deutschen CO₂-Emissionen aufnehmen. Für Formaldehyd ergab sich mit 0,1 % ein Anteil in der gleichen Größenordnung.

Die geringen Klimaschutzbeiträge, die durch etablierte Produktionsprozesse von Harnstoff, cyclischen Carbonaten und Salicylsäure sowie durch eine mögliche Herstellung von Methanol und Formaldehyd erreicht werden können, passen zu der oben im Text kurz beschriebenen Aufteilung des Primärenergieverbrauchs. Der Anteil des nichtenergetischen Primärenergieverbrauchs – wo die genannten Produkte einzuordnen sind – betrug am gesamten Primärenergiebedarf im Jahr 2018 nur 6,1 %.

Neben den Möglichkeiten zur Herstellung von C₁-Verbindungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neuere Nutzungswege von CO₂ als sogenannter C₁-Baustein mit Blick auf eine technische Ausrichtung betrachtet.

Eine Möglichkeit bilden hier **Polycarbonate**, die als transparente Kunststoffe leichter und bruchsicherer als Glas sind. Ein Reaktionsweg, der die Verwendung des hochgiftigen Phosgens vermeidet, geht von cyclischen Carbonaten (siehe im Text oben) aus, die nach Zwischenreaktionen in Diphenylcarbonat überführt werden; durch nachfolgende Umsetzung mit Bisphenol A werden die gewünschten Polycarbonate gebildet.

Die weltweite Herstellungsmenge von Polycarbonaten ist 3 Mio. Tonnen im Vergleich mit anderen Kunststoffen gering, denn 2007 wurden weltweit 257 Mio. Tonnen Kunststoffe produziert. Geht man von 11 % als Kohlenstoffdioxidanteil in den Polycarbonaten aus, so hätte man im Bezugsjahr 2006 lediglich 0,001 % der CO₂-Emissionen vermeiden können.

Außerdem wurde in dem größeren Forschungsprojekt "Dream Reactions" mit verschiedenen Folgeprojekten u.a. ein neuer Katalysator entwickelt, um spezielle Polyether-Polycarbonat-**Polyole** zu synthetisieren. Im Rahmen eines Folgeprojekts zeigte sich, dass CO₂, abgetrennt aus dem Rauchgas eines Kraftwerks, nach Aufbereitung für chemische Synthesen verwendet werden kann. Neben einer Miniplant-Anlage wurde für 15 Mio. EUR eine Demonstrationsanlage errichtet, mit der jährlich ca. 5.000 Tonnen der neuartigen Polyole produziert werden können. Diese Polyole werden bereits für die Produktion von Matratzen verwendet.

Zukünftig sind für die Verwendung von CO₂ weitere nutzbare Reaktionen und mit technischen Anwendungen zu erwarten, denn die Anzahl der möglichen Reaktionen in der Literatur und der Forschungsprojekte ist groß. Und nicht immer gelingt eine großtechnische Nutzung, wie z.B. bei den seit langem bekannten Grignardreaktionen.

In einem weiteren Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurde die **Kultivierung von Algen** als ein weiterer Weg für die Nutzung von CO₂ betrachtet, denn der Biomasseaufbau dieser Wasserpflanzen erfolgt wie bei Landpflanzen durch Photosynthese. Für den Einsatz von Algen sprechen im Vergleich zu gezielt angebauten Landpflanzen wie Raps die höheren (flächenbezogenen) Biomasseerträge, der fehlende Anspruch auf landwirtschaftlich genutzte Flächen und die fehlende, jahreszeitlich bedingten Abhängigkeiten für die Ernte.

Für die Kultivierung von Algen zur Erzeugung von Biomasse wurden mit offenen oder geschlossenen Systemen zwei unterschiedliche Technologien entwickelt, die beide wirtschaftlich genutzt werden. In den preiswerten, offenen Systemen steht die Algensuspension mit der Umwelt in direktem Kontakt, so dass als Nachteile eine variable Qualität der erzeugten Biomasse und eine starke Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen zu erwähnen sind. In geschlossenen Systemen, auch als Photobioreaktoren bezeichnet, kommt die Algensuspension mit der Umwelt nicht in Kontakt. Diese Technologie erfordert allerdings höhere Investitions- und Betriebskosten. Andererseits sind eine höhere Produktivität, eine bessere Biomassequalität sowie die Unabhängigkeit von Umwelteinflüssen und eine mögliche Wasserersparnis entscheidende Vorteile.

Erfasst wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit lediglich die wichtigsten Technologien im Zusammenhang mit der Kultivierung von Algen. Nicht betrachtet wurden sehr spezielle Themen, wie die photokatalytische Wasserstoffproduktion durch Algen unter speziellen Kultivierungsbedingungen oder Möglichkeiten zum Einsatz gentechnisch modifizierter Algenstämme, die teilweise bisher nur in Laboratorien existieren. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu der Kultivierung und Aufbereitung von Mikroalgen in Deutschland werden als international konkurrenzfähig bezeichnet [DECHEMA 2016].

Eine allgemeine Betrachtung der Verfahrenstechnik für die Algenproduktion mit offenen und geschlossenen Systemen zeigte, dass es sich um eine mehrstufige und komplexe Technologie handelt. Insbesondere bei der Bewegung von großen Wassermengen in geschlossenen Systemen ist von einem relativ hohen

elektrischen Energiebedarf auszugehen, der aufgrund der sehr geringen Feststoffkonzentrationen in der Kulturlösung zusätzlich zu der Aufbereitung entsteht.

Für die Nutzung von Algen sind zwei große Bereiche zu unterscheiden. Der erste Bereich umfasst die gezielte Produktion von sehr unterschiedlichen Wertstoffen und ist nicht im Zusammenhang mit der Klimaproblematik entstanden. Dazu gehören u.a. Bestandteile in Lebensmitteln, Produkte für die Kosmetikindustrie oder Futterinhaltsstoffe. Die Breite des möglichen Produktspektrums, das bereits teilweise wirtschaftlich genutzt wird, macht die Kultivierung von Algen für diesen Nutzungsbereich, der eigentlich der Biotechnologie zuzuordnen ist, auch zukünftig interessant.

Die möglichen Beiträge in diesem Bereich zu den Herausforderungen im Zusammenhang mit dem Klimaschutz sind aufgrund der im Vergleich zu den CO₂-Emissionen kleinen Produktionsmengen gegenwärtig vernachlässigbar gering, denn den weltweit emittierten 37,2 Gigatonnen CO₂ steht eine global produzierte Algenmenge von lediglich 20,3 Mio. Tonnen gegenüber.

Der zweite Bereich umfasst die Gewinnung von Bioenergie, beispielsweise in Form von Treibstoffen. Der technisch mögliche Einsatz wurde beispielsweise mit Testflügen bereits demonstriert. Die Produktionskosten für Algentrockenmasse werden in der Literatur mit 5 bis 70 US-\$ angegeben, die Herstellungskosten für Treibstoffe liegen im Vergleich zu konventionellen Biokraftstoffen um den Faktor 6 bis 24 höher. Eine kommerzielle Anlage zur Produktion von Kraftstoffen aus Algen existiert in Deutschland nicht und ist nicht geplant [BT 19/13091].

Aufgrund der energieintensiven und teuren Produktion und Aufbereitung von Algenbiomasse zur Kraftstoffherstellung sind vorerst keine messbaren Beiträge zur Treibhausgasbilanz des Verkehrssektors oder anderer Bereiche zu erwarten. Es sind deutliche Verbesserungen bei der Energieeffizienz und der Wirtschaftlichkeit notwendig. Somit bleibt abzuwarten, ob beispielsweise neue Entwicklungen bei der Kultivierungstechnik von Algen oder eine erweiterte und verbesserte Regelungstechnik hier entscheidende Verbesserungen bringen.

In einem letzten Abschnitt wurden mit Blick auf die Zukunft der Energieversorgung vorhandene **Power-to-X-Anlagen** genauer betrachtet. Berücksichtigt wurden als Auswahl die Anlagen an den **Standorten Mainz, Ibbenbüren, Werlte und Falkenhagen**². Errichtet wurden diese Anlagen eher dezentral an Standorten mit einer vorteilhaften Infrastruktur, zu der u.a. Anschlussmöglichkeiten an Strom- und Gasnetze, Windkraftanlagen in der Nähe oder die Verfügbarkeit von Kohlenstoffdioxid aus anderen Anlagen zählen.

Der Bau und der Betrieb der vier relativ kleinen Anlagen, teilweise öffentlich gefördert, diente weniger der Entwicklung von Herstellungsverfahren für Wasserstoff bzw. Methan, sondern eher dem Sammeln von Erfahrungen bei Genehmigung, Anlagenbau und Betrieb. Zu den angestrebten Betriebserfahrungen der einzelnen Anlagenteile gehören u.a. An- und Abfahrvorgänge sowie Mindestlasten, Teillastverhalten und Langzeiterfahrungen. Einen Sonderfall bildet der Standort Werlte, wo sich die Audi AG mit Blick auf eine Verkaufsförderung für die eigenen Erdgasfahrzeuge engagiert.

Die betrachteten Anlagen unterscheiden sich bei der eingesetzten Elektrollysetechnologie, dem verfahrenstechnische Aufbau sowie der Nutzung des erzeugten Wasserstoffs und der anfallenden Abwärme. Der erzeugte Wasserstoff wird in das Erdgasnetz eingespeist oder zur Methanherzeugung mit Kohlenstoffdioxid aus einer Biogasanlage bzw. einer Bioethanolanlage verwendet. Weitere Verwendungsmöglichkeiten bieten die Einrichtung einer Wasserstofftankstelle und eine Abfüllstation zum Abtransport mit LKW.

² Eine Karte mit deutschen Anlagen findet man im Anhang im Abschnitt 10.6.

Aus der Untersuchung der vier ausgewählten Anlagen ergibt sich, dass Technologien zur Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse und eine nachfolgende Methanherstellung zur Verfügung stehen und einsetzbar sind.

Der wichtigste Pluspunkt der Power-to-X-Technologien ist die Möglichkeit der langfristigen Speicherung von elektrischer Energie, insbesondere aus Windkraft- und Photovoltaikanlagen, die nicht direkt nutzbar ist. Dahinter steht die Anlagenabschaltung aufgrund von Netzüberlastung. Ferner sind mit dem Erdgasnetz umfangreiche Versorgungsstrukturen vorhanden, die Transport und Speicherung großer Energiemengen bedarfsgerecht ermöglichen.

Auf der anderen Seite gibt es für die Power-to-X-Technologien verschiedene Nachteile. Die Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz wird durch Vorgaben des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) beschränkt; ferner kann Wasserstoff die Werkstoffe der Gasleitungen schädigen.

Zu den weiteren Nachteilen gehören die Energieverluste, die durch die elektrolytische Wasserstoffherstellung sowie nachfolgende Prozess- und Umwandlungsstufen entstehen. Der Gesamtwirkungsgrad für eine Rückverstromung des erzeugten Wasserstoffs in einem modernen GuD-Kraftwerk³ liegt entsprechend der Literaturangaben bei 34 bis 44 %. Wird das aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid erzeugte Methan entsprechend rückverstromt, wird für den Gesamtwirkungsgrad in der Literatur ein Bereich zwischen ca. 28 und 38 % angegeben.

Aufgrund dieser hohen Energieverluste stellt eine direkte Nutzung des durch regenerative Energien erzeugten elektrischen Stroms die effizienteste Lösung dar und ist deshalb anzustreben. Allerdings sind diese Verluste von untergeordneter Bedeutung, wenn als einzige Alternative zur Nutzung der elektrischen Energie in Power-to-Gas-Anlagen die Abregelung der entsprechenden Windkraft- und Photovoltaikanlagen möglich ist.

Zusätzliche Probleme können sich für Power-to-X-Anlagen durch absehbare Entwicklungen ergeben, denn durch fortgeführten Netzausbau wird eine Abregelung von Windkraft- und Photovoltaikanlagen seltener vorkommen. Folglich wird immer weniger Überschussstrom für Power-to-X-Anlagen zur Verfügung stehen. Aus Sicht des Autors ist es vor dem Hintergrund der zunehmenden Elektromobilität, Wärmepumpeinsatz und der verstärkten Nutzung elektronischer Informationstechnologien durchaus fraglich, ob zukünftig überhaupt Überschussstrom für den Einsatz in Power-to-X-Anlagen anfällt. Steigende Strompreise und eine zurückgehende Auslastung für die Power-to-X-Anlagen können resultieren, die wirtschaftliche Problemen für den Anlagenbetrieb nach sich ziehen.

Abschließend ist festzustellen, dass sich aus der stabilen chemischen Verbindung Kohlenstoffdioxid mit Hilfe von geeigneten Reaktionspartnern, Katalysatoren oder durch biologische Prozesse verschiedene Wertstoffe herstellen lassen. Die möglichen Beiträge der in dieser Arbeit betrachteten Wertstoffe zum Klimaschutz sind bisher sehr gering, denn durch die Bereitstellung elektrischer Energie und anderer Energieformen werden sehr viel größere Mengen CO₂ in die Atmosphäre abgegeben als in die produzierten und genutzten Wertstoffe eingebunden werden könnte.

