

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



DECHEMA

Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.

Ergebnisse der BMBF-Fördermaßnahme

Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂

Alexis Bazzanella, Dennis Krämer (Herausgeber)



Herausgeber:

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Dr. Alexis Bazzanella
Telefon: +49 69 7564 343
Email: bazzanella@dechema.de

Dennis Krämer
Telefon: +49 69 7564 618
Email: kraemer@dechema.de

Gestaltung/Satz:

PM-Grafikdesign
Peter Mück
63607 Wächtersbach
Email: mueck@pm-grafikdesign.de

Druck:

Seltersdruck & Verlag Lehn GmbH + Co. KG.
65618 Selters (Taunus)
Email: info@seltersdruck.de

ISBN 978-3-89746-190-1

Datenstand: Juni 2017

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den entsprechenden Autoren.

Bildnachweis:

Titel: © Thinkstock; Seite 2: © Presse- und Informationsamt der Bundesregierung-Jesco Denzel;
Seite 107: © frank peters-stock.adobe.com; Seite 276: © Thinkstock-NicoElNino

Ergebnisse der BMBF-Fördermaßnahme

Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂

Alexis Bazzanella, Dennis Krämer (Herausgeber)



Grüßwort des Staatssekretärs im Bundesministerium für Bildung und Forschung, Dr. Georg Schütte

Klimawandel und zunehmender Verzicht auf fossile Rohstoffe sind zwei Seiten einer Medaille, wenn es um die Benennung der größten globalen Herausforderungen geht, die vor uns liegen. Hier zu neuen Lösungsansätzen zu kommen und Handlungsoptionen vorzuschlagen, ist eine prominente Aufgabe von Wissenschaft und Forschung.

Konfliktfrei wird der Weg zu einer „green economy“ nicht sein, ohne neue Ansätze werden wir aber Widersprüche nicht lösen, neue Wege nicht finden können.

Ein Beispiel für einen solch neuen Ansatz ist die stoffliche Nutzung von CO₂. Durch die Nutzung des quasi unerschöpflichen Treibhausgases Kohlendioxid als Ressource wird die Abhängigkeit der chemischen Industrie von Erdöl als Quelle für den in großen Mengen benötigten Kohlenstoff verringert. Die Rohstoffbasis der chemischen Industrie kann so verbreitert und Erdöl eingespart werden. Damit sinken auch die CO₂-Emissionen. Gleichzeitig kann durch die Kombination mit erneuerbaren Energien CO₂ in nachhaltige stoffliche Energiespeicher und Kraftstoffe umgewandelt werden.

In der Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ wurden im Zeitraum von 2010 bis 2016 insgesamt 33 Verbundprojekte gefördert. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) stellte in dieser weltweit einmaligen Maßnahme für die drei Schwerpunktthemen „Stoffliche Nutzung von CO₂“, „Chemische Energiespeicherung“ und „Energieeffiziente chemische Prozesse“ insgesamt 100 Millionen Euro bereit, weitere 50 Millionen Euro wurden durch die beteiligten Unternehmen investiert. Die Projekte der Maßnahme haben dazu beigetragen, Deutschland an die Spitze der Technologieentwicklung dieses hochinnovativen Gebiets zu bringen. So wurde zum Beispiel im Rahmen der Maßnahme erstmals aus CO₂, Wasser und erneuerbarer Energie synthetischer Diesel für Fahrzeuge hergestellt. Auch die erste industrielle Produktionsanlage für CO₂-basierte Schaumstoffkomponenten wurde eröffnet. Diese und alle weiteren Ergebnisse sind ausführlich in dieser Publikation dargestellt.

Die Erfolge zeigen: Wir sind auf dem richtigen Weg. Allerdings besteht weiterhin hoher Forschungsbedarf in relevanten Schlüsseltechnologien wie der Photo- oder Elektrokatalyse. Daher fördert das BMBF mit der Folgemaßnahme „CO₂Plus – Stoffliche Nutzung von CO₂ zur Verbreiterung der Rohstoffbasis“ bis zum Jahr 2019 weitere 13 Verbundvorhaben mit Partnern aus Wissenschaft und Wirtschaft, die sich offenen Forschungsfragen der CO₂-Gewinnung und -Nutzung stellen.

Das BMBF wird sich auch in Zukunft gemeinsam mit innovativen Unternehmen für eine Umsetzung vielversprechender Forschungsergebnisse in die industrielle Praxis einsetzen, um damit wirksame forschungspolitische Beiträge für den Weg zu einer nachhaltigen Wirtschaft zu liefern.



Dr. Georg Schütte
Staatssekretärs im Bundesministerium
für Bildung und Forschung

Liebe Leserin, lieber Leser,

Artikel in nahezu allen großen deutschen Zeitungen, Fachbücher, Beiträge in Fachjournalen, Veranstaltungen und sogar Fernsehbeiträge haben die Thematik „Stoffliche Nutzung von CO₂“ in den letzten Jahren stärker in den Fokus der Öffentlichkeit gestellt. Die Detailtiefe der Berichterstattung deckte dabei das Spektrum von allgemeinübersichtlich bis hin zu rein akademisch ab. Zeitungsartikel sowie Fachbeiträge in Journalen können dabei verständlicherweise nur Teilaspekte der Thematik behandeln. Die veröffentlichten Bücher zur CO₂-Nutzung kommen aus und gehören zur akademischen Welt. Mit der vorliegenden Abschlusspublikation zur BMBF-Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ möchten wir eine Brücke schlagen und so die Thematik umfassend für ein großes Publikum verständlich aufbereiten. Dabei möchten wir dem Leser die Möglichkeit bieten, von einem allgemeinen Überblick hin zu einer detaillierteren Beschreibung des Standes der Technik zu gelangen. Somit haben wir uns zum Ziel gemacht, für interessierte Bürger sowie für Experten aus dem Bereich einen wertvollen Beitrag zu leisten.

Die BMBF-Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ lief im Zeitraum von 2010 bis Ende 2016 und deckte die folgenden Themenschwerpunkte ab: „Stoffliche Nutzung von CO₂“, „Chemische Energiespeicherung“ und „Energieeffiziente Verfahren“. Zu jedem dieser Themenschwerpunkte findet sich in dem vorliegenden Buch ein Übersichtsartikel, in dem die Thematik in ihrer Gesamtheit dargestellt wird. Die Beschreibungen der 33 geförderten Projekte sind den Themenschwerpunkten zugeordnet, wobei bei der kompakten Darstellung der Projekte die zentralen Ergebnisse im Fokus stehen. Im Bereich der „Energieeffizienten Verfahren“ dient ein Artikel zur CO₂-Abtrennung exemplarisch für die thematisch sehr unterschiedlich und breit aufgestellten Projekte.

Im Auftrag des von der DECHEMA durchgeführten wissenschaftlichen Begleitvorhabens der BMBF Fördermaßnahme wurde von der TU Berlin eine Analyse der Hebelwirkung der Fördermaßnahme durchgeführt. Des Weiteren wurde im Rahmen der Begleitmaßnahme versucht, einen Konsens bezüglich einer einheitlichen Herangehensweise von Ökobilanzierungen für die Projekte zur stofflichen Nutzung von CO₂ zu erzielen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten haben uns veranlasst, einen Fachartikel als praktischen Leitfaden zu dieser Thematik zu platzieren. Im Kapitel 4 werden somit methodische Handreichungen zur Bilanzierung von CO₂ für Prozesse in der chemischen Industrie im Fachartikel des ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH dargestellt.

Das Ziel des BMBF, des Projektträgers und der wissenschaftlichen Begleitung war von Anfang an Synergien zwischen den Projekten zu identifizieren und dazu beizutragen, dass diese genutzt werden. Ohne die Bereitschaft der geförderten Projekte und deren Unterstützung hätte dies nicht erreicht werden können. Diese Aussage trifft auch auf die Organisation von erfolgreichen Konferenzen, Workshops und anderen öffentlichkeitswirksamen Veranstaltungen zu. Den Akteuren der geförderten Projekte gilt daher unser ganz besonderer Dank. Darum möchten wir noch einmal die große Unterstützung hervorheben, die wir erfahren haben. Dies gilt selbstverständlich auch für die Erstellung des vorliegenden Buches, insbesondere da einige der Projekte zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Buches bereits seit zwei Jahren beendet waren.

Die Herausgeber danken des Weiteren den Autoren der verschiedenen Beiträge und Herrn Mück für die graphische Umsetzung dieser Publikation.

Die Herausgeber
Alexis Bazzanella, Dennis Krämer

	Seite
I Impressum	
II Grußwort BMBF – Georg Schütte	2
III Vorwort der Herausgeber (DECHEMA)	3
Wissenschaftliches Begleitvorhaben CO₂Net	6
1 Stoffliche Nutzung von CO₂	12
1.1 Stoffliche Nutzung von CO₂: Motivation, Herausforderung, Ausblick (Dipl.-Ing. Dennis Krämer, Dr. Alexis Bazzanella, DECHEMA e.V.)	12
Übersichtsartikel zu den geförderten Projekten:	
1.2 DreamReaction	32
1.3 CO ₂ als Polymerbaustein	37
1.4 DreamProduction	44
1.5 Valery – Energieeffiziente Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO ₂	50
1.6 ECCO ₂ – Kombinatorische elektrokatalytische CO ₂ -Reduktion	54
1.7 COOBAF – CO ₂ -basierte Acetonfermentation	62
1.8 DMEExCO ₂ – Integrierte Dimethylethersynthese aus Methan und CO ₂	68
1.9 DreamPolymers	74
1.10 FfPaG – Feste und fluide Produkte aus Gas	80
1.11 PhotoKat – Entwicklung aktiver und selektiver Photokatalysatoren für die Reduktion von CO ₂ zu C ₁ -Basischemikalien	88
1.12 OrgKoKat – Neue Organokatalysatoren und kooperative Katalyseverfahren für die stoffliche Nutzung von CO ₂ als Synthesebaustein	95
1.13 ACER – Natriumacrylat aus CO ₂ und Ethen	101
2 Chemische Energiespeicherung	107
2.1 Chemische Energiespeicher (Prof. Dr. Michael Sterner, OTH Regensburg)	107
Übersichtsartikel zu den geförderten Projekten:	
2.2 sunfire – Herstellung von Kraftstoffen aus CO ₂ und H ₂ O unter Nutzung regenerativer Energie	133
2.3 CO ₂ RRECT – Verwertung von CO ₂ als Kohlenstoffbaustein unter Verwendung überwiegend regenerativer Energie	142
2.4 SEE – Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz	149
2.5 iC ⁴ : integrated Carbon Capture, Conversion and Cycling	154
2.6 SolarStep – Chemicals Research and Engineering	161
2.7 HyCats – Neue Katalysatoren und Technologien für die solarchemische Wasserstoffherzeugung	172

	Seite
3 Energieeffiziente Verfahren	178
3.1 CO₂ Abtrennung (Prof. Klaus Görner, Universität Duisburg-Essen)	178
Übersichtsartikel zu den geförderten Projekten	
3.2 EffiCO ₂ – Neue Absorbentien zur effizienteren CO ₂ -Abtrennung	198
3.3 CO ₂ -Kompressor – Entwicklung eines miniaturisierten, ölfreien CO ₂ -Kompressors mit integriertem, CO ₂ -gekühltem Elektromotorantrieb für CO ₂ -Großwärmepumpen	202
3.4 InnovA ² – Innovative Apparate- und Anlagenkonzepte zur Steigerung der Effizienz von Produktionsprozessen	208
3.5 Abwärme – Nutzung von Niedertemperaturwärme durch Absorptionskreisläufe zur Kälteerzeugung und Wärmetransformation – Einsatz neuartiger Arbeitsstoffpaare	215
3.6 EP-Wüt – Energieeffiziente Wärmeübertrager	222
3.7 OPHINA – Organophile Nanofiltration für energieeffiziente Prozesse	230
3.8 LICIL – Verfahren zur Gewinnung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose mit Hilfe neuartiger ionischer Flüssigkeiten	233
3.9 Mixed-Matrix-Membranen für die Gasseparation	241
3.10 EEManagement – Energieeffizienz-Management und -Benchmarking für die Prozessindustrie	247
3.11 HY-SILP – Entwicklung von neuartigen, ressourcenschonenden Hydroformylierungstechnologien unter Einsatz von Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Katalysatoren	253
3.12 InReff – Integrierte Ressourceneffizienzanalyse zur Reduzierung der Klimabelastung von Produktionsstandorten der chemischen Industrie	260
3.13 Multi-Phase – Erhöhung der Energieeffizienz und Reduzierung von Treibhausgas-Emissionen durch Multiskalenmodellierung von Mehrphasenreaktoren	267
3.14 IL-WIND – Entwicklung IL-basierter Schmierstoffe für Windkraftanlagen	270
3.15 SIT – Nutzung niederkalorischer industrieller Abwärme mit Sorptionswärmepumpensystemen mittels ionischer Flüssigkeiten und thermochemischer Speicher	273
4 Bilanzierung von CO₂ für Prozesse in der chemischen Industrie – Eine methodische Handreichung – ifeu Heidelberg	276
(Horst Fehrenbach, Axel Liebich, Jonas Harth, Nabil Abdallah, Andreas Detzel, Balint Simon, Thomas Fröhlich, Jürgen Giegrich, ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH)	

CO₂Net – Wissenschaftliche Begleitung und Öffentlichkeitsarbeit zur Fördermaßnahme

Dipl.-Ing. Dennis Krämer, Dr. Alexis Bazzanella, DECHEMA e.V.



Um Förderaktivitäten umfassend zu begleiten, nach außen sichtbar zu machen und die einzelnen Projektverbünde untereinander zu vernetzen, fördert das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der themenbasierten Forschungsförderung sogenannte wissenschaftliche Begleitmaßnahmen. Die Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ wurde durch das Projekt CO₂Net begleitet, das von der DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. von 2010 bis Ende 2016 durchgeführt wurde.

Wesentliche Ziele des Vorhabens waren dabei die Synthese und Aufbereitung von Projektergebnissen sowie die themenübergreifende Vernetzung der geförderten Projekte um Synergien zu nutzen. Zu den Aufgaben von CO₂Net gehörten daher unter anderem die Vorbereitung und Durchführung übergeordneter Veranstaltungen, die Erarbeitung und Bereitstellung von Informationsmaterialien zur Fördermaßnahme, die Aufbereitung der Projektergebnisse für unterschiedliche Zielgruppen sowie die Kontaktpflege zu Schnittstellen vergleichbarer europäischer Forschungsaktivitäten. In der Rolle als zentraler Akteur in der Fachgemeinschaft konnte die DECHEMA umfassend auf die nötigen Informationen zur Analyse und Bewertung der Fördermaßnahme zugreifen. Der folgende Artikel soll einen Rückblick auf die Maßnahmen der Begleitforschung geben, dabei werden die wichtigsten Elemente näher vorgestellt.

Synergien nutzen: Querschnittsthemen erkennen und diskutieren

Eine wesentliche Aufgabe von CO₂Net war die Identifizierung inhaltlicher Überschneidungen der geförderten Verbundprojekte und die Organisation eines fachlichen Austauschs zwischen den Projekten zu solchen Themen. Um Synergien zu erkennen und diskutieren zu können, war es für das Begleitvorhaben wichtig, an den internen Verbundtreffen teilzunehmen. Die identifizierten Querschnittsthemen wurden später im Rahmen von Fachgesprächen adressiert, wobei Vertreter aus den betreffenden Projekten eingeladen wurden und teilnahmen. Ein besonders wichtiges übergreifendes

Thema war die CO₂-Bilanzierung der in den Projekten entwickelten Verfahren. Jedes Projekt verfolgte hier individuelle Ansätze. Eine Vergleichbarkeit der erwarteten Aussagen wird aber nur erreicht, wenn es Konsens bezüglich grundsätzlicher Fragen der Bilanzierung und Allokation von Stoffströmen gibt. In mehreren aufeinanderfolgenden Fachgesprächen arbeiteten die für die CO₂-Bilanzierung in den Projekten verantwortlichen Akteure an einer Vereinheitlichung der Vorgehensweise und der gemeinsamen Festlegung von Bilanzräumen und Allokationsregeln. Diese projektübergreifenden Treffen waren schwerpunktmäßig auf die Thematik zur stofflichen Nutzung von CO₂ beschränkt. Die Resultate der inhaltlichen Arbeit dieser Treffen werden im Kapitel 4 ausführlich beschrieben.

Statuskonferenzen: Anlaufpunkt der Fachgemeinschaft

Die DECHEMA organisierte im Laufe der Fördermaßnahme fünf öffentliche Statuskonferenzen, wobei der Fokus der Veranstaltungen auf der Vorstellung der Projekte und deren Ergebnisse lag. Dabei sollten die Forschungsthemen und Resultate für die Fachgemeinschaft und für ein breiteres Publikum verständlich aufbereitet und präsentiert werden. Die Statuskonferenzen wurden als Anlaufpunkt für die Fachgemeinschaft und als Bühne und Kontaktplattform wahrgenommen und genutzt. Dabei kamen auch Experten zum Thema „Stoffliche Nutzung von CO₂“ zu Wort, die nicht zu den Zuwendungsempfängern gehörten. So bildete sich über die Jahre aus einem kleinen Forschungsgebiet eine feste und wachsende Fachgemeinschaft, bei der sich Vertreter aus Wissenschaft, Industrie sowie Politik engagierten. Über die Jahre und die drei Ausschreibungstermine der Förderbekanntmachung konnte deutlich verfolgt werden, wie sich insbesondere das Themenfeld CO₂-Nutzung immer weiter entwickelte und um neue Forschungsansätze erweitert wurde, die zunehmend auch in Richtung industrielle Umsetzung



gingen. Da die Thematik „Stoffliche Nutzung von CO₂“ auch politische Relevanz hat, z.B. im Rahmen der Energiewende und des Klimaschutzes, wurden die Statuskonferenzen durch politische Diskussionen bereichert. Die Präsenz hochrangiger Vertreter aus der Industrie unterstrich die Bereitschaft der Branche, sich für das Thema zu verpflichten.

Auf Seiten der Bundesregierung zeigte die Bundesministerin für Bildung und Forschung, Prof. Wanka, ihr Interesse und Unterstützung durch die Teilnahme an den Statuskonferenzen 2013 und 2015 jeweils in Berlin. Ein besonderes Highlight 2015 war die Betankung des Dienstwagens der Ministerin mit sunfire-Diesel, synthetisiert aus Wasser und Kohlendioxid unter der Nutzung von erneuerbarer Energie. Die Inszenierung zeigte eindrucksvoll, wie einfach dieser neue Treibstoff in der bereits vorhandenen Infrastruktur genutzt werden könnte.



Auswertung der Datenerhebung und Potenzialabschätzung

Das BMBF ist verständlicher Weise an einer Bewertung der zu erreichenden Hebelwirkungen einer Fördermaßnahme in Bezug zu den zuvor definierten Zielen interessiert. Im Fall der Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ beinhaltet eine solche Bewertung sowohl die ökonomischen Po-

tenziale der entwickelten Technologien als auch die durch die Umsetzung dieser Technologien erreichbaren Einsparungspotenziale bezüglich Energie und CO₂-Emissionen. Um das Potenzial der Forschungsprojekte der Fördermaßnahme projektübergreifend bewerten zu können, wurden die folgenden Indikatoren von den Projekten abgefragt:

- Reduktion von CO₂-Emissionen und anderen Treibhausgasen im Vergleich zum Benchmark-Prozess/Verfahren
- Substitution von fossilen Rohstoffen
- Reduktion des Energieverbrauches
- Abschätzung des Marktpotenzials

Die Annahmen wurden für 2020 und 2030 prognostiziert, um einer entsprechenden Implementierungsphase der Technologien am Markt Rechnung zu tragen. Des Weiteren wurden die Projekte aufgefordert, konservative und optimistische Prognosen zu erstellen. So sollte einerseits aufgezeigt werden, welches Potenzial die entwickelten Technologien bieten, andererseits sollten die vorhandenen Umsetzungshürden berücksichtigt werden. Nichtsdestotrotz wurde bei den Annahmen von einem erfolgreichen Projektverlauf und der konsequenten Umsetzung ausgegangen. Die Daten der einzelnen Projekte wurden gesammelt und in Cluster zusammengefasst. Die Ergebnisse der Umfrage wurden somit ausschließlich aggregiert dargestellt – aus der öffentlichen Darstellung der Ergebnisse konnte somit kein Rückschluss auf einzelne Projekte gezogen werden. Eine Auswertung und die Darstellung der Potenzialabschätzung erfolgte im Rahmen der drei Cluster „Stoffliche Nutzung von CO₂“, „Chemische Energiespeicher“ und „Energieeffiziente Verfahren“.

Darstellung der Projekte in der Öffentlichkeitsarbeit

Die umfassende Darstellung der Fördermaßnahme nach außen war eine zentrale Aufgabe des Begleitvorhabens CO₂Net. Für die Fachöffentlichkeit wurde das Projekt sowie die Fördermaßnahme auf verschiedenen Fachtagungen vorgestellt. Die DECHEMA beteiligte sich bei der Ausformulierung von Pressemitteilungen und schrieb von 2010 bis 2015 mehrere Artikel für Fachzeitschriften, u.a. für die Nachrichten aus der Chemie. In den Jahren 2012 und 2015 organisierte die DECHEMA auf der ACHEMA einen BMBF Messestand zur Fördermaßnahme; auf der ACHEMASIA 2013 in Beijing wurde eine Vortragsession zum Thema stoffliche Nutzung von CO₂ organisiert.



Besonders hervorzuheben ist hierbei die sehr positive Resonanz zum Messestand auf der ACHEMA 2015. Ziel des Messestandes war es, sowohl die Fachöffentlichkeit als auch interessierte fachfremde Besucher über die Fördermaßnahme des BMBF zu informieren und die geförderten Projekte vorzustellen. Die ACHEMA mit ca. 160.000 Teilnehmern aus 110 Ländern und über 3800 Ausstellern bot hierfür eine außergewöhnliche Bühne. Vom 15. bis 19. Juni 2015 wurden im Rahmen der Ausstellerguppe Forschung und Innovation spannende Exponate und aufregende Events rund um die Fördermaßnahme gezeigt. Der thematische Fokus des Messestandes lag auf der Vorstellung der Projekte zu den Themengebieten „Stoffliche Nutzung von CO₂“ und „Chemische Energiespeicherung“, des Weiteren wurde ausgewählten Projekten aus dem Themenbereich „Energieeffizienz“ die Möglichkeit für Projektvorstellungen geboten. Das Konzept des Messestandes zielte darauf ab, eine lebendige Atmosphäre zu schaffen. Auf einer 180 qm großen Fläche wurde die CO₂-Wertschöpfungskette mithilfe eines übergreifenden Modells dargestellt, wobei die geförderten Leuchtturmprojekte DreamProduction und sunfire anhand von Exponaten als Blickfang dienten. Einzelne Stationen der Wertschöpfungskette sowie Exponate wurden mit LED-Streifen verbunden: die Wertschöpfung von der Erzeugung erneuerbare Energie bis zum synthetischen Treibstoff oder CO₂-Kunststoffen konnte so am Messestand zu Fuß verfolgt werden. Vertreter der Projekte waren vor Ort und konnten den Besuchern und Besucherinnen ihre Forschungsergebnisse vorstellen sowie Fragen beantworten. Neben dem Modell und den Exponaten wurden eine „Science Rallye“ für Schüler, ein „Science Slam“ und „Flash Presentations“ organisiert. Der Messestand des BMBF kam bei den Besuchern sowie bei den Betreuern der Exponate zu den geförderten Projekten sehr gut an. Die Standbetreuer berichteten von vielen interessanten Gesprächen mit möglichen Kunden, Zulieferern oder gar Investoren.

Kontaktpflege zu Akteuren aus dem Ausland

Zur Internationalisierung und Initiierung neuer Forschungskoope-
rationen zu den Themen der Fördermaßnahme besuchte die DECHEMA regel-
mäßig internationale Veranstaltungen, um ein Netzwerk von Experten zu
formen. Eine der Zielstellungen war hierbei das Einbringen der Thematik
zur CO₂-Nutzung in die europäische Forschungsförderung. Hierzu nahm
die DECHEMA an Gesprächsrunden beim europäischen Verband der Che-
mischen Industrie (Cefic) und an Veranstaltungen der Europäischen Kom-
mission teil und warb für das Themenfeld. Die deutschen Forschungsakti-
vitäten im Rahmen eines dedizierten BMBF-Förderprogramms wurden in
vielen europäischen Mitgliedsstaaten als vorbildlich und wegweisend be-
zeichnet. Des Weiteren beteiligte sich die DECHEMA, auch auf Wunsch des
BMBF, am EU Projekt „Smart Carbon Dioxide Transformation (SCOT)“. Das
Projekt vereinte Experten zur stofflichen Nutzung von CO₂ in Europa, wobei
eine Vision, eine Roadmap und ein Aktionsplan erstellt wurden. Die Akteure
des Projektes sind aktuell im Begriff einen Verband zur CO₂-Nutzung mit
hoher Industriebeteiligung zu gründen, um im Namen der Fachgemein-
schaft mit einer Stimme an relevanten Stellen für die Thematik werben zu
können. Eines der Hauptziele dabei ist das Thema in der Förderlandschaft
der EU zu verankern.

Weiterentwicklung der Fördermaßnahme: Wo besteht weiterhin Förderbedarf?

Ist das Forschungsfeld nun nach fünf erfolgreichen Jahren abgearbeitet und
besteht kein weiterer Forschungs- und somit Förderbedarf? Gewiss nicht,
im Rahmen der Begleitforschung hat die DECHEMA fortlaufend den wei-
teren Forschungsbedarf im Bereich der stofflichen Nutzung von CO₂ unter-
sucht. Aus den Abschätzungen und Erkenntnissen wurden Empfehlungen
zur Weiterentwicklung der Fördermaßnahme formuliert und anschließend
an den Projektträger und das BMBF weitergeleitet. Die Identifikation von
weiterem Forschungsbedarf auf bestimmten Gebieten wurde entsprechend
für die Gestaltung der BMBF Anschlussfördermaßnahme „CO₂Plus“ berück-
sichtigt.



© COVESTRO

1.1 Stoffliche Nutzung von CO₂

– Motivation, Herausforderung, Ausblick –

Dipl.-Ing. Dennis Krämer, Dr. Alexis Bazzanella, DECHEMA e.V.

1.1.1 Einleitung

1.1.1.1 Motivation

Eine nachhaltige Nutzung von Rohstoffen, Maßnahmen zur Bekämpfung des Klimawandels und die Energiewende sind drei zentrale Herausforderungen unserer Zeit, die durch eine nachhaltige stoffliche Nutzung von Kohlenstoffdioxid, in der Chemie als CO₂ abgekürzt, adressiert werden. Doch die Nutzungspfade und die Wertschöpfung von CO₂ sind komplex und vielschichtig: Es gibt eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten und Produkten, z.B. Kunststoffe, Treibstoffe und Baumaterialien, für die CO₂ als Rohstoff dienen kann. Darüber hinaus ist es keine einfache Aufgabe, zu evaluieren, ob die einzelne Anwendung tatsächlich einen Beitrag zur Nachhaltigkeit liefert. Dazu zählt auch, die für eine Anwendung geeignete Quelle von CO₂ sowie CO₂-Abscheide- und Aufbereitungstechnologien zu finden.

Der folgende Text soll die Beweggründe für eine industrielle Nutzung des reaktionsträgen Verbrennungsprodukts CO₂ darstellen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf technologischen, ökonomischen und politischen Aspekten.

1.1.1.1.1 Kohlenstoff für die Kunststoffproduktion, Petrochemie und Baumaterialien

Chemie umgibt und begleitet uns in allen Lebensbereichen. Die chemische Verarbeitung von Grundstoffen hin zu Produkten hat ebenfalls auf unser aller Leben großen Einfluss: Einerseits tragen chemische Produkte dazu bei, den Lebensstandard für viele Menschen zu erhöhen und ermöglichen eine Energieeinsparung und einhergehende Reduzierung von CO₂-Emissionen (z.B. bei der Wärmedämmung von Gebäuden); andererseits entstehen durch die Produktionsprozesse der chemischen Industrie selbst Emissionen, mit denen sinnvoll und nachhaltig umgegangen werden muss. Der Prozess, das Know-how und die Wertschöpfungsketten – der gesamte Herstellungsprozess von Produkten - bleiben den meisten Menschen im Alltag jedoch weitestgehend verborgen. Für viele Konsumenten ist die chemische Industrie eine „Blackbox“. Dies resultiert daraus, dass die chemische Industrie größtenteils Grundstoffe für andere Branchen herstellt und damit im sogenannten B2B(Business-to-Business)-Bereich tätig bleibt, also ein von Unternehmen zu Unternehmen geführtes Geschäft. Dabei sind die Konsumenten der „fertigen“ Produkte nicht beteiligt. Somit sind die Erzeugnisse der chemischen Industrie in ihren Bestandteilen vielen Menschen nicht geläufig.

Die chemische Industrie stellt eine Vielzahl von Kunststoffen und anderen chemischen Komponenten her, die beim Automobilbau, im Bausektor, in Kosmetika, in pharmazeutischen Produkten und vielen anderen Bereichen

CO₂ als Kohlenstoffquelle für die chemische Industrie?

90 % der organischen Chemikalien sind Sekundärprodukte aus fossilem Kohlenstoff

Kann CO₂ in der Zukunft Erdöl ersetzen?

Anwendungsgebiete für Kunststoffe in Europa 2010

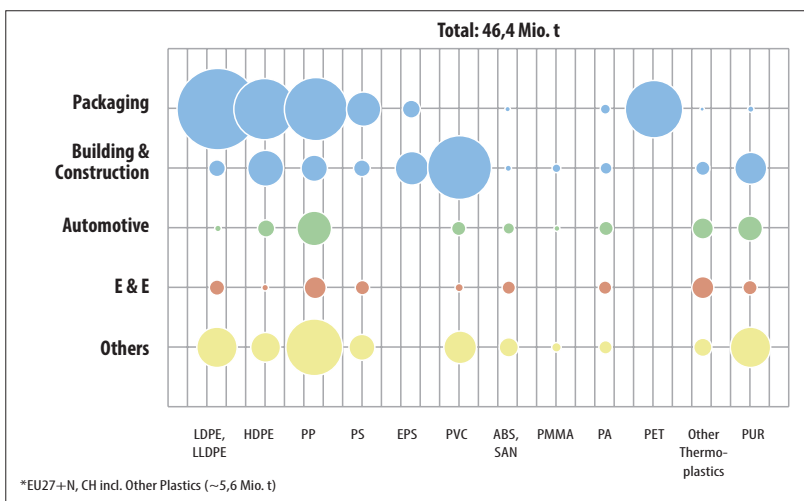


Abb. 1: Anwendungsgebiete für Kunststoffe in Europa 2010 (Quelle: PlasticsEurope Market Research Group; © CHEManager)

Anwendung finden. Für diese Produkte der organischen Chemie ist **Kohlenstoff** essentiell. Kohlenstoff, in der Chemie mit C abgekürzt, ist dank seiner Elektronenkonfiguration geeignet, komplexe Bindungen einzugehen. Diese Eigenschaft des Elements ist Grundlage von Leben auf der Erde und kann für die Weiterverarbeitung von einer Vielzahl von Syntheseprodukten bestens eingesetzt werden. In der Natur kommt es in verschiedenen Formen vor. Chemisch ist Kohlenstoff unter anderem in Carbonaten, Erdöl, Erdgas, Kohle und Kohlendioxid gebunden. Aktuell ist für nahezu alle Kunststoffe, organische Chemikalien und Kraftstoffe Erdöl die Bezugsquelle des benötigten Kohlenstoffs. '2017 verbrauchte die deutsche chemische Industrie insgesamt ca. 17,4 Mio. Tonnen an fossilen Rohstoffen (Erdölprodukte, Erdgas, Kohle)¹¹. Fossile Kohlenstoffquellen sind nicht unendlich verfügbar, der Mensch verbraucht im großen Stil eine knappe Ressource, auf die die Weltwirtschaft aktuell nicht verzichten kann bzw. will. Bei einer Verknappung der endlichen fossilen Rohstoffe verliert die chemische Industrie langsam ihre Rohstoffgrundlage. Die Unternehmen werden somit in der Zukunft gezwungen sein, eine alternative Kohlenstoffquelle zu nutzen, um weiterhin Produkte, die auch heute schon auf dem Markt sind, zu produzieren. Zudem werden Marktprognosen immer ungewisser, da sie nur unter Berücksichtigung von vielen Parametern gemacht werden können. Mit der kontinuierlichen Verknappung von fossilen Ressourcen werden Marktpreisschwankungen durch politisch geprägte und strategische Eingriffe langfristige Planungen bei der Rohstoffversorgung erschweren: Mitte 2014 lag der Ölpreis noch bei 115 Dollar pro Barrel. Aufgrund eines Fracking-Booms in den USA und geopolitisch geprägten Strategien der Ölförderungsländer fiel der Preis Anfang 2016 auf 30 Dollar pro Barrel. Aktuell ist der Preis wieder auf 50 Dollar angestiegen, ein Grund dafür ist, dass sich die OPEC-Mitglieder auf eine reduzierte

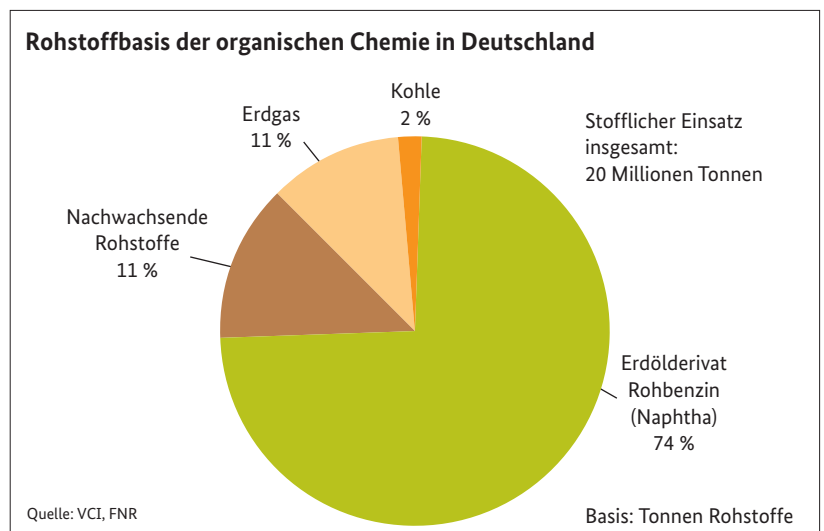


Abb. 2:
Rohstoffmix der organischen
Chemieproduktion
(Deutschland 2017), stofflicher
Einsatz insgesamt ca. 20 Mt.
(Quelle VCI)

Förderung von Rohöl geeinigt haben. Langfristig werden die Preise für fossile Rohstoffe aber mit aller Wahrscheinlichkeit steigen. Um fossile Rohstoffe einzusparen und somit unabhängiger von Rohstofflieferanten zu sein und den oben beschriebenen Planungsunsicherheiten zu entgehen, evaluiert die chemische Industrie die Möglichkeit, CO₂ als Kohlenstoffquelle zu erschließen. Schließlich ist CO₂ aus Kraftwerken und Industrieanlagen, aber auch aus kleinen Biogasanlagen, Brauereien oder Müllverbrennungsanlagen in großen Mengen verfügbar. Dies geht mit der Frage einher: **Kann CO₂ in der Zukunft Erdöl gar ersetzen?**

1.1.1.1.2 Klimawandel und politische Ziele

Ein weiterer Grund für die Nutzung von CO₂ als Rohstoff ist der vom Menschen verursachte Klimawandel. Die Klimaforscher des zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change) sind sich sicher und haben die Weltgemeinschaft überzeugt, dass die aktuellen Klimaveränderungen hauptsächlich dem Ausstoß von CO₂ und anderen sogenannten Treibhausgasen in die Atmosphäre zuzuschreiben sind. Seit Beginn der industriellen Revolution ist die CO₂-Konzentration von ca. 280 ppm zu 400 ppm angestiegen, was zu unterschiedlichsten Veränderungen des Klimas führt und für viele Regionen teils verheerende Auswirkungen hat. Um weiteren Klimaveränderungen entgegenzuwirken und die aktuellen Lebensbedingungen für die Menschen beizubehalten, ist es nötig, die anthropogenen Emissionen von CO₂ und anderen Treibhausgasen drastisch zu reduzieren. Das große Ziel ist es, dass die globale Durchschnittstemperatur nicht höher als 2 °C ansteigt. Im Dezember 2015 haben sich die 195 Mitgliedsländer des UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change) während der COP21 (UN Climate Conference – Confe-

Strategien nach COP21



rence of the Parties) in Paris zu erheblichen Schritten verpflichtet, um das 2-Grad-Ziel zu erreichen – der Vertrag hat einen Horizont bis 2100. Das Abkommen ist seit dem 14. November 2016 in Kraft. Die Maßnahmen werden flexibel und mit Rücksicht auf die Gegebenheiten der verschiedenen Länder ausfallen.¹¹¹

Abb. 3:
Zunahme von Trockenheit,
Überschwemmungen und Stürme:
Resultat des Klimawandels
(Bildquelle v.l.: piyaset-Thinkstock,
AleksandraNov-Thinkstock,
Bob Randall-Thinkstock)

Deutschland hat sich mit dem Klimaschutzplan 2050 zum Ziel gesetzt, die Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2050 um 80 bis 95 % im Vergleich zu 1990 zu reduzieren, wobei bis 2020, 2030 und 2040 Teilziele erreicht werden sollen. Dieses ambitionierte Ziel ist nur mit einem drastischen Einschnitt in die Nutzung von konventionellen fossilen Energieträgern zu schaffen.

Die Staaten einigten sich auf

- ein langfristiges Ziel, den Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur auf deutlich unter 2 °C gegenüber vorindustriellen Werten zu begrenzen;
- das Ziel, den Anstieg auf 1,5 °C zu begrenzen, da dies die Risiken und Folgen des Klimawandels deutlich vermindern würde;
- Anstrengungen dahingehend, dass die weltweiten Emissionen möglichst bald ihren Gipfel überschreiten, wobei den Entwicklungsländern hierfür mehr Zeit eingeräumt wird;
- rasche nachfolgende Emissionssenkungen auf Grundlage der besten verfügbaren wissenschaftlichen Erkenntnisse.

Quelle: Europäische Kommission (aufgerufen am 25.05.2017)
https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de

Die stoffliche Nutzung von CO₂ kann unter bestimmten Voraussetzungen, insbesondere unter Nutzung erneuerbarer Energiequellen, einen Beitrag leisten, um die CO₂-Emissionen verschiedener Sektoren zu senken. Allerdings muss hervorgehoben werden, dass das Mengenpotenzial im Vergleich zu den zurzeit global emittierten Mengen an CO₂ gering ausfällt und die Nutzung von CO₂ somit nicht als alleinige Lösung angesehen werden kann: Die CO₂-Nutzung stellt eine Optimierungsmaßnahme in Sachen CO₂-Fußabdruck für einzelne Prozesse dar. Dies ist vergleichbar mit den vielfältigen Maßnahmen zur Energieeffizienz, die gebündelt einen erheblichen Beitrag zur Reduktion von CO₂-Emissionen leisten. Für die Problematik des Klimawandels gibt es nicht die *eine Lösung*, sondern es müssen viele verschiedene Hebel genutzt werden, um den Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre entsprechend den internationalen Klimaschutzzielen zu stoppen.

Allen voran muss insbesondere der Energiesektor entscheidende Beiträge liefern, um die Emissionen von Treibhausgasen zu reduzieren – erneuerbare Energien werden somit weiter in den Mittelpunkt rücken. Auch der Transportsektor wird sich ändern müssen, eine teilweise Elektrifizierung könnte einhergehend mit der Energiewende ein wichtiger Schritt sein. Beim Ausbau erneuerbarer Energien sind neue Energiespeicherkonzepte wichtig, um fluktuierende Energiequellen bei Windstille und Dunkelheit ersetzen zu können. Die Nutzung von CO₂ kann dazu beitragen, die oben genann-

ten Sektoren miteinander zu koppeln. (Mehr im Themenblock „Chemische Energiespeicher“).

1.1.1.2 Konzept und Portfolio der stofflichen Nutzung von CO₂

Das Portfolio der CO₂-Nutzung ist sehr komplex. CO₂ kann einerseits direkt physikalisch genutzt werden, z.B. als Inertgas bei Verpackungen. Andererseits ist auch eine chemische Umwandlung möglich, d.h., es erfolgt eine chemische oder biotechnologische Umsetzung mit anderen Stoffen. CO₂ eignet sich als Rohstoff für die Herstellung von Spezialchemikalien oder chemischen Grundprodukten, sogenannten Bulk-Chemikalien, aber auch für eine Produktpalette von Spezialanwendungen von Kunststoffen über Treibstoffe bis hin zu mineralischen Baumaterialien. Der Nutzen und die Motivation zur Verwendung von CO₂ variieren hingegen jeweils. Der Einsatzbereich der physikalischen Nutzung ist bekannt und es gibt bereits eine Vielzahl etablierter Verfahren, bei denen CO₂ großtechnisch eingesetzt wird. Durch die Nutzung wird allerdings nicht zwingend CO₂ eingespart: Es wird zwar für die physikalische Nutzung nicht viel Energie benötigt, allerdings wird das eingesetzte CO₂ nach der Verwendung sofort wieder emittiert und die Mengenpotenziale der physikalischen Anwendungen sind äußerst begrenzt. Durch bestimmte Eigenschaften von CO₂ wird es zweckgebunden genutzt. Fossile Rohstoffe zu sparen oder CO₂-Emissionen zu senken stellt in der Regel nicht die Motivation einer physikalischen Nutzung dar. Muss CO₂ jedoch extra für die physikalische Nutzung „hergestellt“ werden, sollte geprüft werden, ob es geeignete nachhaltigere CO₂-Quellen gibt, die ohnehin existieren und verwendet werden könnten.