Diese Aussage ist allerdings nur für die Gegenwart uneingeschränkt gültig, denn die durchgeführten Abschätzungen für die einzelnen Wertstoffe beruhen auf Informationen und Daten der Vergangenheit und Gegenwart. Die Beiträge zum Klimaschutz könnten zunehmen, wenn die in dieser Arbeit betrachteten und auf CO₂ basierenden Wertstoffe in großen Mengen produziert und in anderen Bereichen eingesetzt würden. Ein Beispiel ist die Verwendung von Methanol bzw. dessen Folgeprodukte als Treibstoffe.

³ GuD-Kraftwerke erreichen elektrische Wirkungsgrade von ca. 60 %.

Ferner ergibt sich aus der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gesichteten Literatur der Eindruck, dass zumindest in der Vergangenheit die Bereitstellung elektrischer Energie das dominierende Themenfeld bei der Energiewende bildete. Die Ursache dafür liegt sicherlich in der Bedeutung der Stromversorgung und den Erfolgen beim Zubau von Wind- und Solarenergie, ergänzt um den beschlossenen Kohleausstieg. Folglich standen Stromspeicherung und Sektorkopplung zwischen dem Stromnetz und der Gasinfrastruktur mit den Power-to-X-Technologien im Mittelpunkt der Energiewende.

Zumindest in der Vergangenheit behinderten diese Entwicklungen den Blick auf die industrielle Produktionsprozesse und die Wärmebereitstellung. Zusätzlich wurde, wie oben im Text erwähnt, die stoffliche Nutzung von Wasserstoff so gut wie nicht beachtet. An Standorten der Chemieindustrie oder Raffinerien werden für verschiedene Prozesse große Mengen Wasserstoff eingesetzt, die durch Dampfreformierung aus Erdgas unter Freisetzung von CO₂ erzeugt werden. Vorhandene Wasserstoffpipelinesysteme dokumentieren den großen Bedarf. Man erkennt das Problem der dezentralen Methanherstellung an Power-to-X-Anlagen aus CO₂: Es ist durchaus möglich, dass zunächst dezentral und mit viel Aufwand aus Wasserstoff und CO₂ hergestelltes Methan am Chemiestandort oder in einer Raffinerie erneut in CO₂ und Wasserstoff umgewandelt wird. Hinzu kommt, dass der bei der Elektrolyse von Wasser gebildete und bisher nicht genutzte Sauerstoff an Chemiestandorten als nutzbarer Rohstoff verwendet werden kann, beispielsweise in der Belebungsstufe der Abwasserreinigungsanlage.

Anhand des Beispiels Wasserstoff wird deutlich, dass im Rahmen der Energiewende der Begriff der Sektorkopplung erweitert werden muss. Neben der Kopplung zwischen dem Stromnetz und der Gasinfrastruktur ist stellenweise die Produktionsindustrie zu berücksichtigen.

Letztlich muss es in allen Wirtschaftssektoren zu einem sinnvollen und sparsamen Umgang mit Ressourcen und damit von Energie kommen. Damit verbunden muss eine maximal mögliche und sinnvolle (effiziente) Vernetzung der Sektoren Energie, Industrie, Mobilität und Gebäude (private Haushalte) unter Berücksichtigung der erforderlichen Infrastruktur sein.

Die entsprechenden Technologien für die Veränderungen in Industrie- und Produktionsbetrieben, dem Verkehrssektor und der Wärmebereitstellung müssen zukünftig unter Berücksichtigung des möglichen technischen Fortschritts beobachtet, untersucht und (wiederholt) bewertet werden. Im Rahmen der Bewertungen reicht eine Fokussierung auf den Klimaschutz und den Energiebedarf nicht aus, sondern es müssen zusätzlich die notwendigen Infrastruktureinrichtungen, der Ressourcenbedarf und die gesamten Investitions- und Betriebskosten berücksichtigt werden.

Für die Entwicklung und die technische Nutzung der entsprechenden Technologien sind zuverlässige regulatorische Rahmenbedingungen unerlässlich, die letztlich von Politik und Gesellschaft geschaffen werden müssen.

Es wird spannend, die technischen, politischen und gesellschaftlichen Entwicklungen zu verfolgen, denn die zur Verfügung stehende Zeit für die umfassende Transformation ist knapp.

9 Literaturverzeichnis

- [AGEB 2018] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V.: "Energieflussbild der Bundesrepublik Deutschland". Berlin/Bergheim. Stand April 2020.
- [AGEB 2020a] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V.: "Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen legt Bericht zum Energieverbrauch 2019 vor". Pressedienst Nr. 02 2020. Berlin/Bergheim. Stand 25.03.2020.
- [AGEB 2020b] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V.: "Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland. Daten für die Jahre von 1990 bis 2018. Stand: März 2020 (endgültige Ergebnisse bis 2018).
- [Aichinger 2017] Aichinger, J.; Stiller, C.; Scheffer, K.; Scheppat, B.; Kopp, M.: "Energiepark Mainz Elektrolyse-Wasserstoff als Energiespeicher und -vektor". Verbund-Forschungsvorhaben, Abschlussbericht zu Förderkennzeichen BMWi 03ESP200A-C. 2017.
- [AirLiquide 2013] AirLiquide Deutschland GmbH: "Sauerstoff. Unser Lebenselixier". Broschüre des Unternehmens. Stand 2013.
- [AirLiquide 2014] Air Liquide Deutschland GmbH: "Wasserstoff. Ein Element mit Zukunft". Broschüre, Stand 2014. Stand 2014.
- [Amslinger 2010] Amslinger, S.: "1,3-Dioxolan-2-on". In: Böckler F. et al.: "RÖMPP [Online]" RD-04-01883 (2010). Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2021.
- [Arndt 2007] Arndt, J.-D. et al.: "Rohstoffwandel in der chemischen Industrie". Chemie Ingenieur Technik 79 (2007) Heft 5. S. 521-528.
- [Asinger 1986] Asinger, F.: "Methanol - Chemie- und Energierohstoff. Die Mobilisation der Kohle". Springer Verlag, Berlin 1986.
- [Assen 2014] Assen, N.v.d. et al.: Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO₂ as feedstock: insights from an industrial case study". Green Chemistry 16 (2014) S. 3272-3280. DOI: 10.1039/c4gc00513a.
- [Ausfelder 2009] Ausfelder, F.; Bazzanella, A.: "CO₂ - und was nun? Technische Optionen für den Umgang mit CO₂". Chemie Ingenieur Technik 81 (2009) Heft 10. S. 1565-1573.
- [Bär 2015] Bär, K.; Mörs, F.; Götz, M.; Graf, F.: "Vergleich der biologischen und katalytischen Methanisierung für den Einsatz bei PtG-Konzepten". gwf - Gas|Erdgas 156 (2015) Heft 7. S. 466-473.
- [Basshuysen 2015] Basshuysen, R.v. (Hrsg.): "Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb". Verlag Springer Vieweg, Wiesbaden 2015.
- [Baumgärtner 1974] Baumgärtner, K.: "Sauerstoff-Bereitstellung für Großverbraucher in Chemie und Stahlindustrie". Chemie Ingenieur Technik 46 (1974) 21 S. 887-893.
- [Bazzanella 2010] Bazzanella, A.; Krämer, D.; Peters, M.: "CO₂ als Rohstoff". Nachrichten aus der Chemie 58 (2010) Heft 12. S. 1226-1230.
- [BDEW 2018] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. (Hrsg.): "25 Praxisbeispiele – Ein Beitrag zum Klimaschutz". Berlin, Januar 2018.
- [Behr 1985] Behr, A.: "Verwendung von Kohlendioxid bei technisch-organischen Synthesen". Chemie Ingenieur Technik 57 (1985) Heft 11 S. 893-903.

- [Behr 2018] Behr, A.; Kuhlmann, R.: "Chemische Umsetzung von Kohlendioxid".
Chemie Ingenieur Technik 90 (2018) Heft 5. S. 593-601.
- [Berger 2019] Berger, W.: "Wasserelektrolyse - Status quo und Entwicklungspotenzial".
Energiewirtschaftliche Tagesfragen 69 (2019) Heft 12. S. 36-38.
- [Bertau 2013] Bertau, M. et al.: "Industrielle Anorganische Chemie".
4. Auflage. Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2013.
- [Bertau 2015] Bertau, M.; Räuchle, K.; Offermanns, H.: "Methanol - die Basischemikalie".
Chemie in unserer Zeit 49 (2015) S. 312-329.
- [Bertau 2016] Bertau, M. et al.: "Methanol — der Schlüssel zur Energie- und Rohstoffwende".
In: Kausch, P.; Matschullat, J; Bertau, M.; Mischo, H.: "Rohstoffwirtschaft und gesellschaftliche Entwicklung". Springer Verlag, Berlin 2016.
- [BG Bahnen 2009] BG Bahnen: "Wasserstoffsicherheit in Werkstätten". Berufsgenossenschaftliche
Informationen für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit. BGI 5108.
- [BINE 2018] BINE Informationsdienst: "Energiepark Mainz". Projektinfo 05/2018.
BINE Informationsdienst, Bonn.
- [Binnewies 2016] Binnewies, M. et al.: "Allgemeine und Anorganische Chemie". 3. Auflage.
Springer Verlag, Berlin 2016.
- [Bley 2009] Bley, T. (Hrsg.): "Biotechnologische Energieumwandlung".
Springer-Verlag, Berlin 2009.
- [BMBF 2015] BMBF (Hrsg.) "Vom Abfall zum Rohstoff". Broschüre des Bundesministeriums für
Bildung und Forschung (BMBF). Stand November 2015.
- [Boenigk 2014] Boenigk, J.; Wodniok, S.: "Biodiversität und Erdgeschichte".
Springer-Verlag, Berlin 2014.
- [Boer 2015] Boer, K.d.; Bahri, P.A: "Economic and Energy Analysis of Large-Scale Microalgae
Production for Biofuels". In: Moheimani, N.R. et al.: "Biomass and Biofuels from Microalgae,
Advances in Engineering and Biology ". Springer International Publishing, Switzerland 2015.
- [Bohn 2017] Bohn, U.; Gaul, A.; Lindner, F.; Loschen, R.; Thape, J.: "Systemlösung "Power
to Gas Ibbenbüren" Erste Betriebserfahrungen".
Energiewirtschaftliche Tagesfragen 67 (2017) Heft 3. S. 40-43.
- [Bohn 2018] Bohn, U.; Lindner, F.: "Effizient Strom speichern – Power to Gas mit doppelter
Abwärmenutzung". VGB PowerTech 98 (2018) Heft 9. S. 49-51.
- [Brauer 2018] Brauer, H.; Simm, M.; Wanzenberg, E.; Henel, M.: "Transport von gasförmigem
Wasserstoff via Pipelines? Aber sicher!". 3R Fachzeitschrift für sichere und effiziente
Rohrsysteme (Zeitschrift vom Vulkan Verlag) (2018) Heft 10-11. S. 63-66.
- [Breitmaier 2012] Breitmaier, E.; Jung, G.: "Organische Chemie".
7. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2012.
- [Bringezu 2020] Bringezu, S.; Kaiser, S.; Turnau, S.: "Zukünftige Nutzung von CO₂ als Rohstoffbasis in
der deutschen Chemie- und Kunststoffindustrie". Bundesministerium für Bildung und Forschung,
Förderkennzeichen: 033RC001C.
- [Brüggemann 2009] Brüggemann, O.: "Polyvinylchloride". In: Böckler, F. et al.: "RÖMPP [Online]".
RD-16-03650 (2009). Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2021.

- [BT 19/13091] Deutscher Bundestag. Antwort der Bundesregierung auf eine kleine Anfrage: "Schritt in die Nach-Erdöl-Ära innovativ gestalten, Rohstoffe für E-Mobilität sparen und gleichzeitig günstige und CO₂-arme Kraftstoffe zur Verfügung stellen, Mikro- und Makroalgen als Kraftstoffrohstoff nutzen". Drucksache 19/13091. 19. Wahlperiode. 10.09.2019.
- [Buck 2013] Buck, A.: "Rohstoff Mikroalge". Diplomica Verlag GmbH, Hamburg 2013.
- [Büchel 1999] Büchel, K.H. et al.: "Industrielle Anorganische Chemie". 3. Auflage. Verlag Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- [BunsenG 2010] Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Hrsg.): "Feuerlöscher oder Klimakiller? Kohlendioxid CO₂ – Facetten eines Moleküls". Von der Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie geförderte Studie. Frankfurt (Main), Dezember 2010.
- [Caseri 2009] Caseri, W.: "Polycarbonate". In: Böckler, F. et al.: "RÖMPP [Online]". RD-16-03130 (2009). Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2020.
- [CRC Handbook] Lide, D.R. (Hrsg.): "Handbook of Chemistry and Physics". 80. Auflage. CRC Press, Boca Raton 1999.
- [Cressey 2015] Cressey, D.: "Firms that suck carbon from air go commercial". Nature 526 (2015) S. 306-307.
- [Crette 2001] Crette, S.A.; DeSimone, J.M.: "Neueste Anwendungen von komprimiertem Kohlendioxid". Nachrichten aus der Chemie 49 (2001) Heft 4. S. 462-466.
- [Crippa 2019] Crippa, M. et al.: "Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries - 2019 Report". EUR 29849 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg 2019. doi:10.2760/687800. JRC117610.
- [Dabral 2019] Dabral, S.; Schaub, T.: "The Use of Carbon Dioxide (CO₂) as a Building Block in Organic Synthesis from an Industrial Perspective". Adv. Synth. Catal. 361 (2019) S. 223 – 246.
- [DECHEMA 2016] DECHEMA: "Mikroalgen-Biotechnologie". Studie der DECHEMA-Fachgruppe "Algenbiotechnologie". Frankfurt, Februar 2016.
- [DECHEMA 2017] DECHEMA: "Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂". Frankfurt, Juni 2017.
- [Dieterich 1990] Dieterich, D.: "Polyurethane - nach 50 Jahren immer noch jung". Chemie in unserer Zeit 24 (1990) Heft 3. S. 135-142.
- [Dillschneider 2014] Dillschneider, R.: "Die Effizienz der Kultivierung von Mikroalgen zur Biodieselgewinnung – Prozessentwicklung auf der Grundlage von Energiebilanzierung, Simulation und Integration modellprädiktiver Regelungskonzepte". Dissertation. Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe 2014.
- [DVGW 2019] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. - DVGW (Hrsg.): "Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimisation". Bericht zu EU-Projekt "STORE & GO". Stand November 2019.
- [DVGW G262] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. - DVGW: "Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung". Technische Regel. Arbeitsblatt G 262. Stand September 2011.
- [Eder 1996] Eder, B.; Schulz, H.: "Biogas Praxis". 3. Auflage. Ökobuch Verlag, Staufen bei Freiburg 2006.
- [Energiepark 2018] Energiepark Mainz: "Hier weht Innovationsgeist". Broschüre zum Standort. Stand August 2018.
- [Engel 2020] Engel, K.M.: "Wege zum Wasserstoff". Spektrum der Wissenschaft (2020) Heft 1. S. 57-63.

- [Engelmeier 2016] Engelmeier, L.; Kretzschmar, M.; Pollak, S.; Weidner, E.: "Schneiden und Bohren mit flüssigem Kohlendioxid". *Chemie Ingenieur Technik* 88 (2016) Heft 5. S. 672-676.
- [Engels 2013] Engels, H.-W. et al.: "Polyurethane: vielseitige Materialien und nachhaltige Problemlöser für aktuelle Anforderungen". *Angewandte Chemie* 125 (2013) S. 9596 – 9616.
- [Euwid 2020 21] Europäischer Wirtschaftsdienst (Euwid): "Power-to-Methanol: Miniplantanlage zur Methanolsynthese aus Erneuerbaren". *Euwid NE* (2020) Nr. 21. S. 21.
- [EWE AG] EWE AG: Homepage des Unternehmens, Oldenburg.
<https://www.ewe.com/de>. Zugriff 20.12.2019.
- [Fleige 2015] Fleige, M.: "Direkte Methanisierung von CO₂ aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke". Springer Fachmedien, Wiesbaden 2015.
- [Fleischer 2013] Fleischer, M.: "Polyfunktionelle, cyclische Carbonate und isocyanatfreie Polyurethane auf Basis nachwachsender Rohstoffe und CO₂". Dissertation Universität Freiburg (Breisgau), 2013.
- [FNR 2013] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): "Biogas". Broschüre der FNR. 9. Auflage, Stand 2013.
- [Franz 2014] Franz, A.W. et al.: "Formaldehyde". In: Ullmann's Enzyklopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2014.
- [Fromm 1979] Fromm, D.; Lützow, D.: "Moderne Verfahren der Großchemie: Harnstoff". *Chemie in unserer Zeit* 13 (1979) Heft 3. S. 78-80.
- [GEA Group 2015] GEA Group: "Separation Technology for Algae Production". Firmenschrift, Stand 2015.
- [Geier 2013] Geier, S.; Buchholz, R.: "Mikroalgen: Produktionsorganismen der Zukunft?". *Biospektrum* 19 (2013) Heft 3. S. 328-331.
- [Geres 2019] Geres, R. et al.: "Roadmap Chemie 2050. Auf dem Weg zu einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie in Deutschland". Studie der DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V. und der FutureCamp Climate GmbH für den VCI. Sptember 2019.
- [Ghaib 2016] Ghaib, K.; Nitz, K.; Ben-Fares, F.-Z.: "Katalytische Methanisierung von Kohlenstoffdioxid". *Chemie Ingenieur Technik* 88 (2016) Heft 10. S.1435–1443.
- [Gniffke 2019] Persönliche Mitteilung als E-Mail von P. Gniffke (Umweltbundesamt) vom 16. Sept. 2020.
- [Goeppert 2012] Goeppert, A.; Czaun, M.; Prakash, G.K.S.; Olah, G.A.: "Air as the renewable carbon source of the future: An overview of CO₂ capture from the atmosphere". *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7. S. 7833–7853. doi:10.1039/C2EE21586A.
- [Görner 2015a] Görner, K. et al.: "CCS-Prozesskette". In: Fishedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M.: "CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung". Springer-Verlag, Berlin 2015.
- [Görner 2015b] Görner, K.: "Options for flexible residual load generation". *VGB PowerTech* 95 (2015) Heft 5. S. 31-38.
- [Götz 2013] Götz, M.; Bajohr, S.; Graf, F.; Reimer, R.; Kolb, T.: "Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese". *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013) Heft 7. S. 1146-1151.
- [Graf 2013] Graf, F.; Bajohr, S. (Hrsg.): "Biogas. Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung". 2. Auflage. Deutscher Industrieverlag GmbH, München, 2013.
- [Graf 2014a] Graf, F. et al.: "Erdgas". *Brennstoff Wärme Kraft* 66 (2014) Heft 4. S. 143-155.
- [Graf 2014b] Graf, F.; Krajete, A.; Schmack, U.: "Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei Power-to-Gas-Konzepten ". Forschungsbericht. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), Förderkennzeichen G 3/01/13. Stand Oktober 2014.

- [Greenwood 1988] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.: "Chemie der Elemente". Verlag VCH, Weinheim 1988.
- [Griehl 2011] Griehl, C.; Bieler, S.: "Algen: Rohstoffe für Gesundheit, Schönheit und Energie". Nachrichten aus der Chemie 59 (2011) Heft 10. S. 942-947.
- [Griehl 2012] Griehl, C.; Bieler, S.; Posten, C.: "Konzentrierte grüne Energie". In: Bürke, T.; Wengenmayr, R. (Hrsg.): "Erneuerbare Energie Konzepte für die Energiewende" 3. Auflage. Wiley-VCH, Berlin 2012.
- [Gürtler 2017] Gürtler, C.: "Dream Production". In: Bazzanella, A.; Krämer, D. (Hrsg.): "Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂". S. 44-49. Vom BMBF geförderte Studie der DECHEMA-Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt. Juni 2017.
- [Gürtler 2018] Gürtler, C.: "Sustainable carbon sources for the chemical industry – New products based on CO₂ as a building block for polyurethane plastics". Chemie Ingenieur Technik 90 (2018) Heft 9. S. 1141.
- [Hausmann 1976] Hausmann, E.: "Technischer Stand der Wasser-Elektrolyse". Chemie Ingenieur Technik 48 (1976) Heft 2. S. 100-103.
- [Hempel 2013] Hempel, N.: "Biodieselproduktion aus Mikroalgen". Dissertation Fakultät III - Prozesswissenschaften. Technische Universität Berlin, 2013.
- [Hietala 2016] Hietala, J. et al.: "Formic Acid". In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2014.
- [Hobson 2018] Hobson, C.; Márquez, C.: "Renewable Methanol Report". Report der ATA Markets Intelligence, Madrid (Spanien). Auftraggeber: Methanol Institute (www.methanol.org). Stand 2018.
- [Hochgesand 1968] Hochgesand, G.: "Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO₂-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen". Chemie Ingenieur Technik 40 (1968) Heft 9/10. S. 432-440.
- [Hofbauer 2016] Hofbauer, H. et al.: "Gasnutzungstechnik". In: Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (Hrsg.): "Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren". Abschnitt 13.4. S. 1125–1169. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin 2016.
- [Hohmann 2020] Hohmann, M.: "Kunststoffproduktion weltweit und in Europa bis 2019". Stand Dezember 2020. Veröffentlichung als Bild online. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>.
- [Holleman-W. 1985] Hollemann, A.F.; Wiberg, N.; Wiberg, E.: "Lehrbuch der Anorganischen Chemie". 91.-100. Auflage. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1985.
- [House 2011] House, K. Z. et al.: "Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air". Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS) 108 (2011) 51. S. 20428–20433. Dezember 20. doi: 10.1073/pnas.1012253108.
- [Hoyer 2018] Hoyer, J.; Cotta, F.; Diete, A.; Großmann, J.: "Bioenergie aus Mikroalgen - Vision oder Wirklichkeit". Chemie Ingenieur Technik 90 (2018) Heft 1-2. S. 56-67.
- [Hübner 2003] Hübner, K.: "Polycarbonate". Chemie in unserer Zeit 37 (2003) Heft 5. S. 366-368.
- [Hübner 2012] Hübner, K.: "75 Jahre Polyurethane – Sie sind wohl doch nicht der richtige Mann". Chemie in unserer Zeit 46 (2012) Heft 2. S. 120-122.
- [IFA 2020] International Fertilizer Association (IFA): "Public Summary Short-Term Fertilizer Outlook". Stand Dezember 2020.
- [Jahn 2011] Jahn, U.; Westermann, B.: "Ameisensäure". In: Böckler, F. et al.: "RÖMPP [Online]". RD-01-01901 (2011). Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2020.

- [Kaltenmaier 1988] Kaltenmaier, K.: "Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO₂-reichen Gasen bei höheren Drücken". Dissertation, Universität Karlsruhe 1988.
- [Kaltschmitt 2016] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (Hrsg.): "Energie aus Biomasse". 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin 2016.
- [Kaske 1976] Kaske, G.: "Petrochemischer Wasserstoff - Herstellung, Transport und Verwendung". Chemie Ingenieur Technik 48 (1976) Heft 2. S. 95-99.
- [Keim 1986] Keim, W.; Behr, A.; Schmitt, G.: "Grundlagen der industriellen Chemie". 1. Auflage. Otto Salle Verlag, Frankfurt/Main 1986.
- [Koob 2018a] Kopp, M.; Coleman, D.; Derscheid, G.; Werner, M.; Scheppat, B.: "Energipark Mainz Elektrolyse - Wasserstoff als Energiespeicher und -vektor". Abschlussbericht zu Förderkennzeichen BMWi 03ESP200D. 2018.
- [Koob 2018b] Kopp, M.: "Strommarktseitige Optimierung des Betriebs einer PEM – Elektrolyseanlage". Dissertation, Universität Kassel 2018. University press GmbH, Kassel 2018.
- [Kopljär 2015] Kopljär, D.; Inan, A.; Vindayer, P.; Scholz, R.; Frangos, N.; Wagner, N.; Klemm, E.: "Entwicklung und Einsatz von Gasdiffusionselektroden zur elektrochemischen Reduktion von CO₂". Chemie Ingenieur Technik 87 (2015) Heft 6. S. 855-859.
- [Krieg 2012] Krieg, D.: "Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff". Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt. Band 144. Forschungszentrum Jülich 2012.
- [Krieg & F.] Krieg & Fischer Ingenieure GmbH: "Biogasanlage Werlte". Flyer der Firma zu der Anlage. <https://www.kriegfischer.de>. Zugriff 20.01.2020.
- [Krinninger 2001] Krinninger, K.-D.: "Kohlendioxid - Kohlensäure - CO₂". 2. Auflage. Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech 2001.
- [Krtschil 2011] Krtschil, U.; Stark, A.; Hübschmann, S.: "Neue Prozess-Fenster für die Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese". Abschlussbericht zum DBU Forschungsprojekt. AZ 25715. Mainz 2011.
- [Kuckshinrichs 2010] Kuckshinrichs, W. et al.: "Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂". Studie im Auftrag des BMWi. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt. Band 60. Forschungszentrum Jülich 2010.
- [Kuhnert 2000] Kuhnert, N.: "Hundert Jahre Aspirin® Die Geschichte des wohl erfolgreichsten Medikaments des letzten Jahrhunderts". Pharmazie in unserer Zeit 29 (2000) Heft 1. S. 32-39.
- [Kurt 2014] Kurt, O.; Götze, T.; Schönrock, J.A.: "Das e-gas-Projekt am Biogasanlagenstandort in Werlte". gwf-Gas (2014) Heft Mai. S. 304-309.
- [Kurzweil 2016] Kurzweil, P.: "Brennstoffzellentechnik". 3. Auflage. Verlag Springer Fachmedien, Wiesbaden 2016.
- [Langanke 2014] Langanke, J. et al.: "Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production". Green Chemistry 16 (2014) S. 1865–1870. DOI: 10.1039/c3gc41788c.
- [Latscha 2016] Latscha, H.P.; Kazmaier, U.; Klein, H.A.: "Organische Chemie. Chemie-Basiswissen II". 7. Auflage. Springer Verlag Heidelberg, 2016.
- [Leitner 2003] Leitner, W.: "Chemische Synthese in überkritischem Kohlendioxid". Chemie in unserer Zeit 37 (2003) Heft 1. S. 32-38.
- [Lenz 2019] Lenz, V. et al.: "Erneuerbare Energien". BWK 71 (2019) Heft 6. S. 60-88.
- [Linde 2010] Linde AG: "Der sauberste Energieträger, den es je gab. Hydrogen Solutions von Linde Gas". Broschüre, Stand 2005.