Anders stellt sich die Lage bei der chemischen Nutzung von CO₂ dar. Dabei wird CO₂ chemisch „umgewandelt“ und reagiert mit anderen Molekülen zu nützlichen Produkten. Dabei ist zu beachten, dass für die chemische Umsetzung von CO₂ in den meisten Fällen viel Energie benötigt wird. Aus ökologischen Beweggründen muss die eingesetzte Energie aus diesem Grund zwingend regenerativ sein. Außerdem ist CO₂ reaktionsträge und muss mithilfe von Katalysatoren – chemischen „Heiratsvermittlern“ – aktiviert werden. Ziel ist es, das CO₂ mit erhöhter Wertschöpfung in nutzbaren Produkten zu fixieren und somit nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch nachhaltig zu agieren. Die CO₂-Fixierungsdauer entspricht dem Lebenszyklus des Produkts. Extremfälle sind Kraftstoffe, da das CO₂ unmittelbar bei der Nutzung wieder freigesetzt wird. Sollte es gelingen, CO₂ aus der Atmosphäre zu gewinnen und für die Kraftstoffproduktion einzusetzen, könnten die Kraftstoffe in der Zukunft deutlich klimaneutraler werden. Stammt das CO₂, das für die Herstellung von Kraftstoffen genutzt wird, aus industriellen Prozessen, so werden fossile Rohstoffe eingespart. Somit dient CO₂ in diesem

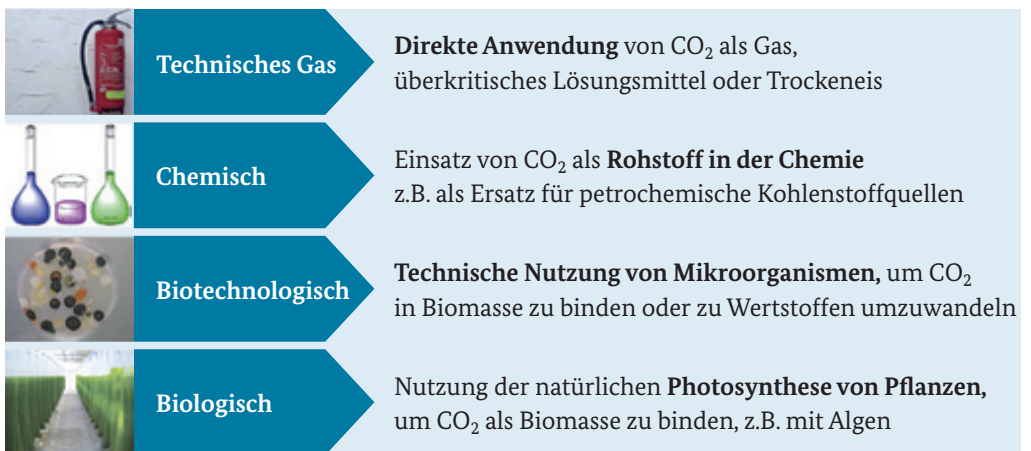
CO₂ als Teil der
„Circular Economy“

Fall, um die Rohstoffbasis zu erweitern und es werden CO₂-Emissionen reduziert, da keine zusätzlichen fossilen Brennstoffe verbrannt werden. Generell muss eine Bilanz des CO₂-Fußabdrucks Aufschluss darüber geben, welches Verfahren am wenigsten zusätzliche CO₂-Emissionen verursacht und ggf. sogar zu einer Reduktion des Fußabdrucks gegenüber dem jeweiligen Referenzverfahren führt. Am Ende ist für jeden einzelnen Prozess an jedem Standort separat zu bewerten, ob es ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist, CO₂ stofflich zu nutzen.

Des Weiteren gibt es eine Vielzahl von biotechnologischen Pfaden, bei denen CO₂ als Rohstoff verwendet werden kann. Bei diesen Anwendungen wird CO₂ mithilfe von Mikroorganismen in Biomasse gebunden oder zu Wertstoffen umgewandelt. Analog zur chemischen CO₂-Nutzung muss bei diesen Verfahren der Gesamtprozess auf seine Nachhaltigkeit untersucht werden. Ferner kann CO₂ biologisch genutzt werden: Natürliche Prozesse wie die Photosynthese von Pflanzen können dazu dienen, CO₂ in Biomasse wie z.B. Algen zu binden.

Die CO₂-Fachgemeinschaft geht davon aus, dass es bis 2030 erste Produkte wie Matratzen tatsächlich auf dem Markt gibt, Baumaterial mit CO₂ konventionellen Materialien Konkurrenz machen und CO₂-Treibstoffe auf den Markt gelangen. Die Vision reicht bis 2050 – bis dahin soll eine regelrechte CO₂-Ökonomie etabliert sein.

Abb. 4:
CO₂-Nutzungspfade
(Quelle: eigene Darstellung)



1.1.2 Stoffliche Nutzung von CO₂

Die stoffliche Nutzung von CO₂ lässt sich in erster Näherung in die zwei Teilbereiche physikalische und chemische Nutzung einteilen. Die physikalische Nutzung von CO₂ als Industriegas ist bereits vielschichtig etabliert. Die chemische Nutzung von CO₂ ist nicht neu, allerdings besteht hier die Möglichkeit, das Molekül auf nachhaltige Weise über neue Synthesewege in eine bereits bestehende und in neue Wertschöpfungsketten einzubinden. Das folgende Kapitel dient als Übersicht über die denkbaren Felder der CO₂-Nutzung.

Wo wird CO₂ bereits genutzt?

- Spritzig, prickelnd, und erfrischend – In der Getränkeindustrie wird CO₂ in Getränken genutzt, um Kohlensäure zu erhalten.
- Feuer löschen – Bei sogenannten „Gaslöschern“ dient CO₂ gleichzeitig als Treibmittel und Lösemittel.
- Frisch und sauber – In der Textilbranche findet CO₂ Verwendung als Reinigungsmittel.
- Klarer Kopf – Der Klimawandel und CO₂ bereiten der Menschheit seit Jahren Kopfzerbrechen. Doch CO₂ kann auch Kopfschmerzen lindern: Es ist Bestandteil von Aspirin.
- Gut verpackt – CO₂ als Schutzgas in der Lebensmittelindustrie, um die Haltbarkeit von Lebensmitteln, wie z.B. Fleisch, zu verlängern.
- Für mehr Wachstum – Aus Ammoniak und CO₂ wird schon seit dem 19. Jahrhundert Stickstoffdüngemittel hergestellt.
- Eiskalt – CO₂ wird als Kühlmittel für verschiedenste technische Prozesse verwendet.

1.1.2.1 Physikalische Nutzung von CO₂

Bei der physikalischen Nutzung von CO₂ wird das gesamte Molekül direkt ohne chemische Veränderung verwendet. Die Motivation der physikalischen Nutzung von CO₂ liegt in den nützlichen Eigenschaften des Stoffs: CO₂ ist nicht entflammbar, nicht toxisch und inert, es erreicht den superkritischen Zustand leicht und es besitzt unter Kältemitteln ein vergleichsweise niedriges Treibhauspotenzial. CO₂ wird somit als Kühlmittel für eine Vielzahl von Prozessen eingesetzt. In der Lebensmittelbranche dient es als Schutzgas zum Verlängern der Haltbarkeit von Lebensmitteln, in der Getränkeindustrie dient es zur Erzeugung von Kohlensäure oder zum Entkoffeinieren von Kaffee. CO₂ dient zudem als Treibmittel und Lösemittel in Feuerlöschern, als Reinigungsmittel in der Textilbranche, als Extraktionsmittel und zum Imprägnieren von Holz.

Unter der physikalischen Nutzung von CO₂ wird auch das sogenannte „**Enhanced Oil/Gas Recovery**“ (EOR, EGR) gezählt. CO₂ wird bei diesem Verfahren in Erdgas- und Erdölfelder eingepresst, dadurch wird der Förderdruck und somit die Ausbeute der Lagerstätte erhöht. Hierbei werden ca. 20 Mio. Jahrestonnen CO₂ unter der Erde gespeichert. Es ist hauptsächlich ein Mittel zur Verbesserung der Öl- und Gasförderung, durch die die Förderung an einer Lagerstätte länger profitabel bleibt.

Die oben genannten Anwendungen wurden nicht aus Nachhaltigkeitsgründen etabliert. Diese Pfade müssen allerdings berücksichtigt werden, sofern CO₂ in einem Prozess anfällt und nicht auf andere Weise verwertet werden kann.

CO₂ kann somit in fester, flüssiger oder gasförmiger Form eingesetzt werden. Die direkte physikalische Nutzung von CO₂ ist **nicht energieintensiv**, allerdings wird – mit Ausnahme von EOR/EGR – nach der Nutzung das CO₂ direkt in die Atmosphäre freigegeben. Eine Senkung von CO₂-Emissionen kann so also nicht erreicht werden.

1.1.2.2 Chemische Nutzung von CO₂

Bei der chemischen oder biotechnologischen CO₂-Nutzung dient CO₂ als Edukt in Reaktionen. Die chemische Nutzung von CO₂ ist prinzipiell keine neue Idee, denn einige Verfahren sind bereits lange bekannt und werden industriell angewendet. Die Palette von Produkten, bei denen CO₂ als Reaktionspartner eingesetzt werden kann, reicht von Grundchemikalien über Polymere und Spezial-Chemikalien bis hin zu synthetischen Kraftstoffen. Eine klare Aufteilung CO₂-basierter Produkte in Chemikalien und Kraftstoffe ist in einigen Fällen nicht sinnvoll, da z.B. Methanol für beide Bereiche von Bedeutung ist. Die Abbildung auf der nächsten Seite zeigt einige der zahlreichen Zielprodukte CO₂-basierter Synthesen.

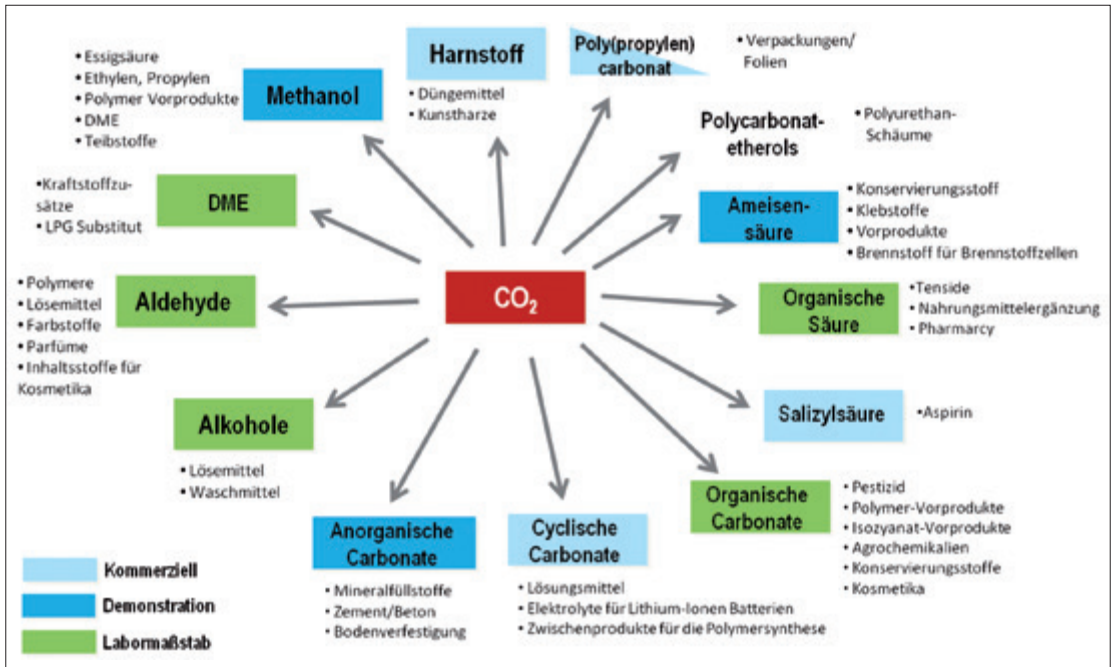
1.1.2.2.1 Großkommerzielle Verfahren

Insgesamt werden weltweit derzeit ca. 110 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr als Chemierohstoff verwendet. Die folgenden Synthesen und Produkte stellen dabei die wichtigsten etablierten Pfeiler zur stofflichen Nutzung von CO₂ dar.

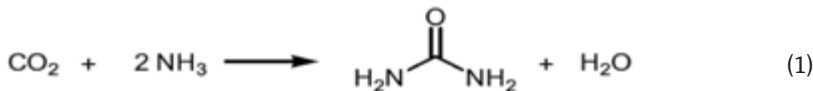
1.1.2.2.1.1 Harnstoffsynthese

Bei der Harnstoffsynthese reagiert CO₂ mit Ammoniak zu **Harnstoff**. Harnstoff wiederum kann als ein Stickstoffdüngemittel dienen oder als Ausgangsstoff der chemischen Industrie für die Herstellung weiterer Chemikalien, wie z.B. Harnstoffharzen. Die Harze sind als Klebstoff, zur Imprägnierung oder Isolierung geeignet. Die jährliche Produktionsmenge von Harnstoff beträgt ca. 150 Mio. Tonnen, wobei ca. 110 Mio. Tonnen CO₂ stofflich verwertet

Mengenmäßig ist die Harnstoffproduktion mit Einsatz von CO₂ unter den CCU-Anwendungen am bedeutendsten



werden. Ammoniak- und Harnstoffanlagen sind üblicherweise integriert, sodass das CO₂ für die Harnstoffsynthese direkt aus der Synthesegaserzeugung für die Ammoniakproduktion entnommen wird. Gleichung (1) zeigt die Harnstoffsynthese:



1.1.2.2.1.2 Kolbe-Schmitt-Synthese zu Salizylsäure

Ein weiteres Beispiel für die etablierte chemische Nutzung von CO₂ ist die sogenannte **Kolbe-Schmitt-Synthese**, wobei Natriumphenolat und CO₂ nach Gleichung (2) zu Salizylsäure umgesetzt wird. Salizylsäure kann weiter zu Farb- und Riechstoffen verarbeitet werden. Des Weiteren ist es ein Baustein zur Erzeugung des Wirkstoffs Acetylsalizylsäure, bekannt als AspirinTM. Die jährliche Produktion von Salizylsäure beträgt ca. 70.000 Tonnen, wobei 25.000 Tonnen CO₂ zum Einsatz kommen.

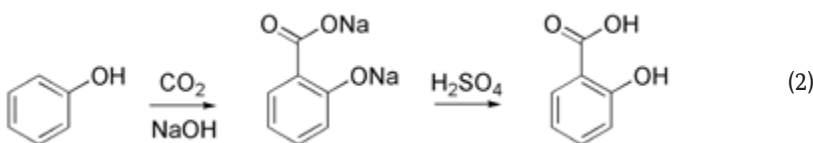
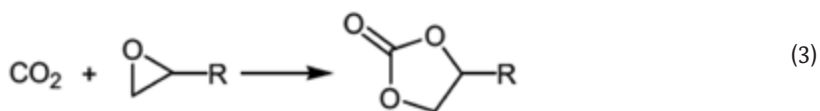


Abb. 5:
Zielprodukte CO₂-basierter
Synthesen

1.1.2.2.1.3 Cyclische Carbonate

Ebenfalls etabliert ist die Herstellung cyclischer Carbonate mit Epoxiden als Reaktionspartner für CO₂ entsprechend Gleichung (3). Die jährlichen Produktionsmengen liegen bei ca. 80.000 Tonnen, wobei 40.000 Tonnen CO₂ genutzt werden. Cyclische Carbonate werden als Lösemittel, Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien und als Zwischenprodukte für die Polymersynthese genutzt. Die folgende Abbildung zeigt die Herstellung cyclischer Carbonate aus Epoxiden:



1.1.2.2.1.3 Methanolsynthese

Ein weiterer industrieller Prozess, bei dem CO₂ in allerdings geringen Mengen als Reaktionspartner wasserstoffreichem Synthesegas zugegeben wird, ist die Methanolsynthese. Die globale Produktion von Methanol liegt bei ca. 80 Mio. Jahrestonnen, für die ca. 2 Mio. Tonnen CO₂ zum Einsatz kommen. Die in Gleichung (4) beschriebene Synthese von Methanol direkt aus CO₂ und Wasserstoff ist in großindustriellem Maßstab bisher nicht umgesetzt, wird aber bereits als kleinere kommerzielle Anlage betrieben (siehe Kapitel 1.2.2.2 CRI)



1.1.2.2.2 Verfahren in der Demonstrationsphase und kommerzielle Anlagen in der Markteinführung bzw. Wachstumsphase

Einige Verfahren zur stofflichen Nutzung von CO₂ stehen an der Schwelle zur Markteinführung. Für die beschriebenen Produkte und Prozesse in diesem Kapitel wurden bereits Demonstrationsanlagen errichtet bzw. werden einige dieser Produkte seit kurzem am Markt angeboten.

1.1.2.2.2.1 Polymere

Polymere sind chemische Stoffe, die einfach ausgedrückt aus vielen gleichen Atomgruppierungen bestehen, die wiederholt aneinandergereiht sind und lineare oder verzweigte Ketten bilden. Synthetische Polymere werden Kunststoffe genannt.

Die Herstellung von Kunststoffen erfolgt durch Verknüpfung von Polymerbausteinen, den sogenannten Monomeren. CO₂ kann dabei selbst als Monomer dienen und direkt in eine Polymerkette eingebaut werden, oder es können Monomere eingesetzt werden, die zuvor aus Synthesen mit CO₂ entstanden sind. Von CO₂-basierten Kunststoffen verspricht sich die chemische

Industrie neue innovative Produkte, die neue oder verbesserte Materialeigenschaften aufweisen. Denn je nach Wahl des Ausgangsmaterials kann ein Kunststoff auch sehr unterschiedliche Werkstoffeigenschaften aufweisen: hart, spröde, elastisch, weich, aufschäumbar etc. Diese vielfältigen Werkstoffeigenschaften machen Kunststoffe wirtschaftlich attraktiv. Ein weiterer Anreiz für den Einsatz von CO_2 in der Synthese von Kunststoffen kann ein umweltfreundlicher Herstellungsprozess sein mit weniger prozessbedingten CO_2 -Emissionen oder mit geringerem Einsatz fossiler Rohstoffe. Dies ist für einen gegebenen CO_2 -basierten Prozess durch eine Ökobilanz im Vergleich mit dem etablierten rein auf fossilen Rohstoffen basierten Verfahren zu überprüfen.

Eine Polymerreaktion, die Herstellung von Polyether-carbonat-Polyolen, einem Bestandteil des weit verbreiteten Massenkunststoffs Polyurethan, wurde im Rahmen des Projekts „DreamReaction“ innerhalb der BMBF-Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO_2 “ entwickelt. In diesem Projekt wurden grundlegende Untersuchungen durchgeführt, um die katalytische Herstellung von monomeren und polymeren Carbonaten auf Basis von CO_2 zu erforschen. Das Ziel war es, Polyether-carbonat-Polyole aus CO_2 und Epoxiden zu synthetisieren. Polyole bezeichnen eine Gruppe von organischen Verbindungen, die sogenannte Hydroxylgruppen als wiederkehrendes Strukturelement enthalten. Den Akteuren des Projektes ist es gelungen, unter der Koordination von COVESTRO Polyether-carbonat-Polyole mit überragenden Materialeigenschaften mithilfe von geeigneten Katalysatoren und unter Nutzung von CO_2 herzustellen. Durch eine Ökobilanz der RWTH



Abb. 6:
Fertiggestellte Mini-Plant-
Anlage für die Produktion
von CO_2 -haltigen Polyolen

Aachen konnte zudem nachgewiesen werden, dass der CO₂-Fußabdruck des Gesamtprozesses im Vergleich zum Referenzprozess deutlich reduziert wird. Dies ist maßgeblich auf den teilweisen Ersatz des fossil basierten Epoxids in der Synthese durch CO₂ zurückzuführen.

Im Rahmen eines zweiten Projektes – DreamProduction – wurde in Leverkusen eine Pilotanlage errichtet. Nach der erfolgreichen Testphase dieser Anlage hat COVESTRO mit eigenen Mitteln eine kommerzielle Anlage in Dormagen aufgebaut, die 2016 in Betrieb genommen wurde. Das Zielprodukt ist das neuartige Polyol mit einem CO₂-Anteil von 20 %. Das Polyol ist eine zentrale Komponente für einen Polyurethanschaum, der für die Herstellung von Schaumstoffmatratzen genutzt werden soll. Die kommerzielle Anlage in Dormagen hat eine Produktionskapazität von 5.000 Tonnen Polyether-carbonat-Polyol im Jahr. Das eingesetzte CO₂ stammt dabei aus einer am Standort vorhandenen Ammoniakanlage der Firma Ineos.

Doch COVESTRO ist nicht das einzige Unternehmen, das bereits Polymerprojekte umsetzt: In den USA betreibt NOVOMER eine kommerzielle Anlage für Polycarbonate und Polyole, in Japan werden 65 bis 260 Kilotonnen Bisphenol-A-Polycarbonat im Jahr in fünf kommerziellen Anlagen produziert und in China betreibt Jinlong-Cas Chemail Co. eine Anlage, um 10.000 Tonnen Poly(propylen)carbonat im Jahr zu produzieren. Das Mengenpotenzial von Poly(propylen)carbonat wird auf ca. 50.000 Tonnen im Jahr geschätzt.

1.1.2.2.2 Synthetische Kraftstoffe

Synthetische Kraftstoffe bieten ein hohes Potenzial für die Nutzung von CO₂. Wäre man in der Lage, alle flüssigen Kraftstoffe weltweit aus CO₂ herzustellen, so wären je nach zukünftigem Bedarf an Kraftstoffen **3 bis 5 Mrd. Tonnen CO₂** für die Herstellung notwendig. Des Weiteren sind CO₂-basierte Kraftstoffe sehr attraktiv, da sie in einen Markt mit einer bereits existierenden Infrastruktur eingeführt werden können. Wie bereits beschrieben, können synthetische Treibstoffe darüber hinaus zur chemischen Energiespeicherung von Überschussstrom aus erneuerbaren Energiequellen genutzt werden, um zeitliche und räumliche Engpässe bei der Energieversorgung zu überbrücken. Es existieren bereits Demonstrationsanlagen, die CO₂ als Baustein für die Herstellung von synthetischem Diesel, synthetischen Otto-Kraftstoffen, Kerosin, Methan und Methanol nutzen.

Für die Herstellung von CO₂-basierten, flüssigen Kraftstoffen spielen die Wasserstoffherzeugung durch **Elektrolyse**, die **umgekehrte Wasser-gas-Shift-Reaktion** zur Erzeugung von Synthesegas und anschließende Umwandlungsverfahren, wie die **Fischer-Tropsch-Synthese** (FT-Synthese) bedeutende Rollen. Wasserstoff (H₂) ist als Baustein zur CO₂-Reduktion bei

der Erzeugung von synthetischen Kraftstoffen essentiell. Bei der **Elektrolyse** wird Wasser zu H_2 und Sauerstoff (O_2) gespalten (Gleichung (x)). Der Energiebedarf der Elektrolyse ist sehr hoch und die benötigte elektrische Energie für den Prozess muss im Sinne des Klimaschutzes zwingend aus erneuerbaren Quellen generiert werden. Einige Konzepte sehen dabei die Nutzung von wechselnd anfallendem regenerativem Überschussstrom vor.

Elektrolyse: $3 \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow 3 \text{H}_2 + 1,5 \text{O}_2$ (289,5 kJ/Mol)

H_2 wiederum kann mit CO_2 durch die **umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS)** zu einem Gasgemisch von CO und H_2 umgesetzt werden (Synthesegas), als Nebenprodukt dieses Prozesses fällt Wasser an.