- [Loges 2008] Loges, B. et al.: "Kontrollierte Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure-Amin-Addukten bei Raumtemperatur und direkte Nutzung in H₂/O₂-Brennstoffzellen. *Angewandte Chemie* 120 (2008) S. 4026–4029.
- [Machhammer 2015] Machhammer, O.; Bode, A.; Hormuth, W.: "Ökonomisch/ökologische Betrachtung zur Herstellung von Wasserstoff in Großanlagen". *Chemie Ingenieur Technik* 87 (2015) Heft 4. S. 409-418.
- [Marlin 2018] Marlin, D.S., Sarron, E.; Sigurbjörnsson; O.: "Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol". DOI:10.3389/fchem.2018.00446. *Synthesis. Frontiers in Chemistry* 6 (2018) Artikel 446.
- [Meessen 2014] Meessen, J.: "Urea synthesis". *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014) Heft 12. S. 2180-2189.
- [Moheimani 2015] Moheimani, N.R.; Mchenry, M.; De Boer, K.; Bahri, P.A.: "Biomass and biofuels from microalgae. *Advances in engineering and biology*". (Biofuel and biorefinery technologies, volume 2). Springer International Publishing, Heidelberg 2015.
- [Moormann 2018] Moormann, M.: "Audi wirbt in Werlte für alternative Autoantriebe". *Neue Osnabrücker Zeitung*. 13.01.2018.
- [Moormann 2019] Moormann, M.: "Audi erweitert die Werlter E-Gas-Anlage". *Neue Osnabrücker Zeitung*. 30.08.2019.
- [Morrison 1986] Morrison, R.T.; Boyd, R.N.: "Lehrbuch der organischen Chemie". Verlag Chemie, Weinheim 1986.
- [Mortimer 1996] Mortimer, C.E.: "Chemie". 6. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996.
- [Müller 2011] Müller, B.; Müller, K.; Teichmann, D.; Arlt, W.: "Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen – ein thermodynamischer Vergleich". *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011) Heft 11. S. 2002-2013.
- [Müller 2012] Müller, K.; Geng, J.; Völkl, J.; Arlt, W.: "Energetische Betrachtung der Wasserstoffeinspeisung ins Erdgasnetz". *Chemie Ingenieur Technik* 84 (2012) Heft 9. S. 1513-1519.
- [Myhre 2013] Myhre, G. et al.: "Anthropogenic and Natural Radiative Forcing". In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge (United Kingdom) and New York (USA) 2013.
- [Nakata 2014] Nakata, K. et al.: "High-Yield Electrochemical Production of Formaldehyde from CO₂ and Seawater". *Angewandte Chemie (Int. Ed.)* 53 (2014) S. 871–874.
- [Netz 1996] Netz, H.; Wagner, W.: "Betriebshandbuch Wärme". 4. Auflage. Verlag Dr. Ingo Resch, Gräfeling 1996.
- [Neumann 2014] Neumann, H.-D.; Buxtrup, M.: "Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft". *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 74 (2014) Heft 6. S. 235-244.
- [Offermanns 2014] Offermanns, H.; Plass, L.; Heyde, R.: "Methanol in Industrial Chemistry". In: Bertau, M. et al.: "Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future". Kap 1.4. S. 13-18. Springer Verlag, Berlin 2014.
- [Olah 2013] Olah, G.A.: "Der Weg in die Unabhängigkeit vom Öl mithilfe einer Chemie auf der Basis von erneuerbarem Methanol". *Angewandte Chemie* 125 (2013) S. 112-116.
- [Ott 2014] Ott, J. et al.: "Methanol". In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2014.
- [Otto 2015] Otto, A.: "Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie". Dissertation Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2015.

- [Pérez-Fortes 2016] Pérez-Fortes, M.; Schöneberger, J.C.; Boulamanti, A.; Harrison, G.; Tzimas, E.: "Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential". *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) S. 16444-16462.
- [Peters 2011] Peters, M. et al.: "Chemical technologies for exploiting and recycling carbon dioxide into the value chain". *ChemSusChem* 4 (2011) Heft 9. S. 1216–1240.
- [Pflug 2018] Pflug, V.; Hannemann, F.: "Der Turboantrieb für die Energiewende". *BWK* 70 (2018) Heft 12. S. 26-28.
- [Piek 2011] Piek, A.: "CO₂-Speicherung durch Algen". *Umweltmagazin* 41 (2011) Heft 11. S. 38-41.
- [Pine 1987] Pine, S.H.; Hendrickson, J.B.; Cram, D.J.; Hammond, G.S.: "Organische Chemie". Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1987.
- [Podola 2016] Podola, B.; Melkonian, M.: "Ein neuer Ansatz zur wirtschaftlichen Nutzung von Mikroalgen". *GIT Laborfachzeitschrift* (2016) Heft 10. S. 68-70.
- [Posten 2016] Posten, C.; Wilhelm, C.: "Aquatische Biomasse". In: Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (Hrsg.): "Energie aus Biomasse". S. 249-271. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin 2016.
- [Pourkamal 2020] Pourkamal, A.; Schutter, R.d.: "CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen". *Brennstoff Wärme Kraft* 72 (2020) Heft 3. S.44-45.
- [Prange-S. 2015] Prange-Schmidt, S.: "Das Formaldehyd-Dilemma". *Krankenhaus-Hygiene + Infektionsverhütung*. 37 (2015) Heft 5. S. 204-206.
- [Qina 2012] Qina, G. et al.: "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO₂ film". *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) S. 599-605.
- [Reppich 2009] Reppich, M.; Datzmann, S.; Li, X.; Rosenbauer, S.; Schlecht, C.; Tschepur, S.: "Vergleich verschiedener Aufbereitungsverfahren von Biogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz". *Chemie Ingenieur Technik* 81 (2009) Heft 3. S. 211-223.
- [Rieke 2013] Rieke, S.: "Erste industrielle Power-to-Gas-Anlage mit 6 Megawatt". *gwf-Gas* (2013) Heft September. S. 660-664.
- [Rocca 2015] Rocca, S.; Agostini, A.; Giuntoli, J.; Marelli, L.: "Biofuels from algae. Technology options, energy balance and GHG emissions: insights from a literature review". *Scientific and technical research series, 27582*. Publications Office, Luxembourg 2015.
- [Rönsch 2011] Rönsch, S.; Ortwein, A.: "Methanisierung von Synthesegasen – Grundlagen und Verfahrensentwicklungen". *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011) Heft 8. S. 1200–1208.
- [Rosello 2010] Rosello-Sastre, R.; Posten, C.: "Die vielfältige Anwendung von Mikroalgen als nachwachsende Rohstoffe". *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010) Heft 11. S. 1925-1935.
- [Roth 2007] Roth, K.: "Die Chemie der schillernden Scheiben". *Chemie in unserer Zeit* 41 (2007) Heft 4. S. 344-345.
- [RWE 2008] RWE Power AG: "Das RWE-Algenprojekt in Bergheim-Niederaussem". Firmenschrift, Stand Oktober 2008.
- [Salthammer 2010] Salthammer, T.; Mentese, S.; Marutzky, R.: "Formaldehyde in the Indoor Environment". *Chem. Rev.* 110 (2010) S. 2536–2572.
- [Sandstede 1989] Sandstede, G.: "Moderne Elektrolyseverfahren für die Wasserstoff-Technologie". *Chemie Ingenieur Technik* 61 (1989) Heft 5. S. 349-361.
- [Sanz-Perez 2016] Sanz-Perez, E.S.; Murdock, C.R.; Didas, S.A.; Jones, C.W.: "Direct capture of CO₂ from ambient air". *Chemical Reviews*, 116 (2016) 19. S. 11840–11876. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00173.

- [Schäffner 2009] Schäffner, B.; Verevkin, S.P.; Börner, A.: "Organische Carbonate".
Chemie in unserer Zeit 43 (2009) Heft 1. S. 12-21.
- [Schaub 2011] Schaub, T.; Paciello, R.A.: "Ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch CO₂-Hydrierung: Thermodynamik und die Rolle von CO".
Angewandte Chemie 123 (2011) S. 7416–7420.
- [Schiller 2014] Schiller, G.; Friedrich, K.A.: "Wasserstoff und Brennstoffzellen".
Brennstoff Wärme Kraft 66 (2014) Heft 4. S. 115-122.
- [Schmidt 2016] Schmidt, S.: "Isocyanatfreie Herstellung von kohlenhydratanalogen Polyhydroxyurethanen auf Basis von Erythritoldi- und Sorbitoltri- sowie Vinylencarbonat".
Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Breisgau) 2016.
- [Schmidtchen 2017] Schmidtchen, U.; Wurster, R.: "Sicherheit in der Anwendung von Wasserstoff".
In: Töpler, J.; Lehmann, J. (Hrsg): "Wasserstoff und Brennstoffzelle". S. 43-58. 2. Auflage.
Springer Vieweg, Berlin 2017.
- [Schneider 2020] Schneider, S.; Bajohr, S.; Graf, F.; Kolb, T.: "Verfahrensübersicht zur Erzeugung von Wasserstoff durch Erdgas-Pyrolyse".
Chemie Ingenieur Technik 92 (2020) Heft 8. S. 1023-1032.
- [Schoder 2013] Schoder, M.; Armbruster, U.; Martin, A.: "Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan unter erhöhten Drücken".
Chemie Ingenieur Technik 85 (2012) Heft 3. S. 344-352.
- [Schollenberger 2018] Schollenberger, D.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T.: "Einsatz von Wabenreaktoren zur Methanisierung bei Power-to-Gas-Prozessen".
gwf-Gas+Energie (2018) Heft 10. S. 108-115.
- [Schoof 2012] Schoof, R.; Zschocke, A.; Boehnke, F.; Powik, P.; Steiner, K.:
"Windstromspeicherung im Erdgasnetz: "power to Gas"-Projekt Falkenhagen".
Energiewirtschaftliche Tagesfragen 62 (2012) Heft 11. S. 93-96.
- [Schröter-S. 2018] Schröter-Schlaack, C.: "Das Potenzial algenbasierter Biokraftstoffe für einen treibhausgasneutralen Straßengüterverkehr". TAB-Brief Nr. 49. Büro für Technikfolgenabschätzung am Deutschen Bundestag (TAB), Berlin 2018.
- [Schröter-S. 2019] Schröter-Schlaack, C. et al.: "Das Potenzial algenbasierter Kraftstoffe für den Lkw-Verkehr". TAB Arbeitsbericht Nr. 181. Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB). Juni 2019.
- [Schüler 2016] Schüler, J.: "Die Biotechnologie-Industrie". Springer-Verlag, Berlin 2016.
- [SDB CO₂] Linde plc: "EG-Sicherheitsdatenblatt Kohlendioxid". Stand September 2013.
- [SDB Erdgas] EON Energie Deutschland: "Sicherheitsdatenblatt Erdgas getrocknet".
Stand Oktober 2013.
- [SDB Ethylencarbonat] Sigma-Aldrich: "Sicherheitsdatenblatt Ethylencarbonat ". Stand Juli 2020.
- [SDB H₂] Linde plc: "Sicherheitsdatenblatt Wasserstoff, verdichtet". Stand Juli 2018.
- [SDB Methanol] Sigma Aldrich: "Sicherheitsdatenblatt Methanol". Stand August 2020.
- [SDB Propylencarbonat] Sigma-Aldrich: "Sicherheitsdatenblatt Propylencarbonat ". Stand Juli 2021.
- [SDB Salicylsäure] Sigma-Aldrich: "Sicherheitsdatenblatt Salicylsäure ". Stand März 2021.
- [Shell 2017] Shell Deutschland Oil: "Energie der Zukunft? Nachhaltige Mobilität durch Brennstoffzelle und H₂". Studie der Shell Deutschland Oil und dem Wuppertal Institut. Hamburg, 2017.