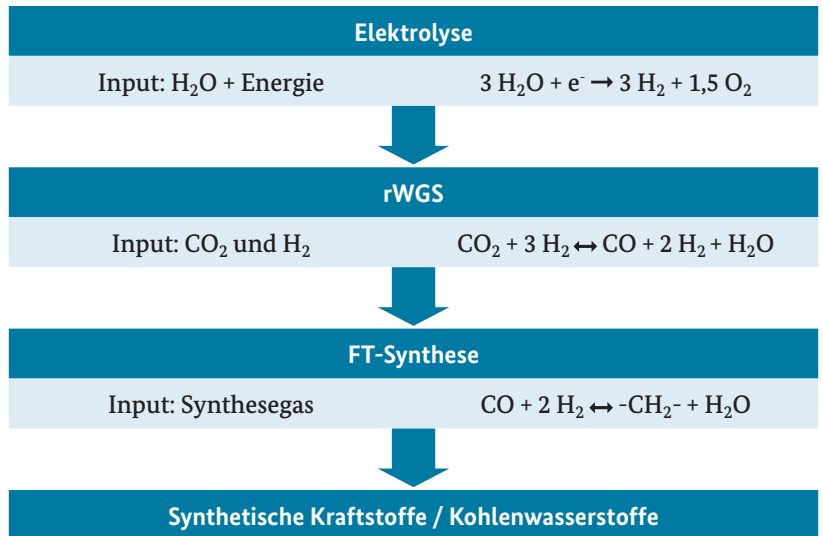
Reverse Wassergas Shift-Reaktion: $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Die Fischer-Tropsch (**FT**)-**Synthese**, bei der ausgehend von Synthesegas aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen, wie Kohle, Erdgas, Erdöl und Biomasse, Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlängen als Zielprodukte synthetisiert werden können, stellt den letzten Schritt bei der Nutzung von CO_2 für synthetische Kraftstoffe dar. Das von Franz Fischer und Hans Tropsch 1925 entdeckte Verfahren, vornehmlich zur Konvertierung von Kohle in flüssige Produkte, wurde im 2. Weltkrieg in Deutschland eingesetzt, um die Versorgung von Kraftstoffen aufrecht zu erhalten. In Zeiten, in denen Erdgas knapp und teuer wird, stellt das Verfahren eine Möglichkeit dar, aus Synthesegas Benzin, Diesel, Kerosin und Produkte für die Chemieindustrie herzustellen. Gleichung (x) stellt die Synthese schematisch dar.

FT-Synthese: $n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow -(\text{CH}_2)_n- + n \text{H}_2\text{O}$ (x)

Das Dresdner Unternehmen sunfire nutzt diesen Syntheseweg, um aus CO_2 , Wasser und erneuerbaren Energien Kraftstoffe für Autos, Schiffe und Flugzeuge sowie Chemikalien herzustellen. sunfire hat im Rahmen des gleichnamigen BMBF-geförderten Projekts eine Pilotanlage für die Produktion von synthetischem Kraftstoff in Dresden aufgebaut. Dabei wird die Abwärme der Fischer-Tropsch-Synthese genutzt, um Wasserdampf zu erzeugen, der in einer besonders effizienten Hochtemperaturelektrolyse zu Wasserstoff gespalten wird, was die Effizienz des Gesamtprozesses erheblich erhöht. Zu erwähnen ist auch, dass die eingesetzte Dampfphasen-Elektrolyse reversibel als Brennstoffzelle betrieben werden kann, d.h. bei Stromknappheit aus dem vorher erzeugten H_2 wieder Strom generiert werden kann. Die Anlage wurde 2014 eröffnet und hat eine Kapazität von ca. 1 Barrel (159 l) Kraftstoff pro Tag.

Bekannte Prozesse neu verknüpft:



Bei der **Methanisierung**, auch **Sabatier-Prozess** genannt, kann aus CO₂ und Wasserstoff Methan nach Gleichung (y) hergestellt werden:



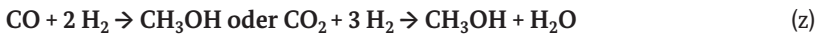
Der Autohersteller Audi hat 2013 eine **Demonstrationsanlage** bestehend aus einer 6-MW-Elektrolyse und Methanisierungsanlage in Werlte in Betrieb genommen. Dort wird mithilfe von erneuerbaren Energien über PEM-Elektrolyse Wasserstoff erzeugt, der dann mit CO₂ aus einer Biogasanlage zu Methan umgesetzt wird. Audi testet mit dem sogenannten „Audi E-gas“ Möglichkeiten, um Autos oder andere Gasabnehmer wie z.B. Haushalte mit alternativ erzeugtem Gas zu versorgen. Die Anlage speist ca. 1.000 Tonnen Gas im Jahr in das Gasnetz. Nach Angaben von Audi werden dabei ca. 2.800 Tonnen CO₂ verwertet.

Methan und Methanol können sowohl energetisch als auch als Rohstoff in der chemischen Industrie genutzt werden

Methanol ist nicht nur ein Grundstoff der chemischen Industrie, er kann auch direkt als Kraftstoff eingesetzt werden oder zur Synthese von Kraftstoffkomponenten dienen. Zurzeit ist in der Europäischen Union eine Beimischung von Methanol zu Benzin bis zu 3 % erlaubt. Des Weiteren ist Methanol Vorprodukt von z.B. Methyl-tert-butylether (MTBE), Dimethylcarbonat (DMC) und Dimethylether (DME). MTBE wird Ottokraftstoffen als Klopfschutzmittel zugesetzt, DMC bietet eine Alternative zu Ottokraftstoffen und DME kann als Ersatz von Dieselloststoff genutzt werden.

Die Herstellung von Dimethylcarbonat (DMC) von Methanol und CO_2 ist mit hohen Ausbeuten möglich. Dimethylether (DME) kann auch direkt aus H_2 und CO_2 hergestellt werden.

Die Synthese von Methanol erfolgt üblicherweise über Synthesegas, einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, sie kann aber teilweise oder vollständig auf CO_2 und Wasserstoff basieren, Gleichung (z):



Carbon Recycling International hat auf Island die bislang weltgrößte Power-to-Methanol-Anlage errichtet. Dort werden im Jahr ca. 5.500 Tonnen CO_2 zur Herstellung von Methanol genutzt. Die Anlage wird mit Energie versorgt, die auf Island hydrothermal oder geothermal erzeugt wurde. Mit Strom wird H_2 erzeugt, der mit CO_2 mithilfe eines Katalysators zu Methanol umgewandelt wird. Das CO_2 wird aus dem Abgas einer Geothermie-Anlage abgefangen, die am Standort der Power-to-Methanol-Anlage steht.

1.1.2.2.3 Ameisensäure

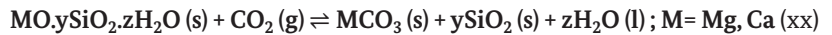
Durch die Hydrierung von CO_2 entsteht auf der nächsten Stufe Ameisensäure (HCO_2H). Ameisensäure ist eine Industriechemikalie, die z.B. zur Neutralisation von alkalischen Reaktionsgemischen, als Konservierungsoff in der Lebensmittelindustrie, zur Gerbung in der Lederindustrie und in der Kunststoffindustrie zur Verklebung von Polyamid genutzt werden kann. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, Brennstoff für Brennstoffzellen mithilfe der Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure zu erzeugen. Kleine Demonstrationsanlagen mit einer Kapazität von bis zu 350 kg Ameisensäure im Jahr mit Nutzung von CO_2 wurden bereits erfolgreich getestet. Zu erwähnen ist noch das Projekt „Energieeffiziente Elektrochemie im Mikroreaktor 2.0“, das von der Universität Stuttgart koordiniert wird. Das Ziel des anwendungsorientierten Forschungsprojektes ist es, ein energieeffizientes elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure aus CO_2 -Emissionen zu entwickeln. Die elektrochemische Umwandlung von CO_2 in Ameisensäure soll in Mikroreaktoren erfolgen und ermöglichen, regenerative Energie wie z.B. Photovoltaik oder Windkraft zu nutzen und zu speichern. Zu einem späteren Zeitpunkt ist geplant, zu evaluieren, wie viel CO_2 umgewandelt werden könnte und ob das Verfahren wirtschaftlich relevant für Unternehmen sein kann.

2.2.2.4 Anorganische Carbonate (Mineralien / Baumaterialien)

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit, CO_2 stofflich zu nutzen, bietet die Bauindustrie. CO_2 kann mit Silikaten und oxidischen Mineralien in anorganische Carbonate eingebunden werden, das wiederum für Baumaterialien wie Zement und somit auch als Bindemittel zur Herstellung von

Eine Vision ist es, ein gesamtes Gebäude mit einem negativen CO_2 -Fußabdruck mithilfe von Zement, der aus mineralisierten Abfällen und CO_2 -Emission hergestellt wurde, zu errichten

Beton Verwendung finden kann. Diese Art der stofflichen Nutzung ist eine wirkliche Senke von CO₂, da die gebildeten Carbonate über geologische Zeiträume stabil bleiben. Der Prozess findet in der Natur sehr langsam statt und bindet jährlich viele Mio. Tonnen CO₂, bei der technischen Anwendung muss der Prozess stark beschleunigt werden, um für eine industrielle Nutzung in Frage zu kommen (siehe Gleichung xx).



Insgesamt muss bei der CO₂-Fußabdruck-Bewertung berücksichtigt werden, dass bei der Mineralisierung auch energieintensive Verfahren für die Aufbereitung nötig sind, wie z.B. Mahlen und die Reaktion bei hohen Temperaturen. Dennoch wird diesem Bereich der CO₂-Nutzung ein sehr hohes Potenzial zugerechnet, da Zement der meistgenutzte Werkstoff weltweit ist. Die Zementindustrie hat ein großes Interesse, den eigenen CO₂-Ausstoß zu minimieren, denn 5 % der gesamten CO₂-Emissionen können der Zementindustrie zugeschrieben werden.

Das britische Unternehmen Carbon8 behandelt industrielle Abfälle mit CO₂ zur Erzeugung von Mineralien, die als Betonaggregat oder Baustoff genutzt werden können. Das patentierte Verfahren Accelerated Carbonation Technology (ACT) bietet eine schnelle und günstige Möglichkeit, Abfälle und Mineralien zu verarbeiten. Das CO₂-Produkt kann als Beton, technisch entwickeltes Schüttgut oder Baumaterialien mit spezialisierten Eigenschaften verwendet werden. Das Unternehmen Recoval aus Belgien stellt mithilfe von CO₂ Granulate her, die z.B. für den Straßenbau genutzt werden können. Auch die Unternehmen HeidelbergCement, Shell, Lafarge, Saint Gobain und ArcelorMittal forschen daran, CO₂ in Baumaterialien einzubinden. In Deutschland besteht zudem Interesse an der Umsetzung solcher Projekte.

2.2.3 Grundlagenforschung zur Nutzung von CO₂

Um die stoffliche Nutzung von CO₂ flächendeckend etablieren zu können, ist weiterhin ein hoher Bedarf an Grundlagenforschung nötig. Dies betrifft alle Teilbereiche der CO₂-Nutzung. Im folgenden Teil soll die Bedeutung der Katalyse hervorgehoben werden.

1.1.2.2.3.1 Katalyse

Wie bereits beschrieben, sind die größten Hürden zur industriellen CO₂-Nutzung das niedrige energetische Niveau und die Reaktionsträgheit des Moleküls. Im Bereich der Grundlagenforschung hat die Katalyse daher einen besonderen Stellenwert, da sie eine Schlüsselrolle spielt, um CO₂ zur Reaktion zu bewegen. Dafür ist ein fundamentales Verständnis nötig, um die entsprechenden Mechanismen zu verstehen. Die Katalyse, die dazu beitragen kann, CO₂ zu einem interessanten Reaktionspartner für die Synthese von chemi-

Katalyse ist ein Schlüssel für eine effiziente CO₂-Nutzung

schen Produkten in der Prozessindustrie zu machen, ist wiederum vielschichtig. Es gibt auf der einen Seite die **homogene Katalyse**, dabei erfolgt eine chemische Reaktion von Edukten mit einem Katalysator in Lösung. Die homogene Katalyse wird unter anderem zur CO₂-Hydrierung und -Dehydrierung von Ameisensäure angewendet. Bei der **heterogenen Katalyse** liegt der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand vor als die Edukte, in der Praxis wird meist ein Katalysator als Feststoff genutzt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist es, dass der Katalysator im Vergleich wieder leicht von den Edukten bzw. Produkten getrennt werden kann. Bei der Synthese von Grundchemikalien, wie bei dem Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese oder der Methanolherstellung haben heterogene Katalysatoren einen entscheidenden Anteil am ökonomischen Erfolg dieser Verfahren. Auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird die heterogene Katalyse eingesetzt. Die **Elektrokatalyse** fällt in den Bereich der heterogenen Katalyse, wobei hier die Aktivierungsenergie elektrochemischer Reaktionen gesenkt wird. In der Elektrochemie sind im Zusammenhang mit der CO₂-Nutzung die Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff oder die gemeinsame Elektrolyse von Wasser und CO₂ im Fokus der Forschungsarbeiten, wie z.B. Katalysatoren, die maßgeblich dazu beitragen, die Lebensdauer von Brennstoffzellen zu erhöhen. Bei der **Photokatalyse** wird durch Licht eine chemische Reaktion ausgelöst. Die effiziente Nutzung des Sonnenlichts, um die Reaktionsträgheit von CO₂ zu überwinden, wäre ein Durchbruch für die chemische Energiespeicherung. Wenn man gleichzeitig und gekoppelt photokatalytisch aus Wasser Wasserstoff als Reaktionspartner für CO₂ erzeugen könnte, entspräche dies der technischen Realisierung des in der Natur vorkommenden Prozesses der Photosynthese und es ließen sich sogenannte „Solar fuels“ oder Ameisensäure direkt mithilfe erneuerbarer Energien erzeugen. Doch dieses Feld der Photokatalyse ist eindeutig der Grundlagenforschung zuzuordnen: Wichtigstes Ziel ist es, die Ausbeuten deutlich zu erhöhen. Ein weiteres Feld ist die **Biokatalyse**, in der Enzyme oder Mikroorganismen (ganze Zellen) eingesetzt werden, um, in diesem Fall, CO₂ zu Wertprodukten umzusetzen. Einige Mikroben ernähren sich von CO₂ und wandeln es in neue Stoffe um. Die Mikroorganismen benötigen dazu Energie, Sonnenlicht, Wärme oder auch elektrischen Strom. Letzteres nutzt man in der **mikrobiellen Elektrosynthese**, bei der man mithilfe von elektroaktiven Mikroorganismen Chemikalien wie z.B. Acetat, Ethanol, Butyrate, Butanol, Aceton oder Methan herzustellen versucht. Mit Elektrizität und den CO₂-verwertenden Organismen soll in der Zukunft auch Biokunststoff hergestellt werden. Das in der BMBF-Fördermaßnahme CO₂Plus geförderte Projekt „BioElectroPlast“ hat das Ziel, genau auf diesem Weg Bioplastikmaterial zu erzeugen.

Ein weiteres Forschungsfeld, das das Ziel hat, die Funktion von Katalysatoren positiv zu beeinflussen bzw. sogar zu ersetzen, ist nicht thermisches

Plasma. Darunter werden Teilchengemische mit geladenen Komponenten, Ionen und Elektronen verstanden, bei denen sich die Temperaturen der enthaltenen Teilchenarten stark unterscheiden. Mithilfe von Plasma sollen neue direkte synthetische Pfade im Vergleich zur „gewöhnlichen“ katalytischen CO₂-Hydrierung gefunden werden. So könnte CO₂ durch die Plasma-Chemie effektiv und effizient bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck aktiviert werden. Die hohe Temperatur der Elektronen bestimmt die ungewöhnlichen chemischen Eigenschaften von nicht thermischem Plasma. Diese neuen Eigenschaften geben Katalytikern Raum, um neue Materialien zu verwenden, denn Plasmaanwendungen beeinflussen die Elektrochemie, Photochemie, Strahlenchemie und die homogene sowie heterogene Katalyse. Für Plasmaanwendungen muss viel Energie aufgebracht werden, d.h., eine Versorgung mit erneuerbarer Energie ist notwendig.

1.1.2.3 Fazit

Die stoffliche Nutzung von CO₂ ist facettenreich: Treibstoffe, Kunststoffe und Baumaterialien können mithilfe des Verbrennungsproduktes hergestellt werden. Chemiker, Ingenieure, Biotechnologen sowie Ökobilanzierer, Ökonomen und Politiker müssen gemeinsam daran arbeiten, sinnvolle Pfade für die stoffliche Nutzung von CO₂ zu identifizieren und zu erforschen, technisch zu realisieren und die Rahmenbedingungen zu schaffen, um CO₂ sinnvoll in die Wertschöpfung einzubinden. Nur wenn alle an einem Strang ziehen, kann das gesamte Potenzial der stofflichen Nutzung von CO₂ ausgeschöpft werden. Auf der technischen Seite können Prozesse durch Innovationen effizienter gestaltet werden und neue Katalysatoren können dazu beitragen, weniger Energie bei der CO₂-Umsetzung aufbringen zu müssen. Es gibt aber auch Hürden für die CO₂-Nutzung, die aufgrund des freien Marktes vorhanden sind: Durch den aktuell relativ niedrigen Preis für fossile Rohstoffe bleiben die CO₂-Produkte wie Kunst- und Treibstoffe vorerst Nischenprodukte. Um schnell aus dieser Position zu kommen, ist es nötig, dass die Politik Rahmenbedingungen schafft, die Prozesse zur stofflichen Nutzung von CO₂ gegenüber von konventionellen Verfahren wettbewerbsfähig machen. Dies kann durch die Anpassung des EU ETS und Änderungen in relevanten EU-Direktiven für Rohstoffe, Treibstoffe und Abfälle geschehen. Ein weiteres denkbare Konzept wären politische Anreizinstrumente wie eine Steuererleichterung für CO₂-Nutzungspfade, die eine Reduzierung des Einsatzes fossiler Rohstoffe incentivieren.

Um die Rohstoffbasis der Prozessindustrie zu verbreitern, Treibstoffe der Zukunft zu produzieren sowie Gebäude und Straßen mithilfe von CO₂-neutralen Baumaterialien zu errichten, sollte weiterhin in die Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet investiert werden.

Literatur und Quellen:

PlasticsEurope Market Research Group

- I Quelle: VCI – Rohstoffmix der organischen Chemieproduktion, <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/top-thema/daten-fakten-rohstoffbasis-der-chemischen-industrie-de.pdf>, Stand 2014, aufgerufen am 25.05.2017
 - II Quelle: Europäische Kommission https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de, aufgerufen am 25.05.2017 PCC
- Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.de/daten/klimawandel/klimaschutzziele-deutschlands#textpart-1>, aufgerufen am 25.05.2017
- III Quelle: Europäische Kommission https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de, aufgerufen am 25.05.2017
- Winnacker-Küchler: Chemische Technik, Prozesse und Produkte [Hrsg.: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz], 5., erweiterte und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, 2003–2005.

1.2 Dream Reactions

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC0901

Projektkoordinator: Dr. Aurel Wolf, Covestro

Projektpartner: KIT, Cat Catalytic Center Aachen, TU Dortmund, TU Darmstadt, RWTH Aachen, LIKAT, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

1.2.1 Einleitung

Ziel des BMBF geförderten Projektes „Dream Reactions“ war die stoffliche Verwertung von CO₂ und dessen Fixierung. Die Aufgabe bestand darin, CO₂ als kostengünstigen, leicht verfügbaren und nicht toxischen C₁-Synthesebaustein durch die Entwicklung nachhaltiger Prozesse zur Synthese von monomeren und polymeren Carbonaten verfügbar zu machen. Das Gesamtprojekt war in zwei Teilprojekte unterteilt, in das Teilprojekt „aliphatische Polycarbonate“ (PPP) und das Teilprojekt „aromatische Carbonate“ (DPC).

Im Zentrum des Projektes „Dream Reactions“, bei dem die Bayer Technology Services GmbH in einem Konsortium mit Forscherinnen und Forschern vom Karlsruher Institut für Technologie, der Technischen Universität Dortmund, der Technischen Universität Darmstadt, dem MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, der RWTH Aachen sowie dem Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock zusammenarbeitete, stand die Entwicklung neuartiger chemischer Technologien zur Nutzung von CO₂ als alternative Kohlenstoffquelle. Dabei wurde insbesondere die Entwicklung innovativer und nachhaltiger chemischer Prozesse, die sowohl ein hohes CO₂-Fixierungspotenzial als auch eine maximale Wertschöpfung ermöglichen, anvisiert. Dabei beruht das Fundament dieser neuartigen Prozesse auf einer grundlegenden Entwicklung von Katalysatorsystemen, die die stoff- und energieeffiziente chemische Nutzung von CO₂ als C₁ Baustein ermöglichen sollen. Die katalytische Darstellung von monomeren und polymeren Carbonaten auf Basis von CO₂ wurde im Folgenden im Rahmen dieses BMBF-Projektes untersucht.

Im Projekt „Dream Reactions“ wurden zwei unterschiedliche Projektziele verfolgt: Zum einen wurde die Entwicklung hoch aktiver und selektiver Katalysatorsysteme für die Synthese von Polyether-Polycarbonat-Polyolen aus Kohlendioxid und Epoxiden betrieben. Diese „neuartigen“ Polyole können insbesondere als Baustein für die Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden und sind daher hochinteressante Verbindungen. Zum anderen wurde die katalytische Synthese von monomeren Carbonaten wie Dimethyl- und Diphenylcarbonat bearbeitet. Dazu wurden unterschiedliche Routen, wie zum Beispiel die direkte Carboxylierung von Methanol sowie die direkte

Carbonylierung von Phenol und anderen Alkoholen, untersucht. Auf diese Weise sollten diese nützlichen Intermediate für die phosgenfreie Darstellung von konventionellen Polycarbonat-Strukturen zugänglich gemacht werden.