- [Skarka 2015] Skarka, J.: "Potenziale zur Erzeugung von Biomasse aus Mikroalgen in Europa unter besonderer Berücksichtigung der Flächen- und CO₂-Verfügbarkeit". Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) 2015.
- [Sperber 1969] Sperber, H.: "Herstellung von Formaldehyd aus Methanol in der BASF". Chemie Ingenieur Technik 41 (1969) Heft 17. S. 962-966.
- [Stern 2011] Stern, M.; Jentsch, M.; Holzhammer, U.: "Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes". Gutachten vom Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES). Auftraggeber Greenpeace Energy e.G.. Stand Februar 2011.
- [Stiller 2017] Stiller, C.; Weigl, M.C.: "Industrielle Produktion und Nutzung von konventionellem, CO₂-armem und grünem Wasserstoff". In: Töpler, J.; Lehmann, J. (Hrsg): "Wasserstoff und Brennstoffzelle". S. 43-58. 2. Auflage. Springer Vieweg, Berlin 2017.
- [Sultana 2016] Sultana, S.; Sahoo, P.C.; Martha, S.; Parida, K.: "A review of harvesting clean fuels from enzymatic CO₂ reduction". RSC Advances 6 (2016) S. 44170–44194.
- [Swissgas 2013] Swissgas AG: "Swissgas AG an zukunftsweisendem Projekt für erneuerbare Energien in Norddeutschland beteiligt". Medienmitteilung vom 28. August 2013.
- [Sykes 1996] Sykes, P.: "Wie funktionieren organische Reaktionen?: Reaktionsmechanismen für Einsteiger". VCH, Weinheim 1996.
- [Tappe] Tappe, N.A.; Kühn, F.E.: "Das Element Sauerstoff". Chemie in unserer Zeit 54 (2020) Heft 3. S. 154-165.
- [Theurer 2018] Theurer, M.: "Windstrom als Wasserstoff speichern". Rheinland-Pfalz im Blick. Informationszeitschrift der DVGW-Landesgruppe Rheinland-Pfalz, Ausgabe 2/2018.
- [Thonemann 2019] Thonemann, N. et al.: "Standortplanung für die Herstellung CO₂-basierter Chemikalien am Beispiel der Olefinproduktion". Chemie Ingenieur Technik 91 (2019) Heft 9. S. 1238-1250.
- [UBA 2008] Umweltbundesamt: "Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft". Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz (2008) Heft 11. S. 1358-1369.
- [UBA-HP 2021] Umweltbundesamt (UBA): Download von der Homepage. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland/kohlendioxid-emissionen#herkunft-und-minderung-von-kohlendioxid-emissionen>. Letzter Zugriff am 24.02.2021.
- [UBA 2019] Umweltbundesamt: "Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2019". Reihe Climate Change, Band 23/2019. Dessau-Roßlau, Mai 2019.
- [UM Hessen 2012] Huss, A.; Corneille, M.: "Wasserstoff- Tankstellen. Ein Leitfaden für Anwender und Entscheider". Herausgegeben von der HA Hessen Agentur GmbH. Copyright: Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. 3. leicht veränderte Auflage, Dezember 2012.
- [Uniper 2018] Uniper SE: "Power-to-Gas. Energiewende zukunftsfest machen – mit Energiespeichern". Flyer zum Standort, Stand Dezember 2018.
- [VCI 2018] Verband der Chemischen Industrie (VCI): "Chemiewirtschaft in Zahlen 2018". Broschüre des VCI, Download von der Homepage, Frankfurt am Main, August 2018. <https://www.vci.de>.
- [VCI 2019] Verband der Chemischen Industrie (VCI): "Chemiewirtschaft in Zahlen 2019". Broschüre des VCI, Download von der Homepage, Frankfurt am Main, August 2019. <https://www.vci.de>.
- [Verleger 2018] Verleger, S.; Graf, F.; Schoof, R.: "STORE&GO: Power-to-Gas als Eckpfeiler eines decarbonisierten Energiesystems". gwf-Gas+Energie (2018) Heft 11. S. 104-107.

- [Viebahn 2018] Viebahn, P.; Horst, J.; Scholz, A.; Zelt O.: "Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft". In: Wuppertal Institut, ISI, IZES (Hrsg.): "Technologien für die Energiewende". Teilbericht 2 für das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken 2018.
- [Viebahn 2019] Viebahn, P.; Scholz, A.; Zelt O.: "Entwicklungsstand und Forschungsbedarf von Direct Air Capture – Ergebnis einer multidimensionalen Analyse". Energiewirtschaftliche Tagesfragen 69 (2019) Heft 12. S. 30-33.
- [Walther 2007] Walther, D.: "Chemie mit CO₂". Nachrichten aus der Chemie 55 (2007) Heft 12. S. 1184-1194.
- [Weissermel 1998] Weissermel, K.; Arpe, H.-J.: "Industrielle Organische Chemie". 5. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [Wendt 2014] Wendt, H.; Vogel, H.: "Die Bedeutung der Wasserelektrolyse in Zeiten der Energiewende". Chemie Ingenieur Technik. 86 (2014) Heft 1/2. S. 144-148.
- [Wesselak 2013] Wesselak, V.; Schabbach, T.; Link, T.; Fischer, J.: "Regenerative Energietechnik". 2. Auflage. Springer Verlag, Berlin 2013.
- [Wesselbaum 2012] Wesselbaum, S.; Hintermair, U.; Leitner, W.: "Continuous-Flow Hydrogenation of Carbon Dioxide to Pure Formic Acid using an Integrated scCO₂ Process with Immobilized Catalyst and Base". Angewandte Chemie 124 (2012). DOI: 10.1002/ange.201203185.
- [WI 2015] Wuppertal Institut, Schüwer, D.: "CO₂ ReUse NRW". Studie, unterstützt von Climate-KIC Deutschland, Berlin. Stand September 2015.
- [Winnacker 2005] Dittmeyer, R. et al. (Hrsg.): "Winnacker KÜCHLER. Chemische Technik. Prozesse und Produkte". Band 4. Energieträger, Organische Grundstoffe. 5. Auflage. Wiley VCH Verlag, Weinheim 2005.
- [Winter 1986] Winter, C.J.; Nitsch, J.: "Wasserstoff als Energieträger". Springer Verlag, Berlin 1986.
- [Wölk 2014] Wölk, H.; Koszinowski, K.: "Formaldehyd". In: Böckler F. et al.: "RÖMPP [Online]". RD-06-01629 (2014). Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2020.
- [Wolf 2012]: Wolf, A. et al.: "Dream Reactions - Stoffliche Verwertung von CO₂". Abschlussbericht der Bayer Technology Services GmbH (Durchführende Institution) zum gleichnamigen Forschungsprojekt des Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Projektnummer: 01RC0901A-G. Leverkusen, 2012.
- [Wolf 2017] Wolf, A.: "Dream Reactions". In: Bazzanella, A.; Krämer, D. (Hrsg.): "Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂". S. 32-36. Vom BMBF geförderte Studie der DECHEMA-Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt Juni 2017.

10 Anhang

Dieser Anhang enthält in den ersten beiden Kapiteln kurze Beschreibungen zum Kohlenstoffkreislauf der Erde und den Technologien zur Kohlenstoffdioxidabscheidung aus Kraftwerken (Carbon Dioxide Capture and Storage - CCS). Die Literaturquellen zu diesen beiden Kapiteln findet man am Kapitelende. Außerdem wurde ergänzende Literatur zum Themenbereich CCS zusammengestellt. Das vierte Kapitel in diesem Anhang enthält eine Übersicht zu den Standorten von deutschen Power-to-X-Projekten.

10.1 Kohlenstoffkreislauf und Treibhauseffekt

In umweltbezogenen Debatten von Politik, Wirtschaft und Gesellschaft steht derzeit das Gas Kohlenstoffdioxid (CO_2) im Mittelpunkt, denn durch dieses Gas wird das Klima negativ beeinflusst. Von CO_2 wird der sogenannte Treibhauseffekt maßgeblich verursacht, der zu einer globalen Temperaturerhöhung auf der Erde führt.

Ein Vergleich mit Schwefeldioxid, Stickoxiden und anderen Emissionen aus technischen Anlagen zeigt, dass CO_2 erst viel später eine Bedeutung zukommt. Die Ursache dafür ist einerseits, dass CO_2 als Teil des natürlichen Kohlenstoffkreislaufs in der Umwelt allgegenwärtig ist. Andererseits weist CO_2 im Vergleich zu anderen gasförmigen Schadstoffen, wie beispielsweise Schwefeldioxid oder Stickoxiden, erst bei wesentlich höheren Konzentrationen schädliche Auswirkungen auf die Umwelt oder den Menschen auf. (siehe Abschnitt 2.2.1). Aktuelle Rechtsvorschriften, die zum Schutz der Umwelt die Emissionen aus Kraftwerken oder anderen Industrieanlagen limitieren, enthalten bisher keine direkten Grenzwerte für CO_2 ¹.

In Abbildung 10-1 ist der Kohlenstoffkreislauf der Erde, an dem Kohlenstoffdioxid beteiligt ist, mit Mengenangaben vereinfacht dargestellt.

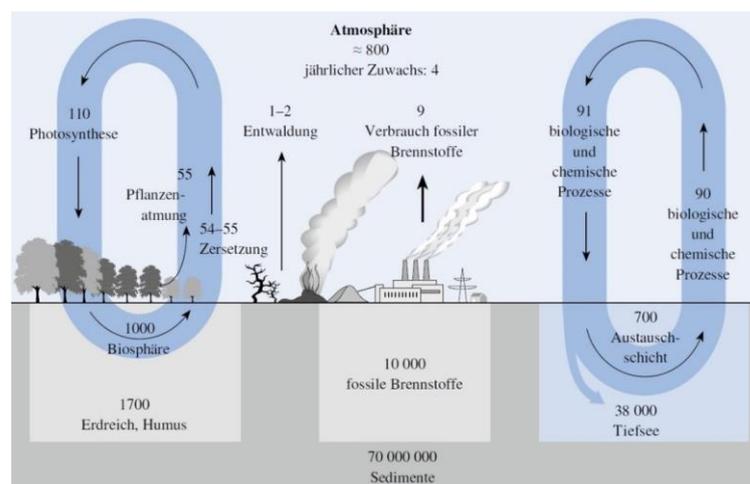


Abbildung 10-1: Kohlenstoffkreislauf, Angaben in 10^9 Tonnen Kohlenstoff [Binnewies 2016, S. 538].

¹ Eine indirekte Beschränkung erfolgt allerdings durch das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG), in dem eine sparsame und effiziente Verwendung von Energie gefordert wird.

Aus Abbildung 10-1 geht hervor, dass am Kohlenstoffkreislauf der Erde sehr große Mengen beteiligt sind. Ähnliche Daten findet man in [Körtzinger 2010] und [Wolf-Gladrow 1992]. Bereits 1984 wurden ebenfalls Angaben in den genannten Größenordnungen für die verschiedenen Stoffkreisläufe und Kohlenstoffspeicher von Grassl et al. [Grassl 1984] publiziert.

Für den Treibhauseffekt auf der Erde ist u.a. der Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in der Umgebungsluft von Bedeutung. Entsprechende Messungen werden seit Ende der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts auf dem Vulkan Mauna Loa (Hawaii) durchgeführt. Außerdem wird die Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Umgebungsluft an anderen Standorten bestimmt. Der Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration kann den Abbildungen Abbildung 10-2 und Abbildung 10-3 entnommen werden.

Neben dem durchschnittlichen Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in der Luft zeigt Abbildung 10-2 regelmäßige Schwankungen um den Mittelwert, die durch die von der Jahreszeit abhängige Photosynthese verursacht werden. Das Minimum wird jeweils im Sommer erreicht. [Binnewies 2016]

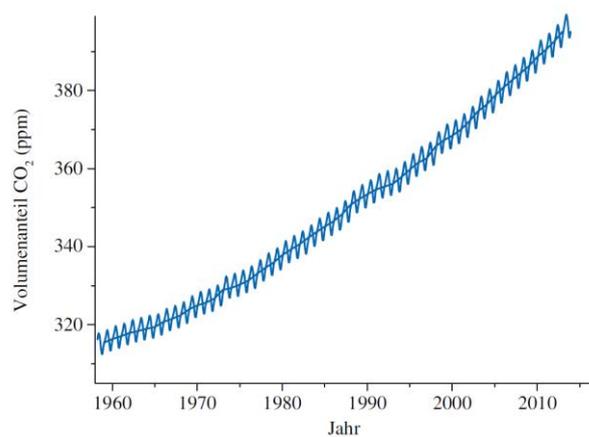


Abbildung 10-2: Langfristiger Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in der Luft, gemessen auf dem Vulkan Mauna Loa (Hawaii) [Binnewies 2016].