1.2.2 Projektbeschreibung

Ziel ist die Entwicklung innovativer und nachhaltiger chemischer Prozesse, die ein hohes CO₂-Fixierungspotenzial, eine hohe Energieeffizienz und hohe Selektivitäten aufweisen und zudem den Anfall von Abfällen minimieren bzw. vermeiden. Das Fundament dieser neuartigen Prozesse beruht auf der Entwicklung einer neuen Katalysatorgeneration, die die Produktion von monomeren und polymeren Carbonaten unter Verwendung von CO₂ als C₁-Baustein ermöglichen (Abb. 7). Die neu zu entwickelnden Katalysatoren aktivieren das sonst reaktionsträge CO₂, sodass es als wertvoller Rohstoff für die Carbonatsynthese genutzt werden kann. In einem weiteren Ansatz wird versucht, die Carbonateinheit ausgehend von CO und Sauerstoff aufzubauen. Beide Reaktionen können als *Dream Reactions* betrachtet werden. Bisher sind alternative Prozesse auf CO/CO₂-Basis gegenüber den etablierten, Phosgen-basierten Herstellungsverfahren unwirtschaftlich, aber neue Katalysatoren und neue Synthesestrategien könnten die Entwicklung ökonomisch und ökologisch effizienter Prozesse in Aussicht stellen.

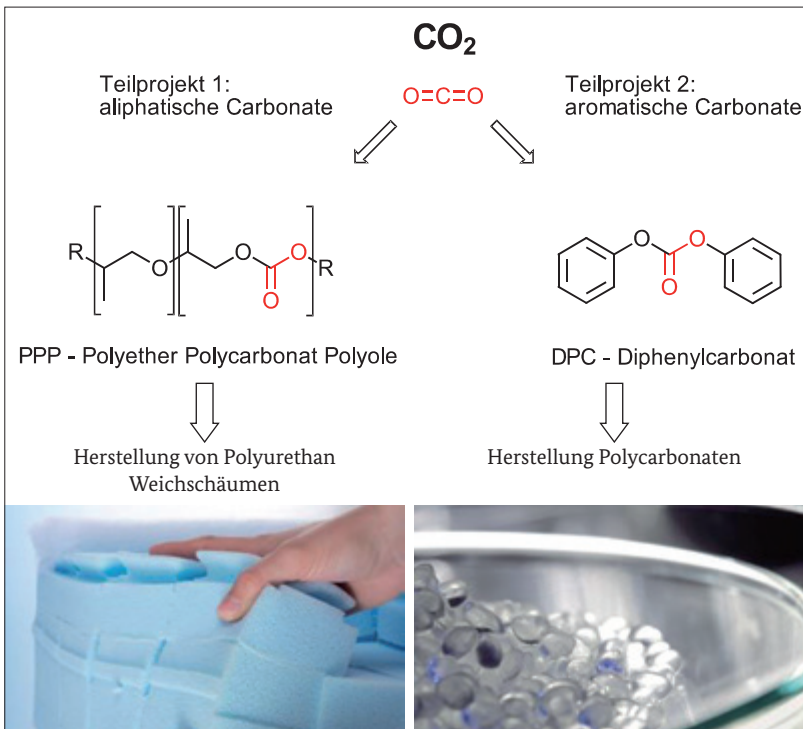


Abb. 7: Kohlenstoffdioxid (CO₂) als C₁-Synthesebaustein zur Herstellung von Polyether Polycarbonat Polyolen (PPP) zur weiteren Umsetzung zu Polyurethan Weichschäumen und von Diphenylcarbonat zur Herstellung von Polycarbonaten.

Der hohe technische Aufwand, den der Umgang mit dem für diese Synthese klassisch eingesetzten Phosgen erfordert, ist lediglich einer der Treiber für die hier vorgestellte Entwicklung von Alternativen. Die hier angestrebte *Dream Reaction* beinhaltet die Möglichkeit der Fixierung von CO₂ und gegebenenfalls die Möglichkeit der Einsparung von Energie im Herstellungsprozess, beides aus ökologischer und ökonomischer Perspektive von großem Interesse. Dies würde zu einer Verringerung des sog. Carbon Footprints der gewünschten Verbindungen verglichen mit etablierten Lösungen führen.

Die Umsetzung von Polyolen mit Isocyanaten führt zu Polyurethanen, die mit einer Jahresproduktion von 16,4 Mio. t (2013) und einer jährlichen Wachstumsrate von ca. 5 % zu den Massenprodukten des Kunststoffmarktes zählen. Den größten Teil der Polyole bilden heute Polyether Polyole, welche durch die ringöffnende Polymerisation von Propylenoxid und Ethylenoxid gewonnen werden. Die beiden Epoxide werden derzeit aus fossilen Rohstoffen gewonnen, sodass deren teilweiser Ersatz durch CO₂ in Polyether Polycarbonat Polyolen ein erhebliches Einsparpotenzial erdölbasierter Ressourcen bietet. Die größten Abnehmer von Polyurethanen sind die Möbel- und Holzindustrie (30 %), die Bauindustrie (25 %) und die Automobil- und Transportindustrie (15 %).

Polycarbonate sind eine der weltweit wichtigsten Polymergruppen mit einer Jahresproduktion von 3,3 Millionen Tonnen und einem Marktvolumen von 10 Milliarden USD. Der Bedarf an Polycarbonaten wuchs in den letzten Jahren um 8 % jährlich. Dieser stetig wachsende Markt ist hervorragend geeignet, um durch Einsatz signifikanter Mengen CO₂ als C₁-Synthesebaustein (in der Größenordnung einiger hunderttausend Tonnen pro Jahr) Signalwirkung auch für den Einsatz in weiteren Syntheseverfahren zu erzielen. Langfristig kann so CO₂ als Alternative zu herkömmlichen C₁-Bausteinen etabliert werden.

Die Anwendungen von Polycarbonaten erstrecken sich vom Fahrzeugbau (z.B. Scheiben, Scheinwerfer) über Elektro- und Apparateile (z.B. Computergehäuse, CDs), medizinische Anwendungen (Wirkstoffkapseln, Wundversorgungen), landwirtschaftliche Anwendungen (z.B. bioabbaubare Planen), Verpackungsmaterialien (z.B. Taschen, Füllmaterialien, Hygieneprodukte) bis hin zu Verbrauchsgütern (z.B. Flaschen).

1.2.3 Ergebnisse

Im Teilprojekt „aliphatische Carbonate“ wurde ein breit angelegtes Katalysatorscreening durchgeführt. Ziel des Screenings war das Auffinden eines geeigneten Katalysatorsystems für die Aktivierung und den Umsatz von Koh-

lenstoffdioxid mit Propylenoxid hin zu Polyether Polycarbonat Polyolen. Zu Beginn des Projektes war bereits eine Reihe von homogenen Katalysatorsystemen bekannt, die eine Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ zu hochmolekularen Polycarbonaten ermöglichen. Diese Materialien besitzen jedoch keine definierten funktionalen Endgruppen und sind so für eine Anwendung im Polyurethanbereich nicht geeignet. Im Zentrum des Forschungsinteresses standen dabei Übergangsmetallkomplexe von Aluminium, Eisen, Chrom und Cobalt, für die eine Bibliothek an ausgewählten Liganden synthetisiert wurde. Das beste Ergebnis wurde mit einem Cobalt(III)-Katalysator erzielt, mit dem Cyclohexenoxid zum entsprechenden Polyether Polycarbonat Polyol mit einem Umsatz von 43 % und einem molaren Carbonat/Ether-Verhältnis von 49:1 umgesetzt werden konnte. Des Weiteren wurden Aluminiumkomplexe mit Bis(phenoxid) Liganden entwickelt, die zu einem 100 % Umsatz des Cyclohexenoxids führten, mit einem Carbonat/Ether-Verhältnis von 1:5 jedoch geringere Mengen an Carbonatbindungen enthielten. Während die neu entwickelten Komplexe zum Teil hervorragende Aktivitäten in der Umsetzung von Cyclohexenoxid zeigten, konnte Propylenoxid mit keinem der Komplexe zum Copolymer umgesetzt werden. Das vielversprechendste System zur Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂ wurde im Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatorsystem (Abbildung 8) mit der allgemeinen Summenformel (Zn₃[Co(CN)₆]₂·ZnCl₂·H₂O·ROH, mit R = organischer Rest) identifiziert. Das DMC Katalysatorsystem konnte weiterentwickelt werden und erreicht eine hervorragende Produktivität von 5200 – 10700 g (PPP) / g (Kat) bei einer Selektivität von 94 – 98 % und einer Katalysatorbeladung in der Größenordnung von rund um 100 ppm, je nach Anforderung ggf. auch darüber.

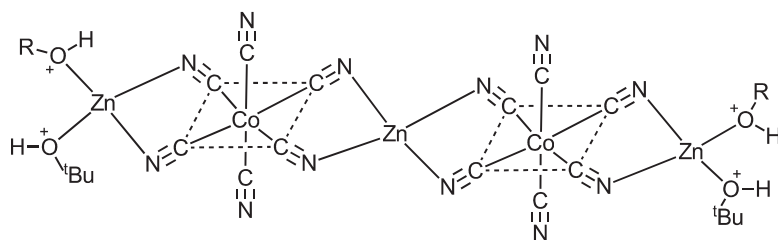


Abb. 8:
Schematische Darstellung
eines Doppelmetallcyanid-
Katalysators (DMC).

Durch gezielte Rezepturentwicklungen konnten sowohl die Viskosität als auch der CO₂ Gehalt in einem weiten Bereich eingestellt werden. Darüber hinaus konnten durch die Wahl des Startermoleküls Copolymere mit unterschiedlichen Funktionalitäten (Anzahl an Hydroxylfunktionen pro Polymermolekül) hergestellt werden.

Im Teilprojekt „aromatische Carbonate“ sollte eine phosgenfreie, wirtschaftliche Synthese von Diphenylcarbonat-Einheit (DPC) entwickelt werden. Die DPC Moleküle können weiter mit BisphenolA zu Polycarbonaten umgesetzt werden. Zu diesem Zweck wurden Katalysatorsysteme erforscht, die zur

Umsetzung von Phenol mit Kohlenstoffdioxid bzw. -monoxid zu Diphenylcarbonat in der Lage sind. Versuche auf Basis von Palladium scheiterten an der mangelnden Stabilität der Katalysatoren, die sich in der Reaktion nicht stabilisieren ließen. Die direkte Carbonylierung von Phenol zu DPC gelang mithilfe von neuartigen heterobimetallischen Katalysatoren, allerdings nur mit geringer Aktivität. Metallfreie triazinbasierte Katalysatoren setzten CO₂ mit Epichlorhydrin zum cyclischen Carbonat um, jedoch konnte die Umesterung des cyclischen Carbonats zum DPC nicht gezeigt werden.

1.2.4 Verwertung

Die Grundlagen-Forschungsarbeiten im Rahmen des Projektes haben entscheidende Beiträge insbesondere zur katalytischen Darstellung von Polyether-Polycarbonate-Polyolen geliefert und somit neue Anknüpfungspunkte für weitere Projekte geschaffen.

Im Rahmen des BMBF-Nachfolgeprojekt „Dream Production“ wurde die Maßstabsvergrößerung und erste Mustermengenerstellung durchgeführt. Hier wurde neben der Untersuchung der Nutzung von technischem CO₂ aus einer Energiegewinnungsanlage auch eine systematische LCA-Analyse des Gesamtprozesses durchgeführt.

Die im Rahmen der Projekte „Dream Reactions“ und „Dream Production“ erzielten Ergebnisse im Bereich der Polyether Polycarbonat Polyole bilden die Basis einer Kommerzialisierung. Basierend auf den Ergebnissen der Dream-Projekte wurde im Jahr 2016 eine Anlage zur Produktion von bis zu 5000 t PPP pro Jahr im Industriepark Dormagen eröffnet, um die CO₂ Polyole in kommerziellem Maßstab zu produzieren. Das Projekt wurde darüber hinaus in Rahmen eines Ausstellungsstandes auf der „Woche der Umwelt“ 2016 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) und des Bundespräsidenten Joachim Gauck im Schloss Bellevue in Berlin vorgestellt.

Die wissenschaftliche Verwertung der Ergebnisse erfolgte in Form von Verbreitung der gewonnenen Erkenntnisse in Konferenzbeiträgen und Veröffentlichungen in internationalen Journalen (Green Chemistry; ChemSusChem etc.). Zudem wurden im Rahmen der Projekte mehrere wissenschaftliche Arbeiten (Diplomarbeit, Promotion etc.) angefertigt und 2 Patentanmeldungen getätigt.

Literatur und Quellen:

<https://www.woche-der-umwelt.de/> (abgerufen am 24.06.2016)

1.3 CO₂ als Polymerbaustein

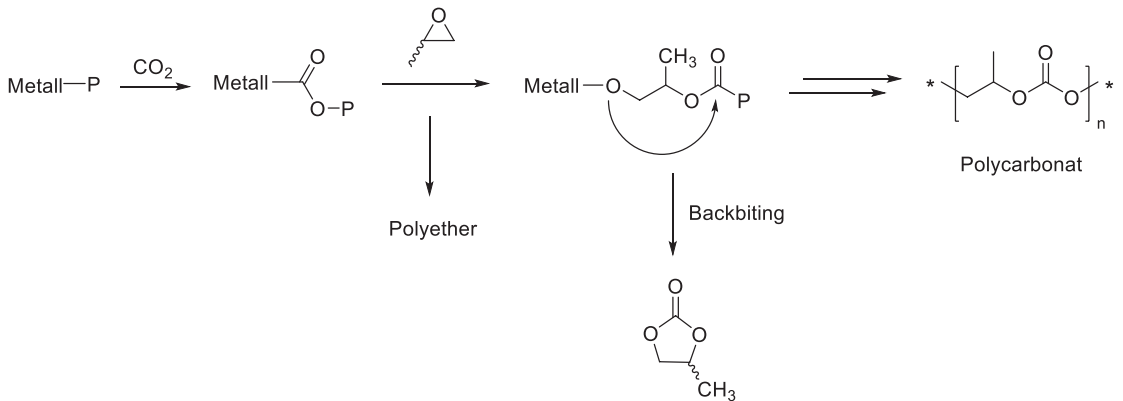
BMBF-Vorhaben FKZ 033RC0902

Ansprechpartner: Prof. Bernhard Rieger, Dr. Carsten Troll, Technische Universität München
 Projektpartner: BASF, Siemens, Universität Hamburg

1.3.1 Einleitung

Kohlendioxid ist einerseits ein Treibhausgas und andererseits ein kostengünstiger, gut verfügbarer Rohstoff. Das Verbundprojekt „CO₂ als Polymerbaustein“ hat zum Ziel, Kohlendioxid als Baustein für hochwertige Polymere nutzbar zu machen und knüpft damit an die wesentlichen Herausforderungen des Klima- und Ressourcenschutzes an, an denen die Bundesregierung ihre Hightech-Strategie orientiert. Bei der stofflichen Verwertung von CO₂ werden ausschließlich oligomere und makromolekulare Ansätze verfolgt. Diese Ansätze werden neben der Prüfung auf technische Machbarkeit auch ökologisch und ökonomisch bewertet. Auf der chemischen Seite stehen zwei Themenbereiche im Mittelpunkt des Projektes: Katalysatoren für die Polymerisationen und Produkteigenschaften der Polymere. Verschiedene neuartige Ansätze sollen zu aktiveren Katalysatoren führen, die eine effizientere Copolymerisation von Kohlendioxid mit Epoxiden zu Polycarbonaten ermöglichen. Die Polymere selbst basieren zu ca. 50 Prozent auf O₂/CO₂ und sind ökologisch verträglich. Je nach verwendeten Epoxiden zeichnen sie sich durch biologische Abbaubarkeit, sehr gute haptische Eigenschaften, optische Transparenz sowie sehr interessante mechanische und thermische Eigenschaften aus. Seit der Entdeckung durch Inoue und Mitarbeiter im Jahr 1969, dass eine Mischung von ZnEt₂ und H₂O die alternierende Copolymerisation von Propylenoxid (PO) und CO₂ aktiv katalysiert, sind eine Vielzahl von Arbeiten zu diesem Thema erschienen.¹⁻⁶ Die Copolymerisation beruht auf konsekutiven Koordinations- und Insertionsschritten.

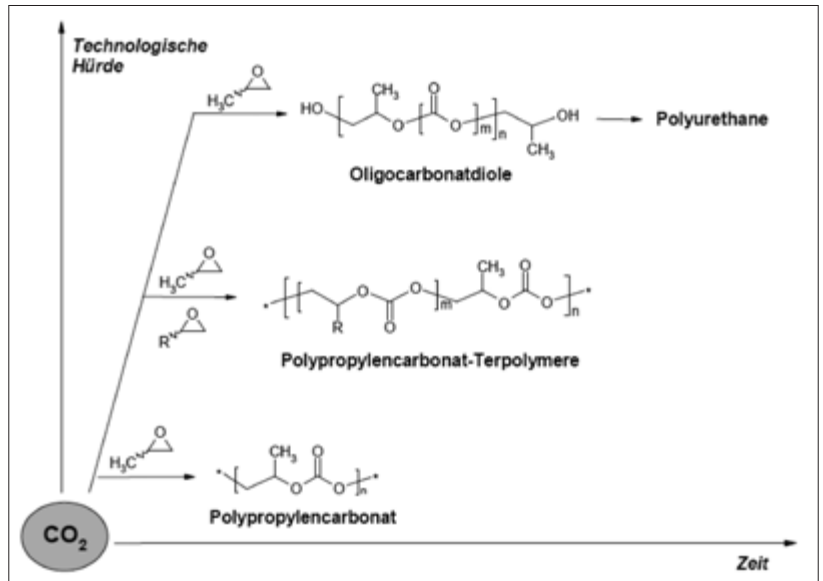
Abb. 9:
 Copolymerisation von Kohlendioxid mit Epoxiden zu Polycarbonaten



Der Struktur des Katalysators kommt in dieser Copolymerisation eine zentrale Rolle zu. Er stellt somit den Schlüssel zum technischen und wirtschaftlicher Erfolg dar. Thermodynamisch begünstigte Nebenreaktionen wie die Bildung von Polyethern durch Homopolymerisation der Oxirane oder die Entstehung zyklischer Carbonate *via* „Backbiting“ müssen unterbunden werden. Als Katalysatoren kommen sowohl homogene als auch heterogene metallorganische Verbindungen zum Einsatz. Polymerisationsaktiv sind lösliche Zink-, Aluminium- und Chromkomplexe, aber auch unlösliche Zinkverbindungen, wie sie beispielsweise durch Reaktion von Diethylzink mit Wasser, Alkoholen, Phenolen oder Carbonsäuren entstehen.

Das vorliegende Projekt hat zum Ziel, Kohlendioxid als Synthesebaustein zum Aufbau polymerer Materialien zu nutzen. Auf der Basis maßgeschneiderter metallorganischer Katalysatoren sollen energie- und ressourcenschonende Synthesewege zur Umsetzung von Kohlendioxid mit dem reaktiven C₃-Baustein Propylenoxid untersucht werden. Die aus einer entsprechenden Umsetzung mit Kohlendioxid resultierenden Polycarbonate und Polyurethane sind wichtige Ausgangsstoffe für technische Werkstoffe, Folienmaterialien und Schäume. Im Rahmen des vorliegenden Projektes sollen die hergestellten polymeren Materialien hinsichtlich ihrer Eigenschaftsprofile eingehend studiert und im Hinblick auf interessante Anwendungen optimiert werden. Das Ziel einer in gewissen Grenzen variabel einstellbaren Gebrauchstemperatur und die Optimierung weiterer Materialeigenschaften soll zum Beispiel über den Einbau zusätzlicher Termonomere oder alternativ über geeignete Füllstoffe oder Blendkomponenten er-

Abb. 10:
Syntheserouten zu
polymeren Werkstoffen.



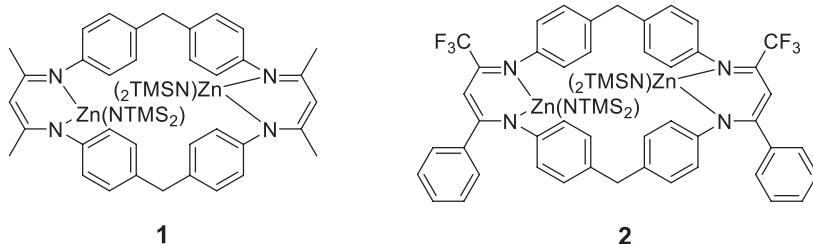
reicht werden. Neue Konzepte zur Regelung des Molekulargewichtes sollen die direkte Herstellung oligomerer Polycarbonatbausteine für die Polyurethansynthese ermöglichen. Für Produkte mit Marktpotenzial wird schließlich ein Verfahren ausgearbeitet, das die Voraussetzungen für eine großtechnische Realisierbarkeit erfüllt. Abbildung 10 zeigt die Syntheserouten zu polymeren Werkstoffen, die im Rahmen des Projektes bearbeitet werden sollen. Hierbei ist hinsichtlich der jeweiligen technologischen Herausforderung und der damit verbundenen zeitlichen Realisierung zu differenzieren.

1.3.2 Entwicklung neuer hochaktiver Katalysatoren zur Herstellung von Polycarbonaten

Zu Beginn des Projekts standen die Zinkglutarate als günstiger Katalysator für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂ im Fokus. Der Nachteil dieser heterogenen Katalysatoren ist deren geringe Aktivität in der Copolymerisation. Beobachtungen haben gezeigt, dass die Copolymerisation an der Oberfläche der Zinkglutaratpartikel stattfindet, weshalb die Teilchen zerkleinert und mit Wasser aktiviert wurden. Dies führte zu einer Steigerung der Aktivität, jedoch nicht im erhofften und benötigten Maße. Aus genaueren Betrachtungen der Kristallstrukturen von Zinksuccinat, Zinkglutarat, Zinkadipat und Zinkpimelat, in Kombination mit Copolymerisationsversuchen und theoretischen Berechnungen konnte gezeigt werden, dass ein Zink-Zink Abstand von 4.3 Å – 5.0 Å optimal wäre.² Jedoch weisen Überlegungen zu der Oberflächen-Aktivitätsrelation deutliche Hindernisse auf. Angenommen die Zinkglutarate könnten so verkleinert werden, dass die Partikel so groß sind wie die Einheitszelle, so würde die Aktivität nicht in dem Maße steigen, wie es für einen hochaktiven Katalysator der Fall sein sollte. Deshalb ist es notwendig homogene dinukleare Zinksysteme zu untersuchen, mit denen höhere Aktivitäten in der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid erreicht werden könnten. Aufgrund dieser Überlegungen wurden die Untersuchungen zu den heterogenen Katalysatorsystemen zurückgestellt und der Fokus auf homogene Systeme gelegt, da hier meist höhere Aktivitäten erzielt werden. Single site Katalysatoren bieten den weiteren Vorteil der einfacheren mechanistischen Untersuchung. Theoretische Berechnungen (P. Deglmann, BASF) ergaben, dass Depolymerisation (Backbiting) im Falle der Cyclohexenoxid (CHO) und CO₂ Copolymerisation sterisch gehindert ist. Das Kettenwachstum ist somit gegenüber der Depolymerisation stark begünstigt, was für Propylenoxid jedoch nicht gilt.³ Um nun diesen Sachverhalt in das Katalysatordesign einfließen zu lassen, ist es notwendig Katalysatoren mit höherer Lewisacidität am Metallzentrum zu synthetisieren, um eine stärkere Metall-Sauerstoff-Bindung zu erzielen. Aus diesem Grund wurden β-Diketiminatokomplexe synthetisiert, da durch den Einsatz verschiedener Acetylacetonderivate die Lewis Acidität des Zink-

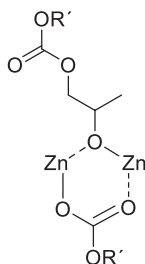
zentriert gesteuert werden kann. Es wurde eine Vielzahl an dinuklearen β -Diketiminatokomplexen synthetisiert, wobei jedoch vor allem zwei Vertreter extrem hohe Aktivität für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Cyclohexenoxid zeigten.^{4,5} Mit einer TOF von 155 000 h⁻¹ und Molmassen bis zu 350 kg/mol ist Komplex **2** der bisher aktivste Katalysator für die Herstellung von Poly(cyclohexencarbonat).⁵

Abb. 11:
Aktive Katalysatoren für die
Copolymerisation von CO₂
und Cyclohexenoxid



Kinetische Untersuchungen für Komplex **1** zeigten eine Ordnung der Katalysatorkonzentration von eins. Somit sind beide Metallzentren beim schnellen Aufbau des Copolymers beteiligt. Weitere Untersuchungen des Einflusses des Kohlenstoffdioxid drucks und der Epoxidkonzentration weisen eindeutig ein anderes Verhalten auf wie es bei mononuklearen Komplexen bekannt ist. Es ist eine starke Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration in Lösung zu beobachten. Weiter ist die Konzentration des Epoxids nicht stark geschwindigkeitsbestimmend. Durch Erhöhung des Kohlenstoffdioxid drucks kann dieser Sachverhalt wieder umgekehrt werden. Dies wird der schnellen Ringöffnung des Epoxids durch den Katalysator zugeschrieben, dadurch wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf die Seite der CO₂ Diffusion, oder Insertion verschoben.⁴ Unter den getesteten Bedingungen wiesen jedoch beide Katalysatoren **1** und **2** keine Aktivität für die Copolymerisation von CO₂ und Propylenoxid auf. Terpolymerisationsversuche von PO/CHO/CO₂, sowie theoretische Berechnungen von P. Degelmann zeigten, dass sich nach der einmaligen Ringöffnung des Epoxids eine Alkoxido-carbonato-Spezies bildet, die im Fall der PO/CO₂ Copolymerisation der Ruhezustand des Katalysezyklus ist. Die benötigte Aktivierungsbarriere für die folgende CO₂-Insertion ist im Vergleich zur CHO/CO₂ Copolymerisation

Abb. 12:
Stabiler sechs-gliedriger
Ruhezustand während der
CO₂/PO Copolymerisation



dadurch deutlich erhöht, 104,8 kJ/mol stehen einem Wert von 65,9 kJ/mol gegenüber.⁶

1.3.3 Polycarbonate mit höherer Temperaturbeständigkeit

Das Ziel einer in gewissen Grenzen variabel einstellbaren Gebrauchstemperatur und die Optimierung weiterer Materialeigenschaften sollte zum Beispiel über den Einbau zusätzlicher Termonomere oder alternativ über geeignete Füllstoffe oder Blendkomponenten erreicht werden. Im Rahmen des Projektes ist es erfolgreich gelungen Terpolymere aus Propylenoxid, Kohlendioxid und anderen Epoxiden herzustellen. Die dazu verwendeten Katalysatoren müssen aber definitiv noch weiter optimiert werden. Die erhaltenen Terpolymere wiesen leider nicht das gewünschte Eigenschaftsprofil (weit höhere Wärmeformbeständigkeit als PPC) auf. Weiterhin steigt der Preis der Polymere mit ansteigendem Epoxidgehalt und auch der Massenanteil an CO₂ sinkt prozentual im Polymer. Die Vorteile durch die Verwendung von CO₂ als Monomer – niedrige Rohstoffkosten und hoher Anteil an CO₂ im Polymer – sind bei den Terpolymeren also deutlich schlechter als bei den reinen Copolymeren aus CO₂ und einem Epoxid.

Vielversprechend waren jedoch PPC Blends mit anderen Polymeren. Zum einen wurden Blends aus PPC mit neuen biologisch abbaubaren Polymeren der Nachbargruppe „Biopolymere“ hergestellt und anschließend die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Blends untersucht. Zum anderen wurden Blends mit nicht biologisch abbaubaren Polymeren der BASF hergestellt. Einige Mischungsverhältnisse, sowie Polymere, die für Blends mit PPC in Frage kommen scheinen schon in kleinstmengen die Eigenschaften von PPC maßgeblich zu beeinflussen. Die Blends mit anderen Biopolymeren wie Ecoflex®, PLA und Ecovio® eignen sich zur Herstellung von Verpackungsfolien. Die Folien mit PPC weisen bessere Gasbarriere-Eigenschaften auf und auch eine verbesserte Weiterreißfähigkeit. Weiterhin wurden im Rahmen des Projektes zusammen mit der Siemens AG zwei PPC Blends als besonders interessant bewertet und daraufhin genauer untersucht bzw. weiterentwickelt. PPC-PLA Blends zeigten ähnliche Eigenschaften wie Polystyrol, sodass Spritzguss-Objekte hergestellt werden konnten. Vor allem jedoch PPC-PHB Blends als ABS Ersatz überzeugten, da in Kooperation mit Siemens AG ein Staubsaugerteil angefertigt werden konnte.⁷

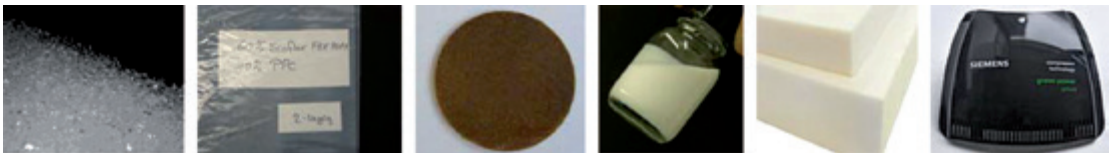


Abb. 13:
Spritzguss-Staubsaugerteil
aus PPC- Blends

1.3.4 Verwertung

Das BMBF-Projekt „CO₂ als Polymerbaustein“ ist ein Projekt im Rahmen der Forschungsinitiative des BMBF „Stoffliche Nutzung von Kohlendioxid“. Ziel des Projektes war es neue verbesserte Katalysatoren für die Polymerisation von CO₂ und Epoxiden zu entwickeln. Ferner sollten Polymereigenschaften und das Anwendungspotenzial dieser Materialien untersucht werden. Es konnte erfolgreich ein theoretisches Modell zum Design und zur Vorhersage der Aktivität von Katalysatoren für die Polymerisation von CO₂ mit Epoxiden (im Besonderen Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Cyclohexenoxid (CHO)) entwickelt werden. Dies ist einer der Grundsteine, um in die Entwicklung eines großtechnischen Polymerisationsverfahrens einsteigen zu können. Die Systeme zeigen großes Potenzial, in Zukunft weiter optimiert zu werden. Eine Steigerung der Aktivität ist jedoch zwingend erforderlich, um eine industrielle Anwendung zu realisieren. Das CO₂-Polymer Polypropylencarbonat (PPC) eignet sich außerordentlich gut als Blendkomponente mit anderen Biopolymeren wie Polyester, PLA und PHAs (z.B. PHB). Anwendungen für diese Materialien liegen unter anderem im Bereich des Verpackungssektors und der Spritzgussanwendungen (Gehäusematerialien). PPC zeigte in ersten Untersuchungen gute Performance in Folien für Tragetaschen und Agrarfolien. In reiner Form (als Folie) ist PPC aufgrund seiner niedrigen Wärmeformbeständigkeit und seiner Klebrigkeit nicht geeignet, verbessert aber in Blends oder als Schicht in Mehrschichtsystemen die Eigenschaften der untersuchten Verpackungssysteme.

Abb. 14:
Anwendungen für das PPC
(von links): PPC Granulat,
PPC-Blend-Folien, WPCs,
PPC- Dispersionen, Schäume,
Gehäusematerialien aus
PPC-Blends



Insgesamt sind sowohl grundlegende Ergebnisse vor allen im Bereich der Katalyse erarbeitet sowie die anwendungsorientierten Problemstellungen weiter untersucht worden. Die Ergebnisse sind ein maßgeblicher Beitrag zur Bewertung des großtechnischen industriellen Potenzials der neuen CO₂ basierten polymeren Materialien.

Literatur und Quellen:

- (1) Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210-220.
- (2) Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Herdtweck, E.; Deglmann, P.; Ott, A. K.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13151-13161.
- (3) Lehenmeier, M. W.; Bruckmeier, C.; Klaus, S.; Dengler, J. E.; Deglmann, P.; Ott, A.-K.; Rieger, B. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8858-8869.
- (4) Lehenmeier, M. W.; Kissling, S.; Altenbuchner, P. T.; Bruckmeier, C.; Deglmann, P.; Brym, A.-K.; Rieger, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9821-9826.
- (5) Kissling, S.; Lehenmeier, M. W.; Altenbuchner, P. T.; Kronast, A.; Reiter, M.; Deglmann, P.; Seemann, U. B.; Rieger, B. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 4579-4582.
- (6) Kissling, S.; Altenbuchner, P. T.; Lehenmeier, M. W.; Herdtweck, E.; Deglmann, P.; Seemann, U. B.; Rieger, B. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8148-8157.
- (7) URL: <http://w1.siemens.ch/home/ch/de/cc/siemens/energieeffizienz/industrie/Pages/KunststoffausCO2.aspx> (08.06.2016)

1.4 Dream Production

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1005

Projektkoordinator: Dr. Christoph Gürtler, Covestro

Projektpartner: Bayer Technology Services, CAT Catalytic Center, RWTH Aachen, RWE

1.4.1 Einleitung

Es ist eigentlich ein naheliegender Gedanke: Wenn die Menschheit schon zu viel Kohlendioxid (CO₂) produziert und damit ein Ungleichgewicht in dem natürlichen Kohlendioxidkreislauf erzeugt, warum sollte man dann nicht versuchen, zumindest einen kleinen Teil dieses an sich harmlosen Gases für etwas Nützliches einzusetzen? Dadurch könnte man andere Kohlenstoffquellen schonen und das „Abfallprodukt“ CO₂ zum Beispiel als Rohstoff für die chemische Wertschöpfungskette nutzen.

Mit diesem Traum sind Covestro (ehemals Bayer MaterialScience, BMS), Bayer Technology Services (BTS), RWTH Aachen University (vertreten durch das CAT Catalytic Center, AK Leitner, AK Liauw und AK Bardow) und RWE Power AG im Jahr 2010 in das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Projekt „Dream Production“ gestartet. Gemeinsames Ziel war es,

1. CO₂ aus dem Abgasstrom eines Kohlekraftwerks in einer Reinheit bereitzustellen, die für Synthesechemie genügt (pro synthesis),
2. CO₂ als C₁-Baustein zur Herstellung von Polyethercarbonaten zu nutzen. Basis dafür sollten Katalysatoren sein, die unter anderem im Rahmen des Vorläuferprojekts „Dream Reactions“ bereits erarbeitet wurden. Zudem sollten die neuartigen Polyethercarbonate deren Einsatz zur Herstellung von Polyurethan-Mustern getestet werden,
3. CO₂ als C₁-Baustein katalytisch für die Reaktion mit Aminen zu aktivieren zur Herstellung von Isocyanaten. Hier sollte ein verbessertes, bevorzugt katalytisches Verfahren gefunden werden, um langfristig Polyurethane aus CO₂-basierten Polyethercarbonaten und Isocyanaten erzeugen zu können.

CO₂ als chemischen Baustein zu verwenden ist keine neue Idee. Chemiker haben bereits in den 1960er-Jahren auf diesem Gebiet geforscht. Die Herausforderung war es, ein wirtschaftlich und ökologisch sinnvolles Verfahren zur Nutzung des reaktionsträgen CO₂-Moleküls zu finden.

Vor Beginn des Projektes „Dream Production“ befand sich die Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen in der Entwicklung (Pilotanlagen-Stadium). Hier wurde vorrangig an energieeffizienten Waschprozessen für CO₂ und an stabilen Waschmitteln gearbeitet, um Kraftwerke möglichst kostengünstig CO₂-arm zu stellen. Gleichzeitig musste die Qualität des abgetrennten CO₂ ausreichend für die entsprechende Nutzung sein.

Die angestrebten CO₂-haltigen Polyethercarbonate sollten eine Alternative zu den herkömmlichen Polyetherpolyolen darstellen, die vollständig auf fossilen Bausteinen basieren. Erste Labormengen konnten im Vorgänger-Projekt „Dream Reactions“ hergestellt werden. Für eine Aufskalierung der Reaktion waren aufgrund der hohen Drücke neuartige reaktionstechnische Lösungen erforderlich. Außerdem war nicht geklärt, wie sich die Verunreinigungen im CO₂ aus der Rauchgasanlage auf das Katalysatorverhalten auswirken.

Die Reaktion von CO₂ mit Aminen zu Carbaminsäuren zur Herstellung von Isocyanaten wurde bereits verschiedentlich untersucht. Notwendige Verbesserungen waren hierbei die Entwicklung der Katalysatoren, die Evaluierung der synthetischen Anwendungsbreite, sowie reaktionstechnische Konzepte zur Abtrennung des Wassers im Dehydratisierungsschritt.

1.4.2 Projektbeschreibung

Ziel

Ziel des Forschungsvorhabens „Dream Production“ war die Entwicklung von Prozessen zur technischen Erschließung von CO₂ als Synthesebaustein für Polymere. Dabei wurde das CO₂ aus dem Abgasstrom eines Kohlekraftwerkes isoliert und in einer für die Synthesechemie ausreichenden Reinheit bereitgestellt. Der Fokus der Verwendung von CO₂ als C₁-Baustein lag dabei auf der Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen, die im Projektverlauf zu Polyurethan-Mustern verarbeitet und anschließend auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht werden sollen.

Darüber hinaus wurde zum weiteren Verständnis das Prinzip der katalytischen Aktivierung von CO₂ auf die Herstellung von Isocyanaten aus Aminen und CO₂ angewendet. Hier sollte ein verbessertes, bevorzugt katalytisches Verfahren gefunden werden mit dem langfristigen Ziel, Polyurethane aus CO₂-basierten Polyethercarbonaten und CO₂-basierten Isocyanaten zu erzeugen.

Das geplante Forschungsvorhaben sollte Anreize und Impulse für anschließende Arbeiten geben, indem Innovationen vorbereitet und weiterführende

Entwicklungen ermöglicht werden. Der Technologiestandort Deutschland sowie insbesondere die Konkurrenzfähigkeit deutscher Unternehmen auf dem Gebiet der Abtrennung und stofflichen Verwertung von CO₂ sollten durch das Projekt erheblich gestärkt werden.

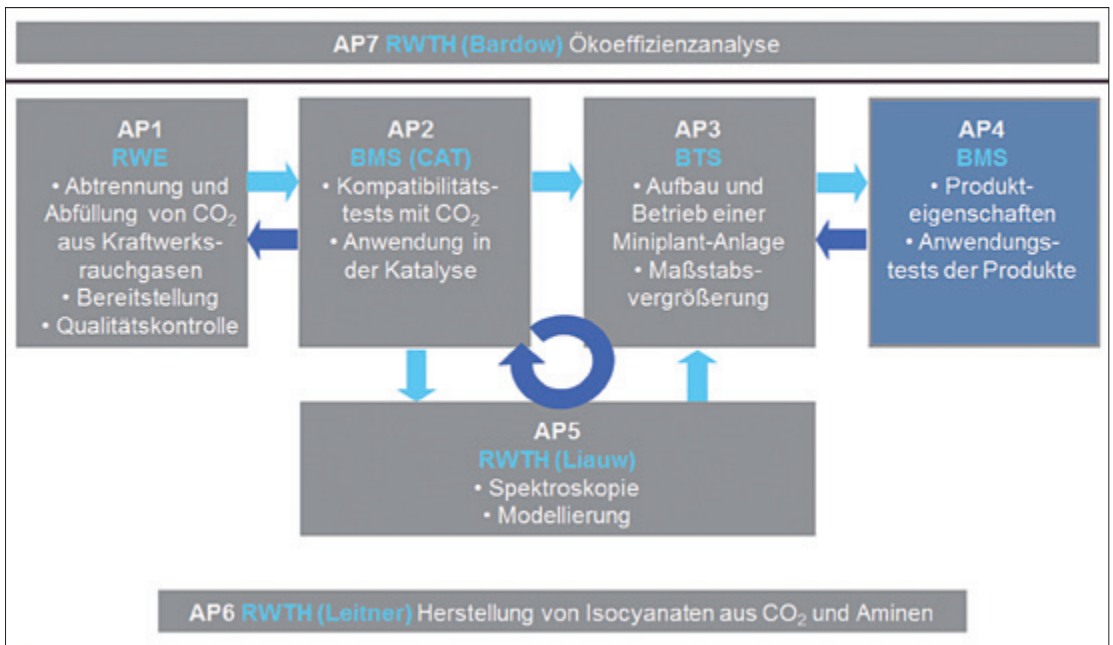
Die Beteiligung einer international anerkannten und renommierten Hochschule am Projektkonsortium bot darüber hinaus die Möglichkeit, die technische Erschließung von CO₂ als Synthesebaustein für Polymere auch im wissenschaftlichen Umfeld weiter voranzutreiben und zu etablieren.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt wurde in sieben Arbeitspakete gegliedert, die von den jeweiligen Projektpartnern bearbeitet wurden. Arbeitspaket 1 (AP1) beschrieb die Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen, die Verflüssigung, Abfüllung und Bereitstellung dieses CO₂, die Versorgung der Partner und das Qualitätsmonitoring. Das abgetrennte CO₂ wurde in AP2 auf Kompatibilität mit chemischen Katalysatoren überprüft und es wurden reaktionstechnische und mikrokinetische Daten ermittelt. Die spektroskopischen Messungen deckte AP5 ebenso ab wie die mathematische Modellierung. In AP3 wurde eine Mini-Plant-Anlage zur Reaktion von Propylenoxid mit CO₂ konzipiert, gebaut und betrieben.

Die hergestellten Materialmuster wurden in AP4 auf ihre Produkteigenschaften und technische Anwendbarkeit überprüft. AP6 umfasste grund-

Abb. 15:
Arbeitspakete der
Kooperationspartner in
„Dream Production“.



lagenorientierte Untersuchungen zur Aktivierung von CO₂. Begleitend zum Projekt wurde in AP7 eine ökologische Bewertung (Ökoeffizienzanalyse) mittels Life Cycle Assessment durchgeführt. Abbildung 15 zeigt einen Überblick der einzelnen Arbeitspakete des Verbundvorhabens.

1.4.3 Ergebnisse

Im Rahmen von „Dream Production“ wurde die Pilotanlage zur CO₂-Wäsche am Kraftwerk von RWE in Niederaußem durch eine Verflüssigungs- und Abfüllanlage erfolgreich ergänzt und in Betrieb genommen. Das abgetrennte CO₂ wurde nach der CO₂-Wäsche allen Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Unabhängig von den verschiedenen erprobten Reinigungsmethoden war die Qualität des gewonnenen CO₂ stets so hoch, dass es für die geplanten Synthesen verwendet werden konnte.

Für die Herstellung von ausreichenden Mustermengen an Polyethercarbonatpolyolen wurde basierend auf den Ergebnissen aus dem Vorgängerprojekt eine Maßstabsvergrößerung der im Labormaßstab existierenden Anlage durchgeführt (siehe Abbildung 16). Diese Mini-Plant-Anlage wurde genutzt, um die Verfahrens- und Rezepturenentwicklung zur Herstellung der Polyethercarbonatpolyole voranzutreiben. Gemäß der steigenden Komplexität wurde zunächst ein „semi-batch“, dann ein „Continued Addition of Starter (CAOS) semi-batch“ und abschließend ein „COAS conti“ Verfahren erfolgreich umgesetzt.



Abb. 16:
Fertiggestellte Mini-Plant-
Anlage für die Produktion
von CO₂-haltigen Polyolen.