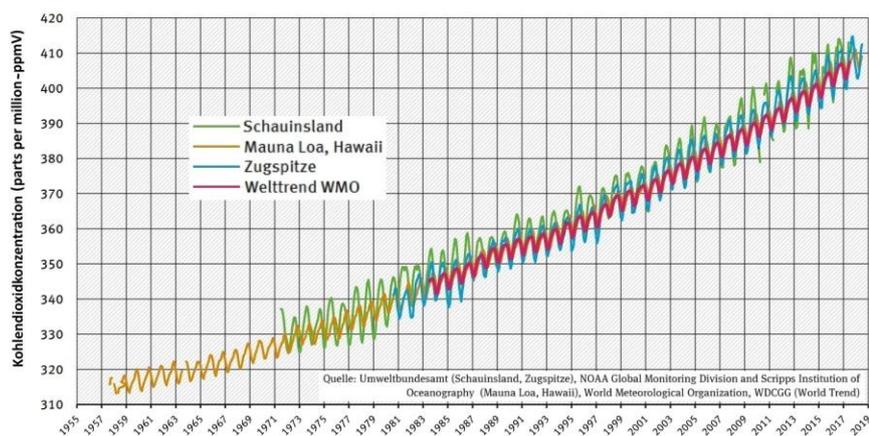


Abbildung 10-3: Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in der Luft an verschiedenen Standorten [UBA-HP].

Die fortschreitende Erwärmung der Erde durch den Treibhauseffekt beruht auf verschiedenen Vorgängen in der Atmosphäre, die letztlich auf der Einstrahlung von Sonnenlicht beruhen. Zu beachten ist, dass im Zusammenhang mit der Klimaerwärmung der anthropogene Treibhauseffekt gemeint ist, der ergänzend zum natürlichen Treibhauseffekt entsteht. Die einzelnen Vorgänge sind Abbildung 10-4 zu entnehmen.

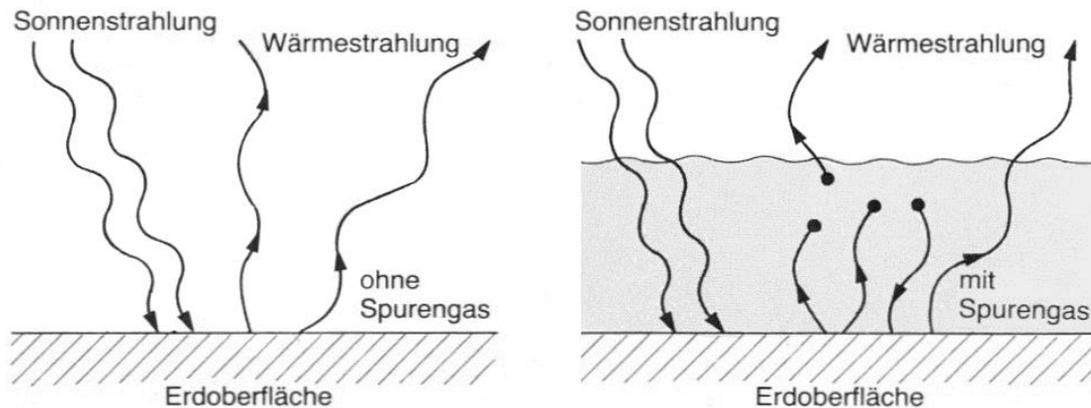


Abbildung 10-4: Vereinfachte Darstellung zum Treibhauseffekt [Bank 1994 (bearbeitet)].

Gemäß Abbildung 10-4 erreicht die Erde von der Sonne relativ kurzwelliges (energiereiches) Licht, das zur Erwärmung der Erdoberfläche führt. Ohne den natürlichen Treibhauseffekt, d.h. ohne Spurengase wie H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O und O_3 in der Atmosphäre, würde die von der Erdoberfläche emittierte langwellige Wärmestrahlung vollständig in den Weltraum entweichen. Auf der Erde würde die mittlere Temperatur bei nur $-18\text{ }^\circ\text{C}$ liegen [Bank 1994] (linke Grafik in Abbildung 10-4).

Der natürliche Treibhauseffekt entsteht durch die erwähnten Spurengase, die einen Teil der von der Erdoberfläche abgegebenen Wärmestrahlung aufnehmen und an die Erdoberfläche zurücksenden. Durch diesen natürlichen Treibhauseffekt stellt sich auf der Erde eine mittlere Temperatur von ca. $15\text{ }^\circ\text{C}$ ein [Bank 1994] (rechte Grafik in Abbildung 10-4).

Durch Aktivitäten des Menschen wird der natürliche Treibhauseffekt gestört, denn es gelangen große Mengen der erwähnten Spurengase in die Atmosphäre. Insbesondere durch die großen CO_2 -Mengen aus Verbrennungsprozessen zur Energiebereitstellung entsteht zusätzlich der anthropogene Treibhauseffekt. Die Zunahme der Weltbevölkerung und die Rodung der tropischen Regenwälder bilden u.a. weitere Ursachen.

Für detaillierte Informationen zum Treibhauseffekt wird auf die Literatur (z.B.: [Riener 2014]) verwiesen. Umfangreiche Informationen werden vom Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) auf der Homepage der Institution (<https://www.ipcc.ch/>) veröffentlicht.

Literaturquellen:

- | | |
|------------------|--|
| [Bank 1994] | Bank, M.: "Umweltschutztechnik".
2. Auflage. Vogel Buchverlag, Würzburg 1994. |
| [Binnewies 2016] | Binnewies, M. et al.: "Allgemeine und Anorganische Chemie".
3. Auflage. S. 538. Springer Verlag, Berlin 2016. |
| [Grassl 1984] | Grassl, H.: " CO_2 , Kohlenstoff-Kreislauf und Klima".
Naturwissenschaften 71 (1984) S. 129-136. |

- [Körtzinger 2010] Körtzinger, A.: "Der globale Kohlenstoffkreislauf im Anthropozän". Chemie in unserer Zeit 44 (2010) S. 118-129.
- [Riener 2014] Riener, K.; Kühn, F. E.: "CO₂ - Baustein des Lebens und Treiber der globalen Erwärmung". Chemie in unserer Zeit 48 (2014) S. 260-268.
- [UBA-HP] Umweltbundesamt: Download von der Homepage.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/2_abb_kohlendioxidkonz_2019-07-22.pdf. Zugriff Juni 2019.
- [Wolf-Gladrow 1992] Wolf-Gladrow, D.: "Der Ozean als Teil des globalen Kohlenstoff-Kreislaufs". Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 4 (1992) Heft 1. S. 20-24.

10.2 Kohlenstoffdioxid als Abfall

Im Vergleich zu vielen anderen Umweltschutzthemen wie saurer Regen, Abwasserbehandlung oder Abfallentsorgung stellt der Klimaschutz ein relativ neues Aufgabenfeld dar. Im Mittelpunkt der Klimaschutzaktivitäten steht das gasförmige Kohlenstoffdioxid, das aufgrund seines Treibhausgaspotentials in der Atmosphäre in zu großen Konzentrationen unerwünscht ist. Dieses Gas wird nicht gezielt produziert, sondern entsteht bei vielen anthropogenen Prozessen in verschiedenen Wirtschaftssektoren, wie beispielsweise Energieversorgung oder Mobilität.

Vor diesem Hintergrund bietet es sich an, Kohlenstoffdioxid abweichend von den üblichen rechtlichen Definitionen als "Abfall" aufzufassen. Als Einstieg in die Überlegungen für Lösungsansätze im Klimaschutzbereich bietet sich die fünfstufige Abfallhierarchie an, die auf europäischer Ebene festgelegt wurde und die wichtigste Basis beim Umgang mit Abfällen darstellt.

An erster Stelle in der europäischen Abfallhierarchie steht die Vermeidung von Abfällen. Eine Übertragung dieses Ansatzes auf Klimaschutzmaßnahmen entspricht einer Minderung oder Vermeidung von Kohlenstoffdioxidemissionen in die Atmosphäre. Hier bieten sich neben vielen anderen Möglichkeiten insbesondere Maßnahmen für Energieeinsparungen bzw. eine effizientere Energienutzung an.

Die nachfolgenden drei Hierarchiestufen, vereinfacht als Wiederverwendung, Recycling oder sonstige Verwertung bezeichnet, umfassen die in dieser Arbeit vorgestellten Möglichkeiten für die Nutzung von Kohlenstoffdioxid.

Die letzte der fünf Hierarchiestufen für die Abfallentsorgung wird als Beseitigung bezeichnet und beschreibt in der Regel die Deponierung von Abfällen. Im Fall der CO₂-Emissionen könnte man die Speicherung von CO₂ in tiefliegenden Gesteinsformationen (letzter Schritt der CCS-Technologie) oder in großen Tiefen der Ozeane als entsprechende Beseitigungsprozesse auffassen. Diese Technologien besitzen wie die Abfalldeponierung zwei Probleme: Der genutzte Speicher ("Deponie") ist irgendwann gefüllt und das eingelagerte Kohlenstoffdioxid könnte bei unzureichender Langzeitstabilität freigesetzt werden.

In der Vergangenheit bildeten die genannten Probleme der Abfalldeponierung wichtige Argumente für den Ausstieg aus der Deponierung. Dem entsprechend erscheint es mit Blick auf den Klimaschutz nicht sinnvoll, die der Abfalldeponierung entsprechenden Technologien – Speicherung in tiefliegenden Gesteinsformationen oder in Ozeanen – als zukünftigen Lösungsweg anzusehen.

Zusätzlich lassen sich die weiteren Entscheidungskriterien für die Zuordnung von entstandenen Abfällen zu den Entsorgungsverfahren der einzelnen Hierarchiestufen auf den Umgang mit emittierten Kohlenstoffdioxidmengen recht gut übertragen. Denn für Abfälle wird u.a. gefordert, den gesamten Lebenszyklus zugrunde zu legen und dabei Emissionen, Ressourcenverbrauch, energetische Aspekte und eine wirtschaftliche Zumutbarkeit zu berücksichtigen.

Der Aufwand für eine entsprechende Strategie beim Umgang mit CO₂ darf nicht unterschätzt werden, denn betroffen sind u.a. die Sektoren für Energiebereitstellung und Mobilität sowie die Chemieindustrie, Baustoffherstellung und die Stahlproduktion. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang der Berücksichtigung und Umsetzung wirtschaftlicher Aspekte zu, die für die Investitionssicherheit der neuen Prozesse notwendig sind.

Außerdem ist zu entscheiden, wie zukünftig Kohlenstoffdioxidemissionen ökologisch bewertet werden, die nicht direkt, sondern lediglich indirekt fossilen Ursprungs sind. Diese Kohlenstoffdioxidemissionen entstehen bei der Verwendung bzw. Entsorgung von Produkten, die auf Basis von in dieser Arbeit betrachteten Prozessen hergestellt wurden.

10.3 Bereitstellung von CO₂ - Carbon Dioxide Capture

Eine stoffliche Nutzung von CO₂ für einen Beitrag zum Klimaschutz erfordert zwangsläufig, dass dieser Stoff zur Verfügung steht. Folglich muss CO₂, das bei der Stromerzeugung durch Verbrennen fossiler Energieträger oder in anderen Prozessen freigesetzt wird, zunächst durch geeignete Technologien abgeschieden bzw. bereitgestellt werden.

In der Vergangenheit wurden im Zusammenhang mit einer möglichen Speicherung von CO₂ aus Kohlekraftwerken in tiefliegenden Gesteinsformationen verschiedene Techniken entwickelt, die zusammenfassend als Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) bezeichnet werden. Der aktuelle Stand dieser Entwicklungen wird von Schmidt-Hattenberger [Schmidt-H. 2018] dokumentiert.

Der Einsatz der Abscheidungstechnologien an Kohlekraftwerken führt im idealen Fall zu einer vollständigen Abscheidung, so dass keine neuen CO₂-Emissionen und damit keine negativen Auswirkungen auf das Klima entstehen. Positive Auswirkungen auf das Klima würden sich ebenfalls bei einer Installation der Abscheidetechnologien an Biomassefeuerungen ergeben, denn es würde letztlich eine CO₂-Entnahme aus der Atmosphäre resultieren.

Erfolgt der Einsatz der Abscheidungstechniken aus dem CCS-Bereich für eine stoffliche Nutzung von CO₂, so werden die entsprechenden Prozesse auch als Carbon Dioxide Capture and Utilization (CCU) zusammengefasst.

Die verschiedenen Technologien für die Bereitstellung von CO₂ aus Kohlkraftwerken lassen sich in drei Verfahrensgruppen einteilen. Zu unterscheiden sind Pre-Combustion, Oxy-Combustion (auch als Oxyfuel bezeichnet) und Post-Combustion. Abbildung 10-5 (Seite 120) zeigt eine vereinfachte Übersicht zu diesen Technologien.

Die Basis für die Pre-Combustion-Technologie bildet zunächst eine Kohlevergasung mit Sauerstoff, der zuvor bereitgestellt werden muss. Als ein Produkt entsteht ein Synthesegas, das überwiegend aus Wasserstoff (H₂) und Kohlenmonoxid (CO) besteht. Durch eine sogenannte Shift-Reaktion wird in einem zweiten Schritt durch Zuführung von H₂O das CO in CO₂ überführt, wobei zusätzlich H₂ gebildet wird (In Abbildung 10-5 nicht dargestellt) [Fishedick 2015].

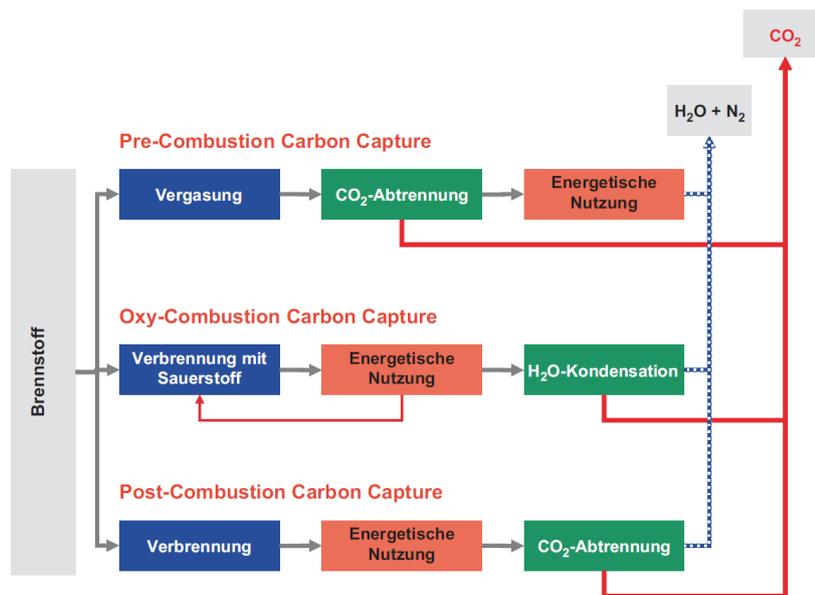


Abbildung 10-5: Vereinfachte Darstellung zu den drei verschiedenen CO₂-Abtrennverfahren [Fischedick 2015].

Anschließend wird CO₂ aus dem Gasstrom entfernt, so dass gasförmiger H₂ für die Nutzung in einem Gas- und Dampfturbinenprozess zur Stromerzeugung entsteht. Das abgeschiedene CO₂ steht für stoffliche Anwendungen zur Verfügung.

Das Oxy-Combustion-Verfahren beruht auf einer Verbrennung der Kohle nicht mit Luft, sondern mit reinem Sauerstoff (O₂). Das entstehende Rauchgas enthält als Hauptbestandteile CO₂ und Wasser (H₂O), sowie Staub und SO₂ als abzuscheidende Schadstoffe (In Abbildung 10-5 nicht dargestellt). Nach der Wasserabtrennung durch Kondensation ist die stoffliche Nutzung von CO₂ möglich.

Von dem Energieversorgungsunternehmen Vattenfall wurde am Kraftwerksstandort Schwarze Pumpe das Oxy-Combustion-Verfahren (30 MW Prototyp) erfolgreich ab 2008 getestet [Schiffer 2016] [Kluger 2009].

Die dritte Möglichkeit für eine Abscheidung von CO₂ aus Kohlekraftwerken entsprechend Abbildung 10-5 bildet die Post-Combustion-Technologie. In diesem Fall bleibt der eigentliche Kraftwerksprozess unverändert: Durch die Verbrennung von Kohle mit Luft wird Dampf erzeugt, der mit Hilfe von Turbinen und einem Generator in elektrische Energie umgewandelt wird. Die Verwendung von Luft, die ca. 80 Vol.-% Stickstoff (N₂) enthält, führt zu großen Rauchgasmengen, die zunächst von Schadstoffen (NO_x, Staub, SO₂) befreit werden müssen. Aus dem gereinigten Rauchgas wird das CO₂ vor Abgabe an die Atmosphäre mit speziellen Lösungsmitteln durch Absorption oder ähnliche Prozesse abgetrennt. [Kather 2011]

Im Gegensatz zu den beiden anderen Verfahren bietet Post-Combustion-Technologie den Vorteil, dass eine Nachrüstung an existierenden Kohlekraftwerken und anderen großtechnischen Anlagen durchgeführt werden kann. An neuen Kraftwerken wurde der Platzbedarf für entsprechende Anlagenteile berücksichtigt und als "capture-ready" bezeichnet [Ausfelder 2009].

Am Kraftwerksstandort Niederaußem wurde am Block BoA 1 für das Post-Combustion-Verfahren eine Pilotanlage errichtet [Schiffer 2016].

Die erwähnten drei Verfahrensgruppen Pre-Combustion, Oxy-Combustion und Post-Combustion erfordern die Abtrennung von CO₂ aus verschiedenen Gasströmen. Diese Abtrennung ist keine wirklich neue Aufgabe, denn in der chemischen Industrie müssen in verschiedenen Prozessen saure Gase wie Kohlenstoffdioxid aus Gasströmen abgetrennt werden [Rudolph 2006].

Zu diesem Zweck stehen mehrere Techniken zur Verfügung bzw. wurden im Zusammenhang mit den Arbeiten zu CCS genauer untersucht und weiterentwickelt. Eingesetzt werden u.a. die Absorption in ausgewählten Lösungsmitteln, verschiedene Adsorptionsverfahren oder der Einsatz von speziellen Membranen. In der chemischen Industrie sind Verfahren auf der Basis von Monoethanolamin (MEA) von besonderer Bedeutung [Rudolph 2006]. Für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Biogas, die für eine Biogaseinspeisung in das Erdgasnetz notwendig ist, werden ebenfalls Aminwäschen eingesetzt [Reppich 2009]. Genauere Informationen findet man in [Hochgesand 1968] [Ausfelder 2009] [Oexmann 2009] [Fischendiek 2015].

Eine genauere Analyse der Aufwendungen für die Errichtung, den Betrieb und die Entsorgung (Lebenszyklus der Anlage) einer Aminwäsche an einem Kohlekraftwerk in [Weber 2009] zeigte, dass der Bau und die Entsorgung an den Gesamtaufwendungen nur einen geringen Anteil haben. Entscheidend ist die Betriebsphase der Anlage, so dass durch Verbesserungen beim Energiebedarf und durch einen geringeren Waschmittelverbrauch der Gesamtaufwand am besten reduziert werden kann

Zusammenfassend zeigt dieser relativ kurze Abschnitt, dass für eine Abscheidung von CO₂ bereits verschiedene Technologien existieren. Die entsprechenden Verfahren wurden u.a. in Pilotanlagen umgesetzt oder in Bypassanlagen an großtechnischen Kraftwerken installiert. Außerdem wurde in Deutschland die endgültige Speicherung von CO₂ im Untergrund am Pilotstandort Ketzin untersucht [Kühn 2011].

Folglich ist davon auszugehen, dass CO₂ für eine stoffliche Nutzung aus Kraftwerken zur Energieversorgung oder großtechnischen Industrieprozessen wie beispielsweise der Zementherstellung zur Verfügung gestellt werden kann.

Diese Schlussfolgerung bezieht sich allerdings nur auf die technische Machbarkeit der CO₂-Abscheidung. Wirtschaftliche, energetische bzw. ökologische Aspekte, die sich aus dem notwendigen verfahrenstechnische Mehraufwand ergeben, werden nicht erfasst. Mit Blick auf den Wirkungsgrad der Anlage ist ergänzend der Druck zu beachten, der für die nachfolgende CO₂-Nutzung notwendig ist. Mit steigendem Druck nimmt der Wirkungsgrad der Anlage aufgrund des Energiebedarfs für die Kompression ab.

Außerdem ist zu berücksichtigen, dass bei einer großtechnischen Abscheidung von Kohlenstoffdioxid an Kohlekraftwerken sehr große Mengen abtransportiert werden müssen. In Frage kommt daher u.a. die Nutzung von Pipelines [Mayer-S. 2006].

Umfassende Betrachtungen zu den drei Verfahrensgruppen und der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Gasströmen wären sehr umfangreich und würden von der Fragestellung der vorliegenden Arbeit abweichen. Für einen ersten Einstieg in dieses Thema enthält die vorliegende Arbeit ein zusätzliches Literaturverzeichnis im Anhang 10.4.

Literaturquellen:

- [Ausfelder 2009] Ausfelder, F.; Bazzanella, A.: "CO₂ - und was nun? Technische Optionen für den Umgang mit CO₂". Chemie Ingenieur Technik 81 (2009) Heft 10. S. 1565-1573.
- [Fischedick 2015] Fischedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M.: "CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung". Springer Verlag, Berlin 2015.

- [Hochgesand 1968] Hochgesand, G.: "Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO₂-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen".
Chemie Ingenieur Technik 40 (1968) Heft 9/10. S. 432-440.
- [Kather 2011] Kather, A.: "Zukünftige klimafreundliche Stromversorgung mit fossil befeuerten Kraftwerken". VGB PowerTech 91 (2011) Heft 9. S. 44-53.
- [Kluger 2009] Kluger, M.; Titzmann, A.: "Dampferzeuger für Kohlekraftwerke".
Brennstoff Wärme Kraft 61 (2009) Heft 12. S. 46-49.
- [Kühn 2011] Kühn, M.: "CO₂-Speicherung".
Chemie in unserer Zeit 45 (2011) S. 126-138.
- [Mayer-S. 2006] Mayer-Spohn, O.; Blesl, M.; Fahl, U.; Voß, A.: "Logistik der CO₂-Sequestrierung – Optionen für den CO₂-Transport".
Chemie Ingenieur Technik 78 (2006) Heft 4. S. 435-444.
- [Oexmann 2009] Oexmann, J.; Kather, A.: "Post-Combustion CO₂-Abtrennung in Kohlekraftwerken". VGB PowerTech 89 (2009) Heft 1/2. S. 92-102.
- [Reppich 2009] Reppich, M. et al.: "Vergleich verschiedener Aufbereitungsverfahren von Biogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz".
Chemie Ingenieur Technik 81 820099 Heft 3. S. 211-223
- [Rudolph 2006] Rudolph, J.: "Die chemische Industrie als Innovationsmotor für den Klimaschutz". Chemie Ingenieur Technik 78 (2006) Heft 4. S. 381-388.
- [Schiffer 2016] Schiffer, H.-W.Thielemann, T.: "Die Rolle der Kohle für die weltweite Energieversorgung". Brennstoff Wärme Kraft 68 (2016) Heft 1/2. S. 52-57.
- [Schmidt-H. 2018] Schmidt-Hattenberger, C.: "Globale Entwicklung der CCS-Technologie und ihre Rolle als mögliche Klimaschutzmaßnahme".
Energiewirtschaftliche Tagesfragen 68 (2018) Heft 7/8. S. 35-38.
- [Weber 2009] Weber, S.; Wagner, H.-J.: "CO₂-Abscheidung mittels Aminwäsche".
Brennstoff Wärme Kraft 61 (2009) Heft 5. S. 10-14.

10.4 Literatur zu Carbon Dioxide Capture and Storage

Die nachfolgend aufgeführten Literaturstellen zu dem Thema "Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS)" sollen lediglich ein Einstieg in dieses Thema ermöglichen und sind in keiner Weise als vollständig oder umfassend anzusehen. Die Literaturstellen sind in alphabetischer Reihenfolge nach Erstautor, Projektkoordinator bzw. Herausgeber geordnet.

Arlt, W.: "Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Verringerung des Anstiegs von Kohlendioxid in der Luft". Chemie Ingenieur Technik 75 (2003) Heft 4. S. 340-348.

Becker, R. et al: "CCS – Rahmenbedingungen des Umweltschutzes für eine sich entwickelnde Technik". Hintergrund. Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau Mai 2009.

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie - BMWi (Hrsg.): "Empfehlungen des COORETEC-Beirates zur Förderung von Forschung und Entwicklung CO₂-emissionsarmer Kraftwerkstechnologien und CO₂-Abscheide- und Speichertechnologien". Stand April 2009.

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie - BMWi (Hrsg.): "Leuchtturm COORETEC. Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen". Forschungsbericht Nr. 566. Berlin, Juni 2007.

Cremer, C. "Zukunftsmarkt CO₂-Abscheidung und -Speicherung". Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes, durchgeführt vom Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI), Karlsruhe. Dezember 2007.

Cuellar-Franca, R.M.; Azapagic, A.: "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts". *Journal of CO₂ Utilisation* 9 (2015) S. 82-102.