Mit Hilfe der Mini-Plant-Anlage konnten Mustermengen verschiedener Polyethercarbonatpolyol-Typen hergestellt und in verschiedenen Polyurethananwendungen getestet werden. Durch die zugänglichen Materialmengen war es möglich, Polyurethan-Werkstoffe nicht nur im Labormaßstab sondern auch in größerem Maßstab für die Hauptzielanwendung Weichschaum zu testen. Es zeigte sich, dass in Standardrezepturen das konventionelle, rein erdölbasierende Polyol durch den CO₂-Polyether sowohl in Teilen (als Abmischung mit konventionellem Polyol) wie auch zu 100 Prozent ersetzt werden kann. Die so erhaltenen Polyurethan-Werkstoffe zeigten ähnliche Eigenschaftsprofile wie die aus rein erdölbasierten Polyolen hergestellten Werkstoffe. Zusätzlich wurde eine reduzierte Brandlast der Schäume basierend auf den CO₂-Polyolen festgestellt.

Die begleitende Ökoeffizienzanalyse zeigte eindeutig, dass die im Projekt „Dream Production“ mit rund 20 Prozent CO₂-Anteil hergestellten Polyole eine geringere Menge an Kilogramm CO₂-Äquivalenten pro Kilogramm hergestelltem Polyol im Vergleich zum konventionellen, erdölbasierten Polyol erzeugen. Außerdem lässt sich der Verbrauch von fossilen Rohstoffen pro Kilogramm Produkt durch den Einbau von CO₂ signifikant senken. Für die Herstellung von CO₂-basierten Isocyanaten wurden zudem Modellreaktionen mit CO₂ und primären Aminen zu Dialkylharnstoff erfolgreich durchgeführt.

1.3.4 Verwertung

In zahlreichen Veröffentlichungen, Vorträgen, Master- und Diplomarbeiten, Patenten und Messeauftritten wurden die erzielten Ergebnisse festgehalten und dem wissenschaftlichen Fachpublikum sowie der breiten Bevölkerung nähergebracht. Hierbei lag der Fokus nicht nur darauf, wissenschaftliche Diskussionen mit Fachleuten zu suchen, sondern auch darauf, die öffentliche Akzeptanz von CO₂ als nützlichem Baustein zu fördern (zum Beispiel durch Teilnahme an Roundtable-Diskussionen des IASS, Rahmenaktivitäten der DECHEMA). Die detailliert ausgearbeitete Ökobilanz von Industrieprozessen zur Erstellung von CO₂-haltigen Produkten wie den Polyethercarbonatpolyolen war für die angesprochenen Diskussionen essentiell und bildet ein Basisverständnis für viele weitere Projekte (wie „Dream Polymers“, „Dream Polyols“ oder „Production Dreams“).

Darüber hinaus kommen die in „Dream Production“ gewonnenen Erkenntnisse bei der CO₂-Abtrennung, insbesondere bezüglich der CO₂-Qualität, bereits jetzt bei der Durchführung weiterer CO₂-Nutzungsprojekte zum Einsatz. Seit 2013 ist beispielsweise in Niederaußem ein Katalysator-Teststand in Betrieb, in welchem die Umsetzung von Kraftwerks-CO₂ mit Wasserstoff

zu Methan oder Methanol untersucht wird. Dieser Prozess ist unter anderem als Power-to-Gas bekannt. Um reale Betriebsbedingungen abzubilden, wird auch hier das Kohlendioxid aus der CO₂-Verflüssigungs- und -Abfüllanlage eingesetzt. Die Bewertung dieses Prozesses kann sich auf die in „Dream Production“ erarbeiteten Ergebnisse stützen.

Die im Rahmen des Projektes erzielten chemisch-technischen, reaktionstechnischen und verfahrenstechnischen Ergebnisse zu der Polyethercarbonatpolyol-Technologie stellten insgesamt die Grundlage für eine erfolgreiche Maßstabsvergrößerung hin zur Demonstrationsanlage dar. Covestro hat mit einer Investition von ca. 15 Millionen Euro eine Demonstrationsanlage mit einem Produktionsvolumen von rund 5.000 Tonnen pro Jahr am Standort Dormagen erbaut und in 2016 in Betrieb genommen. Unter dem Namen cardyon™ werden bereits erste Mengen des CO₂-haltigen Polyols vertrieben (Abbildung 17). Unter den ersten Kunden sind Matratzenhersteller wie die Firma Recticel. Der Technologiestandort Deutschland sowie insbesondere die Konkurrenzfähigkeit deutscher Unternehmen auf dem Gebiet der Abtrennung und stofflichen Verwertung von CO₂ sind durch das Projekt erheblich gestärkt worden.



Abb. 17:
Vermarktung der CO₂-Polyole unter dem Namen cardyon™.

Anerkennung für die innovative Leistung dieses Projektes gab es durch die Überreichung verschiedener nationaler und internationaler Ehrungen: Top 3 Deutscher Nachhaltigkeitspreis/Initiativen (2011); Land der Ideen (2012), KlimaExpo.NRW (2015, Abbildung 18), Nachhaltigkeitspreis EUROPUR (2016), ICIS Innovation Award (2016), Sustainia100 (2016), CEFIC European Responsible Care Award, Kategorie: Environment Award (2016).



Abb. 18:
Auszeichnung von Dream Production durch KlimaExpo.NRW.

1.5 Valery – Energieeffiziente Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO₂

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1011

Projektkoordinator: Jennifer Julis, Evonik Creavis GmbH

Projektpartner: Leibniz-Institut für Katalyse e.V., CVT Chemical Engineering

1.5.1 Einleitung

Die stoffliche Nutzung von CO₂ ermöglicht nicht nur die Rückführung des klimarelevanten Gases in die Wertschöpfungskette, sondern auch den Zugang zu einer alternativen Kohlenstoffquelle. CO₂ ist somit ein interessanter C₁-Baustein für die chemische Synthese, der nahezu unbegrenzt und kostengünstig zur Verfügung steht. Gleichzeitig ist CO₂ jedoch äußerst stabil und eine Umsetzung zu höherwertigen Produkten eine große Herausforderung. In der Industrie gibt es daher nur wenige Beispiele für die erfolgreiche großtechnische Nutzung von CO₂, zum Beispiel die Synthese von Harnstoff (ca. 80 Mio. t/a), Methanol (ca. 2 Mio t/a), Salicylsäure (ca. 0,025 Mio. t/a) und zyklischen Carbonaten (ca. 0,04 Mio. t/a). Weitere großtechnische Anwendungen wären somit wünschenswert. Diese Lücke gilt es durch neue industriell relevante Verfahren, bei denen CO₂ als Kohlenstoffquelle eingesetzt wird, zu schließen.

Im Rahmen des Verbundprojekts Valery stand die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Basischemikalien im industriellen Maßstab ausgehend von CO₂ im Fokus. Die Grundidee war hierbei die Kombination der photokatalytischen Dehydrierung von Alkanen zu Olefinen mit der Hydroformylierung mit CO₂, um zum Aldehyd zu gelangen. Aldehyde sind wichtige Zwischenprodukte der petrochemischen Wertschöpfungskette. Derzeit werden sie im Millionentonnen-Maßstab durch Hydroformylierung von Olefinen mit Synthesegas (CO/H₂) hergestellt. Ein Substitution von Olefinen durch wesentlich günstigere Alkane, sowie die Nutzung von CO₂ anstelle von CO im Synthesegas, würde nicht nur ökonomisch äußerst interessant sein, sondern gleichzeitig eine höhere Rohstoffflexibilität und eine verstärkte Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen ermöglichen. In einigen wenigen Publikationen wird die Hydroformylierung von Olefinen mit CO₂ beschrieben. So berichteten *Tominaga et al.* von der Hydroformylierung linearer Alkene mit CO₂ an Rutheniumkatalysatoren. Die bisher verwendeten

Katalysatorsysteme zeigten jedoch nur eine moderate Chemoselektivität und Aktivität, sowie eine verstärkte Hydrieraktivität, so dass eine technische Anwendung zum jetzigen Zeitpunkt keine Relevanz besitzt. Ähnlich verhält es sich mit der photokatalytischen Dehydrierung von Alkanen zu Olefinen. Die Dehydrierung von Alkanen erfolgt großtechnisch heterogenkatalysiert in der Gasphase bei hohen Temperaturen. Auf Grund des hohen Energiebedarfs und der damit verbundenen Kosten wird die katalytische Dehydrierung nur vereinzelt eingesetzt. Ein alternativer energieeffizienter Prozess, wie die photokatalytische Dehydrierung ist daher wünschenswert. Wie einigen wenigen Publikationen entnommen werden kann, ist die akzeptorfreie photokatalytische Umsetzung von Alkanen prinzipiell möglich. Die beschriebenen Umsätze sind jedoch sehr gering, so dass die Reaktion noch weit entfernt von einer großtechnischen Anwendung ist.

1.5.2 Projektbeschreibung

Ziel des Projekts "Valery" war die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Valeraldehyd. Konkret sollte die Hydroformylierung von Buten und Kohlenmonoxid zu Valeraldehyd durch einen alternativen Prozess ersetzt werden, indem das giftige Kohlenmonoxid durch Kohlendioxid substituiert und Buten durch energieeffiziente Dehydrierung von Butan zur Verfügung gestellt werden. Zunächst sollte *n*-Butan photokatalytisch dehydriert werden. Das erhaltene 1-Buten sollte dann im weiteren Verlauf in einer Hydroformylierung mit CO₂ zu Valeraldehyd umgesetzt werden, wobei eines der beiden für die Hydroformylierung mit CO₂ benötigten Äquivalente Wasserstoff durch die photokatalytische Dehydrierung zur Verfügung gestellt wird. Im Rahmen des Verbundvorhabens sollten technisch relevante homogene Katalysatoren für die photokatalytische Dehydrierung bzw. Direktcarbonylierung von Alkanen sowie für die Hydroformylierung mit CO₂ entwickelt werden. Die Katalysatorentwicklung sollte dabei durch computerchemische Berechnungen unterstützt werden, um ein gezieltes Katalysatordesign zu ermöglichen. Darüber hinaus sollten die Katalysatorsysteme immobilisiert werden, um eine vereinfachte Trennung von Produkt und Katalysator zu gewährleisten. Neben der Entwicklung der Katalysatoren sollten gleichzeitig kinetische Untersuchungen durchgeführt werden, auf deren Basis die Erstellung eines entsprechenden Reaktionsmodells sowie die Auslegung des Gesamtprozesses erfolgen sollte. Eine abschließende Ökobilanz unter Berücksichtigung der gesamten Prozesskette sollte Aufschluss über die ökologische Nachhaltigkeit des neuen Verfahrens geben, so dass ein holistisches Bild über die Machbarkeit der photokatalytischen Dehydrierung und der anschließenden Hydroformylierung mit CO₂ zu Aldehyden gewonnen wird.

1.5.3 Ergebnisse

Sowohl für die photokatalytische Dehydrierung, als auch für die Hydroformylierung mit CO₂ wurden bestehende Katalysatorsysteme optimiert und neue Katalysatorsysteme entwickelt. Im Falle der photokatalytischen Dehydrierung ist es gelungen durch optimierte Reaktionsbedingungen mit dem Katalysatorsystem Rh(PMe₃)₂(CO)Cl-Komplex die bis dato höchsten Katalysatorumsatzzahlen für die photokatalytische Dehydrierung von Alkanen zu erzielen. Eine Vielzahl von Alkanen, Cycloalkanen, sowie Butan wurden reibungslos in Gegenwart von UV-Licht bereits bei niedrigen Temperaturen dehydriert. *In situ* spektroskopische Untersuchungen und Kontrollversuche bildeten dabei die Basis für ein besseres Verständnis des Systems. Die photokatalytische Dehydrierung mit Sonnenlicht als Lichtquelle konnte jedoch nicht erreicht werden, ebenso wenig wie die direkte Carbonylierung. Für die Hydroformylierung mit CO₂ war es gelungen ein rutheniumbasiertes ligandgestütztes Katalysatorsystem zu entwickeln, welches in seiner Aktivität zurzeit das beste System zur Hydroformylierung von Olefinen mit CO₂ darstellt. Mit dem neu entwickelten Katalysatorsystem konnte die Hydrieraktivität nahezu vollständig unterdrückt werden und hohe Selektivitäten zum Aldehyd/Alkohol beobachtet werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass mit diesem System die Retro-Wasser-Gas-Shift-Reaktion, die Umwandlung von CO₂ zu CO, bereits bei 110 °C abläuft. Immobilisierungsversuche zeigten, dass die Immobilisierung des photokatalytisch aktiven Katalysators nicht realisiert werden konnte, die Heterogenisierung des Katalysatorsystems für die Hydroformylierung mittels des SILP-Konzepts (Supported-ionic-liquid-phase) jedoch möglich war. Die Katalysatorsysteme wurden in kinetischen Experimenten genauer untersucht. Auf Basis dieser Untersuchungen wurde für die photokatalytische Dehydrierung mit UV-Licht ein Reaktorkonzept erstellt. Hierbei stellte sich heraus, dass auf Grund der niedrigen Effizienz der UV-Lampen und des damit verbundenen hohen Energiebedarfs ein mit UV-Licht betriebenes Reaktorsystem weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll ist. Dementsprechend wurde ein Reaktorkonzept für die photokatalytische Dehydrierung mit Sonnenlicht erstellt. Hierbei wurden zwei kritische Punkte identifiziert: Zu einem der Flächenbedarf des Reaktors und zum andern das Sicherheitskonzept für ein druckbetriebenen Glasreaktor. Beide Punkte können jedoch durch geeignete Wahl der Materialien und Reaktorauslegung adressiert werden. Abschließend wurde das neue Verfahren ökonomisch und ökologisch evaluiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das neue Verfahren einen wirtschaftlich äußerst attraktiven Prozess darstellt, da zu einem durch die Verwendung von Alkanen und CO₂ als C1-Baustein kostengünstige Rohstoffe unter gleichzeitiger Erweiterung der Rohstoffbasis genutzt werden. Zum anderen ist wegen der energieeffizienten photokatalytischen Dehydrierung mit Sonnenlicht der Energiebedarf des neuen Verfahrens im Vergleich zur

etablierten Technologie wesentlich geringer. Mittels Ökobilanz konnte gezeigt werden, dass das neue Verfahren auch ein immenses ökologisches Verbesserungspotenzial aufweist. In allen Umweltwirkungskategorien ist das neue Verfahren besser als der Benchmark und es konnte in den einzelnen Nachhaltigkeitskriterien eine Abnahme bis zu 70 % beobachtet werden. Somit ist das neue Verfahren sowohl ökonomisch als auch ökologisch betrachtet eine interessante Alternative zur konventionellen Herstellung von Valeraldehyd, vorausgesetzt, dass die Dehydrierung bei Sonnenlicht erfolgt. Im Projektzeitraum war es jedoch nicht möglich einen geeigneten Katalysator zu identifizieren, der in der photokatalytischen Dehydrierung mit Sonnenlicht aktiv ist.

1.5.4 Verwertung

Im Rahmen von Valery wurden drei Patentanmeldungen eingereicht, sowie vier Publikationen in renommierten Journalen wie „Angewandte Chemie“ veröffentlicht.

Ein großtechnische Verfahren zur Herstellung von Valeraldehyde ausgehend von Butan und CO_2 ist vor dem Hintergrund des im Projekt erarbeiteten Standes des Wissens z. Z. noch nicht umsetzbar. Entsprechende Prozesssynthesen, die als Grundlage für eine Vorplanung dienen können, liegen jedoch vollständig vor. Vor allem in Bezug auf die photokatalytische Dehydrierung ist es notwendig ein Katalysatorsystem zu identifizieren, welches die photokatalytische Dehydrierung bereits bei Sonnenlicht katalysiert. Existiert solch ein System, muss ein geeigneter Photoreaktor konzipiert werden, der den Anforderungen der photokatalytischen Dehydrierung und gleichzeitig der Anlagensicherheit entspricht. Der Prozessschritt der Hydroformylierung ist dagegen im Rahmen des Projektes zu einer solchen Reife gebracht, dass eine großtechnische Umsetzung möglich wäre. Die neu gewonnene Technologieplattform für Carbonylierungen auf Ruthenium-Basis wird daher weiter untersucht und ausgebaut. Da eine Nachhaltigkeit des neuen Prozesses an den photochemischen Schritt gekoppelt ist, ist das Verfahren z. Z. aber noch nicht umsetzungsreif.

1.6 ECCO₂ – Kombinatorische elektrokatalytische CO₂-Reduktion

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1101

Projektkoordinator: Dr. Karl Mayrhofer, Forschungszentrum Jülich GmbH
(Projektdurchführung am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH)

1.6.1 Einleitung

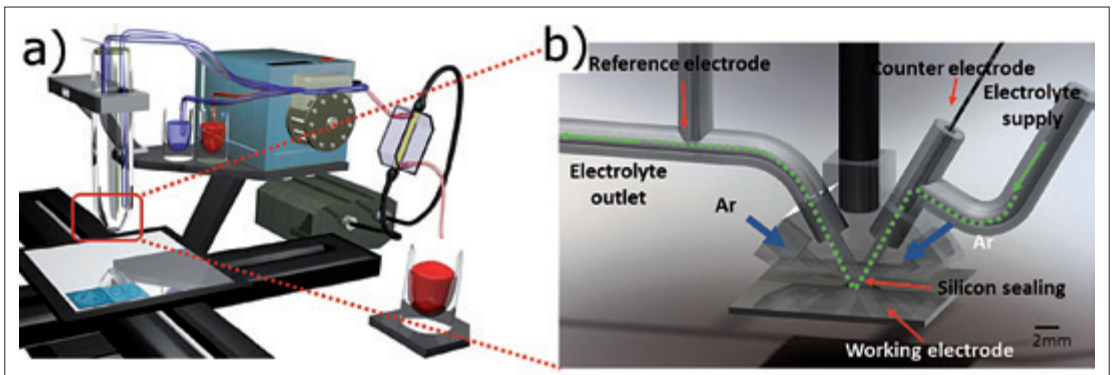
Die elektrochemische CO₂ Reduktion bietet die Möglichkeit zur direkten Umwandlung von CO₂ in Brennstoffe bzw. Rohstoff-Moleküle. Wird regenerative Energie genutzt um die Elektrolyse zu betreiben ermöglicht dies, ohne zusätzliche Emission von Treibhausgasen, CO₂ von einem Abfallprodukt hin zu einem Rohstoff aufzuwerten. Ein bisher fehlender künstlicher CO₂ Kreislauf der Industrie könnte realisiert werden. Dieser würde die Möglichkeit bieten Energie zwischenspeichern um die Energiefluktuationen von erneuerbaren Energien zu kompensieren. Dies ist eine der wichtigsten Aufgaben bei der Realisierung der Energiewende. Die Vorteile der elektrochemischen CO₂ Reduktion ergeben sich zum einen aus den wenigen nötigen Energieumwandlungsschritten, denn Strom, die am häufigsten regenerativ gewonnene Energieform, wird bei der elektrochemischen CO₂ Reduktion ohne Umwege für die Umwandlung von CO₂ genutzt. Dies bietet hohe Potenziale für eine gute Prozesseffizienz. Zum anderen ergeben sich Vorteile durch ein breites Spektrum an möglichen Endprodukten. Je nach Katalysator und Prozessbedingungen können bevorzugt Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ameisensäure oder Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gewonnen werden. Des Weiteren liegen die thermodynamisch nötigen Potenziale im Bereich des für die elektrochemische Produktion von Wasserstoff benötigten. Anstelle Wasserstoff mit Hilfe von regenerativen Energien herzustellen und diesen zusammen mit Kohlenstoffmonoxid heterogen katalysiert zu Brennstoffen umzuwandeln, können diese auf direktem Weg aus der elektrischen Energie gewonnen werden. Die Problematik der Speicherung von Produkten, wie es bei Wasserstoff der Fall ist, verringert sich bzw. entfällt hier zudem je nach Produkt. Dennoch liegt der Entwicklungsstatus von Anlagen zur elektrochemischen CO₂ Reduktion weit hinter denen von Wasserstoff-Elektrolyseuren bzw. klassischer heterogener Gas-Katalyse. Die Gründe dafür sind große Herausforderungen bei der Effizienzsteigerung. Zwar bietet die CO₂ Reduktion ein breites Spektrum an möglichen Endprodukten, eine selektive Herstellung dieser ist allerdings eingeschränkt und bleibt unabdingbar für einen kostengünstigen Betrieb. Aktuelle Katalysatoren bieten für Produkte wie CO oder Ameisensäure hohe faradaysche Effizienzen, für die Produktion von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen sind zur Zeit

aber nur Katalysatoren bekannt die eine Vielzahl von Produkten gleichzeitig erzeugen. Ohne eine weitere Aufbereitung sind diese Produkte dann nur bedingt zu verwenden. Zusätzlich wird die Effizienz durch hohe Überspannungen, die die real benötigten Potenziale im Vergleich zu den thermodynamischen Potenzialen um bis zu 1 V ins Negative verschieben und somit die benötigte Energie zur CO₂-Umwandlung erhöhen, beeinflusst. Das Ziel aktueller Forschung ist es daher Katalysatoren zu finden, die sowohl eine gute Selektivität, als auch eine geringe Überspannung aufweisen. Die Komplexität der verschiedenen Reaktionen und ihre Abhängigkeit von Prozessparametern ergibt einen nahezu unbegrenzten Raum für Optimierung und bedingt gleichzeitig einen hohen Forschungsaufwand. Ohne die Entwicklung von neuen Analysetechniken, die Parameter mit hohem Durchsatz variieren und gleichzeitig hohe Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit garantieren werden Fortschritte in diesem Bereich nur zögerlich aufkommen. Insbesondere der umfassenden Betrachtung des Katalysators in Bezug auf Aktivität, Stabilität und Selektivität gebührt hier die größte Aufmerksamkeit der Grundlagenforschung und erfordert den Einsatz von kombinatorischen Analysetechniken. Ein so gewonnenes verbessertes Verständnis der elektrokatalytischen CO₂-Umwandlung bietet dann in weiteren Schritten die Möglichkeit Rückschlüsse auf die Entwicklung effizienter Materialien zu ziehen.