Corsten, M.; Ramírez, A.; Shen, L.; Koornneef, J.; Faaij, A.: "Environmental impact assessment of CCS chains – Lessons learned and limitations from LCA literature". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 13 (2013) S. 59–71.

Dunker, R.: "CCS - Viele Wege führen zum Ziel". *Brennstoff Wärme Kraft* 60 (2008) Heft 11. S. 26-28.

Fischedick, M. et al.: "RECCS - Strukturell-ökonomisch-ökologischer Vergleich regenerativer Energietechnologien (RE) mit Carbon Capture and Storage (CCS)". Studie für das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU). Langfassung. Stand Dezember 2007.

Fischedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M. (Hrsg.): "CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung". Springer-Verlag, Berlin 2015.

Fischer, B.; Kruhl, J.; Radgen, P.: "CO₂-Abscheidung und -Speicherung im Spannungsfeld wirtschaftlicher, technischer und politischer Herausforderungen". *VGB PowerTech* 89 (2009) Heft 3. S. 26-32.

Giger, F.; Chopin, F.; Lehougre, J.-F.: "Le Havre CCS pilot project - A stepping stone in the EDF Group to tackle the CO₂ challenge". *VGB Powertech* 95 (2015) Heft 3. S. 36-43.

Kuckshinrichs, W.; Hake, J.-F. (Hrsg.): "CO₂-Abscheidung, -Speicherung und -Nutzung: Technische, wirtschaftliche, umweltseitige und gesellschaftliche Perspektive". Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie & Umwelt. Band 164. Forschungszentrum Jülich, 2012.

Linßen, J.; Markewitz, P.; Martinsen, D.; Walbeck, M.: "Zukünftige Energieversorgung unter den Randbedingungen einer großtechnischen CO₂-Abscheidung und Speicherung". Abschlussbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie. Systemforschung und Technologische Entwicklung. Forschungszentrum Jülich, 2006.

Markewitz, P. et al.: "Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂". *Energy Environmental Science* 5 (2012) S. 7281-7305.

Matthes, F.C. et al.: "CO₂-Abscheidung und -Ablagerung bei Kraftwerken. Rechtliche Bewertung, Regulierung, Akzeptanz". Studie im Auftrag des Deutschen Bundestages für das Monitoring-Vorhaben "Nachhaltige Energieversorgung". Öko-Institut, Berlin/Darmstadt 22. Juli 2007.

Maroto-Valer, M. M. (Hrsg.): "Carbon dioxide (CO₂) capture, transport and industrial applications". Volume 1: Carbon dioxide (CO₂) capture, transport and industrial applications. Volume 2: Carbon dioxide

(CO₂) storage and utilisation. Woodhead Publishing, Oxford 2010. Published in North America by CRC Press, Boca Raton (FL USA).

May, F.; Gerling, J.P.; Krull, P.: "Untertagespeicherung von CO₂".
VGB PowerTech 82 (2002) Heft 8. S. 45-50.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): "Carbon Dioxide Capture and Storage". Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Editors: Metz, B.; Davidson, O.; Coninck, H.C.de; Loos, M.; Meyer, L. Cambridge University Press, Cambridge (United Kingdom) and New York USA) 2005.

Notz, R.; Tönnies, I.; Scheffknecht, G.; Hasse, H.: "CO₂-Abtrennung für fossil befeuerte Kraftwerke".
Chemie Ingenieur Technik 82 (2010) Heft 10. S. 1639-1653.

Oexmann, J.; Kather, A.: "Post-Combustion CO₂-Abtrennung in Kohlekraftwerken".
VGB PowerTech 89 (2009) Heft 1/2. S. 92-102.

Pruschek, R.: "CO₂-Rückhaltung in Kraftwerken - Möglichkeiten und Probleme". In: VDI (Hrsg.):
Energiehaushalten und CO₂-Minderung: Einsparpotentiale im Sektor Stromversorgung.
VDI Berichte 941. S. 181-195. VDI-Verlag, Düsseldorf 1992.

Rabensteiner, M.; Kinger, G.; Koller, M.; Hochenauer, C.: "CO₂ post combustion pilot plant at the
Dürnröhr power plant with amino acids". VGB Powertech 95 (2015) Heft 11. S. 47-53.

Rabensteiner, M.; Kinger, G.; Koller, M.; Hochenauer, C.: "New insights in CO₂ post-combustion at
Dürnröhr - An important step towards full-scale plants". VGB Powertech 96 (2016) Heft 1-2. S. 61-66.

Radgen, P. et al: "Verfahren zur CO₂-Abscheidung und –Speicherung (Zusammenfassung)". Climate
Change 05/06. Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau August 2006.

Radgen, P. et al: "Verfahren zur CO₂-Abscheidung und –Speicherung (Abschlussbericht)". Climate
Change 07/06. Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau August 2006.

Rieder, A.: "CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen mit wässriger MEA-Lösung - Waschmittelde-
gradation und Aufbereitungsverfahren". Dissertation, Universität Stuttgart 2016.

Rolker, J.; Arlt, W.: "Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption".
Chemie Ingenieur Technik 78 (2006) Heft 4. S. 416-424.

RWE AG: "CO₂-Wäsche. Modernster Klimaschutz für Kohlenkraftwerke".
Broschüre des Unternehmens. Stand März 2009.

Scherer, V.; Stolten, D.; Franz, J.; Riensche, E.: "CCS-Abscheidetechniken: Stand der Technik und
Entwicklungen". Chemie Ingenieur Technik 84 (2012) Heft 7. S. 1026-1040.

Schreiber, A; Zapp P; Kuckshinrichs, W.: "Environmental Assessment of German Electricity Production
from Coal-fired Power Plants with Amine-based Carbon Capture".
Int. J Life Cycle Assessment 14 (2009) S. 547-59.

Spasova, D.; Petrov, P.; Ewert, G.; Röhm, H.-J.: "CO₂-Emissionsreduktion durch chemisorptive CO₂-
Abscheidung mit Wertstoffgewinnung". Chemie Ingenieur Technik 76 (2004) Heft 12. S. 1819-1822.

Stolten, D.; Scherer, V. (Hrsg.): "Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants". Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2011.

Marx, J.; Schreiber, A.; Zapp, P.; Haines, M.; Hake, J.-F.; Gale, J.: "Environmental evaluation of CCS using Life Cycle Assessment - a synthesis report". Energy Procedia 4 (2011) S. 2448–2456.

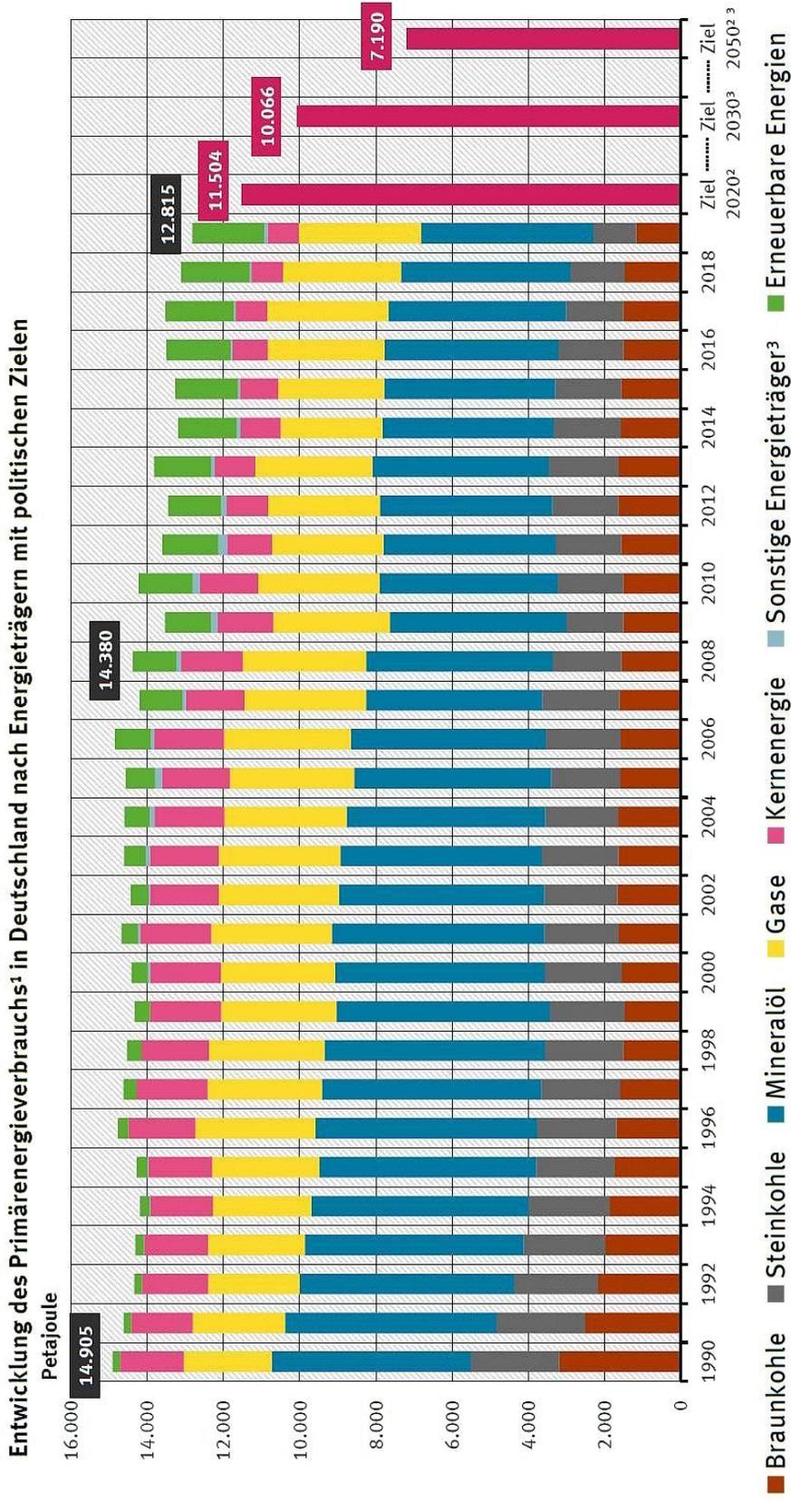
Schiffer, H.-W.: "CCS als zentraler Baustein einer nachhaltigen Stromerzeugung". Brennstoff Wärme Kraft 62 (2010) Heft 11. S. 48-55.

Viebahn, P. et al.: "RECCS plus - Regenerative Energie (RE) im Vergleich mit CO₂-Abtrennung und -Ablagerung (CCS). Update und Erweiterung der RECCS-Studie". Studie für das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU). Stand April 2010.

Weber, S.; Wagner, H.-J.: "CO₂-Abscheidung mittels Aminwäsche". Brennstoff Wärme Kraft 61 (2009) Heft 5. S. 10-14.

Zapp, P.; Schreiber, A.; Marx, J.; Haines, M.; Hake, J.-F.; Gale, J.: "Overall environmental impacts of CCS technologies—A life cycle approach". International Journal of Greenhouse Gas Control 8 (2012) S. 12-21.

10.5 Primärenergieverbrauch in Deutschland



¹ Berechnungen auf der Basis des Wirkungsgradansatzes
² Ziele des Energiekonzeptes der Bundesregierung: Senkung des Primärenergieverbrauchs bis 2020 um 20% und bis 2050 um 50% (Basisjahr 2008)
³ Ziel der Energieeffizienzstrategie 2050: Senkung des Primärenergieverbrauchs bis 2030 um 30% und bis 2050 um 50% (Basisjahr 2008)
⁴ sonstige Energieträger: Grubengas, nicht-erneuerbare Abfälle und Abwärme sowie der Stromtauschsaldo
 2019 vorläufige Angaben

Quelle: Umweltbundesamt auf Basis AG Energiebilanzen, Auswertungstabellen zur Energiebilanz für die Bundesrepublik Deutschland 1990 bis 2018, Stand 10/2019; für 2018, 2019, AG Energiebilanzen, Primärenergieverbrauch, Stand 12/2019

10.6 Übersicht zu deutschen Power-to-X-Projekten

Die Karte in diesem Abschnitt zeigt eine geographische Übersicht zu 62 aktuellen Projekten in Deutschland. Die Karte wurde vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) erstellt und für die Darstellung auf dieser Stelle angepasst.



Literaturquelle:

<https://www.dvgw.de/medien/dvgw/verein/energiewende/bilder/karte-power-to-gas-anlagen-druck.pdf>

Die Energiewende und der Klimaschutz verursachen in der deutschen Energieversorgung umfangreiche Veränderungen. In diesem Zusammenhang entsteht zusätzlich ein Interesse an der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid. Vorgestellt werden die möglichen Beiträge zum Klimaschutz durch eine stoffliche Nutzung von Kohlenstoffdioxid für verschiedene Produkte im technischen Maßstab. Die Kultivierung von Algen wird dabei berücksichtigt.

ISSN 1869-9669
ISBN 978-3-7315-1167-0