1.6.2 Projektbeschreibung

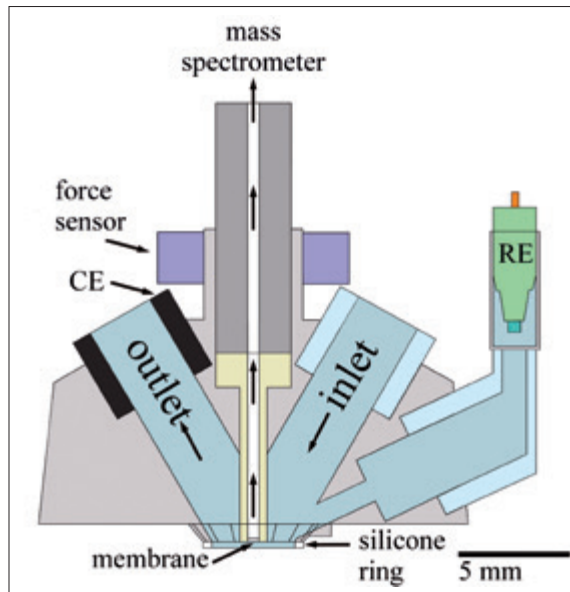
Der Aufbau einer Rasterdurchflusszelle (Scanning Flow Cell oder kurz „SFC“) dient als Basis für weitere Entwicklungen zur Kopplung mit erweiternden Analysemethoden. Bei der SFC handelt es sich um einen technisch ausgefeilten elektrochemischen Aufbau, der es ermöglicht hohe Durchsatzraten zur Reaktions- und Oberflächenanalyse zu gewährleisten. In diesem Projekt wird die SFC erstmals für die gleichzeitige Untersuchung der elektrochemischen Aktivität, Stabilität und Selektivität von Katalysatormaterialien eingesetzt.

Abb. 19: Setup der SFC (a), übersicht mit Pumpe und positioniertisch (B), detailansicht mit CAD Modell einer 1 mm Zelle.



Die Probe (=Arbeitselektrode) befindet sich auf einem XYZ-Positioniertisch, während Referenz und Gegenelektrode in der Flusszelle selbst untergebracht sind. Beispielhaft ist in Abbildung 19 eine Flusszelle mit einem Kanaldurchmesser von 1 mm dargestellt, es sind aber Dimensionen von 200 µm bis 3 mm möglich. Die Probe kann sowohl unter der Zelle in beliebige Richtungen gefahren werden, als auch bis zum Kontakt an die Zelle heran gebracht werden. In diesem Fall hat der Elektrolyt über eine kleine Öffnung an der Spitze der v-förmigen Geometrie kontakt zur Probe. Durch die Zelle wird kontinuierlich Elektrolyt gepumpt, auch während dem Wechsel zwischen verschiedenen Positionen auf der Probe. Die Vorteile gegenüber konventionellen Methoden sind bei homogenen Proben eine hohe Reproduzierbarkeit und ein geringer Zeitaufwand beim Durchführen der Messungen. Bei Proben mit einem Gradienten in der Zusammensetzung kann der Zeitaufwand und die Auflösung, im Vergleich zu herkömmlichen Untersuchungsmethoden, enorm optimiert werden. Mit dem Wechsel der Position auf der gradierten Probe wird gleichzeitig die Zusammensetzung variiert, wobei die Auflösung nur durch die Dimension der Zellöffnung begrenzt wird. Zudem ermöglicht die Verwendung einer Flusszelle parallel bzw. nachgeschaltete on-line Analyse von Auflösung und Reaktionsprodukten. Ein differentielles elektrochemisches Massenspektrometer (DEMS) ist eine Technik, die zur Analyse von volatilen Reaktionsprodukten, die bei elektrochemischen Reaktionen auftreten, genutzt wird. Eine hohe Zeitaufklärung ermöglicht dabei die Korrelation zwischen angelegtem Strom bzw. angelegter Spannung auch bei hohen Änderungsraten. Potentielle volatile Reaktionsprodukte werden durch eine poröse Teflon-Membran in das Vaku-

Abb. 20:
SFC-DMES Zelle:
Über einen Rüssel werden die
Produkte in das MS geleitet.



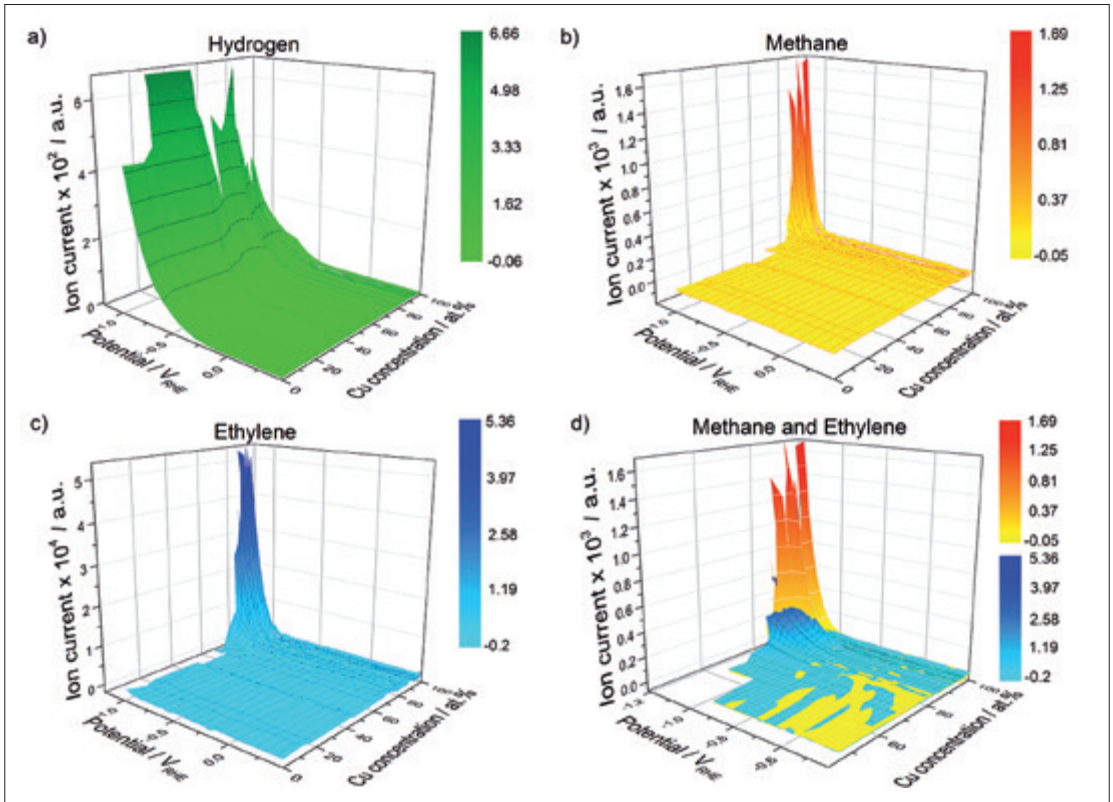
umsystem des Massenspektrometers verdampft und dort analysiert. Dabei sorgt die geringe Porengröße (20 nm) und die Hydrophobizität der Membran dafür, dass störendes Wasser und höher siedende Bestandteile zum überwiegenden Teil zurückgehalten werden. In diesem Projekt wird erstmals die Kopplung zwischen einer SFC und einem DEMS realisiert. Das Design der SFC muss für die Kopplung erweitert werden und wird in etwa dem in Abbildung 20 gezeigten Modell entsprechen. Die Produkte werden nah an der Oberfläche über einen Rüssel in das Massenspektrometer verdampft. Die simultane Detektion von vielen Produkten der elektrochemischen CO₂-Reduktion in Abhängigkeit von Prozessbedingungen wie z.B. Potenzial, Strom oder Katalysatorzusammensetzung kann dadurch mit der Reproduzierbarkeit und Messeffizienz der SFC vereint werden und bildet somit ein einzigartiges System mit enormen Potenzial für das Verständnis und die Weiterentwicklung von elektrochemischen Systemen zur CO₂ Umwandlung. Desweiteren wird die SFC an ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gekoppelt. Der Elektrolyt wird hier vom Ausgang der SFC in das ICP-MS geleitet. Die durch Auflösung des Katalysators im Elektrolyt vorhandenen Metallspezies werden mit einem Detektionslimit von ca 10 ppt analysiert und geben so einen sehr tiefen Einblick in die Stabilität von Katalysatoren. Auch hier gewährleistet die Verbindung zur SFC einen effizienten Messvorgang und die bisher einzigartige Möglichkeit das Auflösungsverhalten unter transienten Potenzial- bzw. Stromkennlinien mit hoher Zeitauflösung darzustellen.

Wie bereits erwähnt wurde, spielen neben dem Elektrodenmaterial bei der Reduktion von CO₂ auch die experimentellen Parameter (pH-Wert, Pufferkapazität, Temperatur, Elektrolytionen, Strom-Spannungsmessung, etc.) eine große Rolle. Diese können mit dem oben beschriebenen Aufbau sehr schnell und automatisch variiert werden, sodass dadurch ihr Einfluss mit sehr hoher Reproduzierbarkeit bestimmt werden kann. Zunächst soll dies für ein System (z.B. Kupfer) in ausgiebiger Form erfolgen, um einerseits ein Verständnis für die CO₂ Reduktion zu verbessern und andererseits die optimalen Arbeitsbedingungen für ein späteres Materialscreening ausfindig zu machen. Im weiteren Verlauf des Projekts werden Materialbibliotheken untersucht. Dabei handelt es sich um mit physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellte Dünnschichtproben, die einen Gradienten in der Legierungszusammensetzung in der Schichtebene aufweisen. Einflüsse von Legierungselementen auf Aktivität, Stabilität und Selektivität können so systematisch und mit hoher Auflösung in der Zusammensetzung untersucht werden. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden dann auf industrielle Katalysatoren übertragen. In der Industrie werden bevorzugt Kohlenstoff-getragene Nanopartikel als Katalysator eingesetzt um eine hohe Oberfläche bei gleichzeitig geringem Einsatz von aktivem Material zu gewährleisten. Eine zusätzliche Analyse dieser Katalysatoren ist unbedingt nötig, da ein genereller

Transfer von Ergebnissen aus Modellsystemen wie z.B. Dünnschichtproben auf Nanopartikel nicht erwartet werden kann. Der Messvorgang ist auch in diesem Fall stark vereinfacht, da mehrere Katalysatoren punktuell auf eine leitfähige inaktive Oberfläche aufgebracht werden können. Die Abmessung der Katalysatorpunkte kann so gewählt werden, dass die Öffnung der SFC diese umschließt und so beim Wechsel zwischen Messpunkten kein aktives Material von einem zum anderen Katalysator übertragen wird. Da nicht alle Reduktionsprodukte vom DEMS erfasst werden können wird zusätzlich ein Aufbau mit Gaschromatographen (GC) benötigt. Dieser wird mit einer herkömmlichen Glaszelle betrieben, wobei ein GC automatisch Proben aus der Gasphase über dem Elektrolyten zieht, also alle gasförmigen Produkte analysieren kann, und ein weiterer GC manuell genommene Proben aus der Flüssigphase analysiert. In einem GC werden die Analyten durch eine Kapillare (auch Säule genannt), die innen mit einer flüssigen Phase beschichtet ist, transportiert. Die Retentionszeit der verschiedenen Moleküle in dieser flüssigen Phase entscheidet über deren Verweildauer in der Säule, was eine zeitliche Auftrennung der Analyten ermöglicht. Die damit erreichte umfassende Betrachtung der CO₂ Reduktion soll neue Erkenntnisse zur Realisierung eines künstlichen CO₂ Kreislaufs schaffen.

1.6.3 Ergebnisse

Sowohl der Aufbau der SFC als auch die Kopplung zum DEMS und zum ICP-MS wurden realisiert und für umfangreiche Untersuchungen der elektrochemischen CO₂ Reduktion eingesetzt. Im folgenden sollen nur einige Ergebnisse dargestellt werden, da eine umfassende Ausführung hier den Rahmen sprengen würde. Auf Basis der Parameter Untersuchung auf einem Kupfersystem und der daraus gewonnenen optimalen Bedingungen für die CO₂ Reduktion und den Messaufbau wurde eine Kupfer-Kobalt Materialbibliothek untersucht. Dabei zeigt sich, dass sowohl die allgemeine Produktion von Kohlenwasserstoffen bzw. Alkoholen als auch das Verhältnis zwischen C1 und C2 Produkten stark von dem Verhältnis zwischen Kupfer und Kobalt beeinflusst wird. Es ergibt sich, dass mit steigender Kobaltkonzentration die Produktion von Methan kontinuierlich abnimmt, wobei die Produktion von Ethylen und Ethanol ein Maximum bei ca. 95 at% Kupfer erreicht und erst dann abfällt. Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse einer DEMS Analyse für lineare Potenzialkurven in Abhängigkeit der Kupferkonzentration. Dargestellt sind die gemessenen Intensitäten für Wasserstoff, Methan und Ethylen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse für Ethylen und Methan zusätzlich in einen Graph gezeichnet. Es zeigt sich, dass der Teil der Ethylen Produktion bis ca. 90 at% Kupfer ansteigt und danach abfällt. XRD und SEM Analysen zeigen, dass diese Verschiebung nicht durch die Bildung neuer Phasen oder durch die Veränderung der Oberflächenstruktur zustande



kommt. Es wird vermutet dass die Absorptionsenergien durch die Zugabe gewisser Mengen an Kobalt so verändert werden, dass die Zwischenprodukte, die für die Bildung von C₂ Spezies verantwortlich sind, optimaler gebunden werden. Ähnliche Trends konnten auch bei der Untersuchung von industriellen Katalysatoren beobachtet werden.

1.6.4 Verwertung

Die elektrochemische CO₂ Reduktion ist eine vielversprechende, aber noch entwicklungsbedürftige Technologie, die perfekt in eine auf erneuerbaren Energien basierenden Energielandschaft passt. Im Rahmen des Projekts wurde die Basis für eine effektive Grundlagenforschung gelegt. Indem zum einen neuartige Messinstrumente entwickelt wurden, die basierend auf der kombinatorischen Kopplung verschiedener Techniken bereits viel zum Verständnis der CO₂ Reduktion beigetragen und zum anderen eine mögliche Legierung aufgezeigt haben, die für die vielversprechende Produktion von Ethylen relevant sein kann. Die Produktion von Ethylen aus CO₂ ist vielversprechend, da es sich bei Ethylen um einen wertvollen Rohstoff handelt, der

Abb. 21:
3 DEMS Signal für a) H₂, B) CH₄,
C) C₂H₄, D) CH₄+C₂H₄ in Abhängig-
keit von Kupferkonzentration
und Potenzial

zu hohen Preisen auf dem Weltmarkt gehandelt wird. Weitere Optimierungen in Bezug auf faradaysche Effizienz und Überspannung können diesen neuen grünen Syntheseweg auch wirtschaftlich konkurrenzfähig zu klassischen Produktionswegen machen. Sowohl der Transfer der Ergebnisse als auch der Anwendbarkeit der Instrumente vom Modellsystem (Kupfersystem/Materialbibliothek) zum industriellen Katalysator wurde gezeigt. In der Endanwendung werden diese Katalysatoren in sogenannten Gasdiffusionselektroden verwendet. Ein weiterer Transfer vom Test der kommerziellen Katalysatoren in der SFC hinzu Tests in einer Zelle mit Gasdiffusionselektroden ist der nächste angestrebte Schritt. Die Ausweitung auf andere legierende Elemente wie Silber, Gold oder Nickel ist vorgesehen, wobei hier die hohe Auflösung der SFC-DEMS/SFC-ICP-MS Methoden in Kombination mit Materialbibliotheken von Vorteil gegenüber bereits aus der Literatur bekannten Experimenten ist. Nicht lineare Abhängigkeiten der Produktverteilung von der Zusammensetzung können so sicher erkannt werden. Die Analyse mittels ICP-MS kann sowohl die Stabilität der Kathode, an der die CO₂ Reduktion stattfindet, als auch die der Anode an der die Sauerstoffentwicklung stattfindet untersucht werden. Letztere ist nicht nur für die CO₂ Reduktion relevant, sondern eine häufig genutzte Gegenreaktion, die aufgrund der anodischen Potenziale auch bei der Verwendung von Edelmetallen zu Stabilitätsproblemen führt. Nicht nur die direkte Auflösung des aktiven Materials sondern auch die zusätzliche Korrosion von Kohlenstoffträgermaterial spielt eine wichtige Rolle für die Stabilität von Katalysatoren und kann wiederum mit dem SFC-DEMS Aufbau untersucht werden. Aufgrund der generellen Relevanz der Sauerstoffentwicklung kommen diese Ergebnisse daher nicht nur der CO₂ Reduktion zu Gute sondern sind allgemein von hohem Interesse für viele Elektrolyseprozesse. Hier werden allerdings weitere Untersuchungen von Modellsystemen und industriellen Katalysatoren nötig sein, um eine verbesserte Stabilität bei gleichzeitig hoher Aktivität zu gewährleisten. Die Stabilität der Kathode ist, zumindest unter Reaktionsbedingungen, unkritisch. Werden allerdings viele An- und Abschaltvorgänge gefahren, so können die erreichten Potenziale dazu führen, dass sich weniger edle Katalysatorkomponenten auflösen. Dies muss insbesondere bei der Verwendung von Legierungen beachtet werden, da die Systemfunktionalität über längere Zeit sonst nicht gewährleistet ist. Das aus den bisherigen Untersuchungen gewonnene Wissen kann nun eingesetzt werden um weitere Materialien für die CO₂ Reduktion zu untersuchen und somit effizient das Verständnis und die Weiterentwicklung von Katalysatoren vorantreiben. Dabei sollte neben der Untersuchung von metallischen Proben ein Fokus auf die Analyse von thermisch oxidierten Katalysatoren gelegt werden. Thermisch oxidiertes Kupfer zeigt eine geringe Überspannung allerdings nur eingeschränkte Selektivität hinzu Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitig hoher faradayscher Effizienz für die Produktion von Kohlenstoffmonoxid. Trotz bereits intensiver Forschung auf dem Gebiet der CO₂ Reduktion kann-

te noch kein Elektrolyseur realisiert werden. Die hier geschaffene Methode, die eine beschleunigte Untersuchung von Katalysatoren ermöglicht, hat und wird diese Beschleunigung auf die Fortschritte in der Entwicklung einer wirtschaftlichen Realisierung übertragen.

1.7 COOBAF – Chemische Prozesse – Verbundprojekt: CO₂-basierte Acetonfermentation

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1105

Projektkoordinator: Dr. Joachim Nitz, Evonik Resource Efficiency GmbH

Projektpartner: Universität Rostock, Universität Ulm

1.7.1 Einleitung

Der klassische ABE-Fermentationsprozess, also die mikrobielle Produktion von Aceton, Butanol und Ethanol, war für lange Zeit der weltweit zweitgrößte biotechnologische Prozess direkt nach der Ethanol-Fermentation mit Hefen. Er basiert auf den Organismen *Clostridium acetobutylicum* und *Clostridium beijerinckii*. Diese sind Gram-positiv und strikt anaerob. Aceton, Butanol und Ethanol werden im *C. acetobutylicum*-Wildtyp im Verhältnis von ungefähr 3:6:1 gebildet. Dieses Produktverhältnis kann je nach gewählten Kulturbedingungen oder eingesetzten Substraten stark variieren. Durch immer günstiger werdende chemische Synthesen von Aceton und Butanol und durch steigende Substratpreise wurde dieser Prozess weitestgehend eingestellt.

Die globale jährliche Produktion von Aceton liegt derzeit bei mehreren Millionen Tonnen. Aceton wird heutzutage insbesondere petrochemisch nach dem Hock-Verfahren hergestellt, dieses Verfahren basiert auf Propen und Benzol. Durch steigende Rohstoffkosten und einen steigenden Bedarf stieg der Preis in den letzten Jahren auf bis zu ~900 €/t an.

Aufgrund der Verknappung fossiler Rohstoffe liegt es jedoch auf der Hand, dass neue Wege zur Acetonproduktion entwickelt werden müssen. In dem vorangegangenen Projekt „Heterologe Aceton Fermentation (HAF)“ (gefördert von der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (FNR), Förderkennzeichen 22014807) konnte u. a. gezeigt werden, dass das acetogene Bakterium *Clostridium acetivum* nach Einbringen der für die Acetonsynthese nötigen Gene (*adc*, *ctfA*, *ctfB* und *thlA* aus *C. acetobutylicum*) in der Lage ist, Aceton heterolog zu produzieren (Lederle, 2010: Dissertation Universität Ulm; Verseck et al., 2007: Patent DE102007052463).

Somit wurde dort zum ersten Mal mit CO₂ als alleiniger C-Quelle Aceton fermentativ mit Hilfe von acetogenen Bakterien generiert. Acetogene Organismen nutzen chemolithoautotroph unter anaeroben Bedingungen den so genannten Wood-Ljungdahl-Weg zur Acetatproduktion und bilden als zen-

trales Intermediat Acetyl-CoA, welches als Ausgangsmolekül für die angestrebte Acetonproduktion genutzt werden sollte.

1.7.2 Projektbeschreibung

Ziel des Projekts war es, einen Fermentationsprozess zur biotechnologischen Produktion von Aceton mit Hilfe von acetogenen Mikroorganismen zu generieren und dabei Kohlendioxid (CO_2) als alleinigen Kohlenstoffbaustein zu verwerten (Abbildung 22). Zielführend sollte insbesondere die Nutzung von industriellen Abgasströmen sein, die neben CO_2 auch Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) beinhalten, um Aceton - einen wertvollen Grundstoff der chemischen Industrie - nachhaltig und wirtschaftlich in einem fermentativen Prozess zu produzieren.

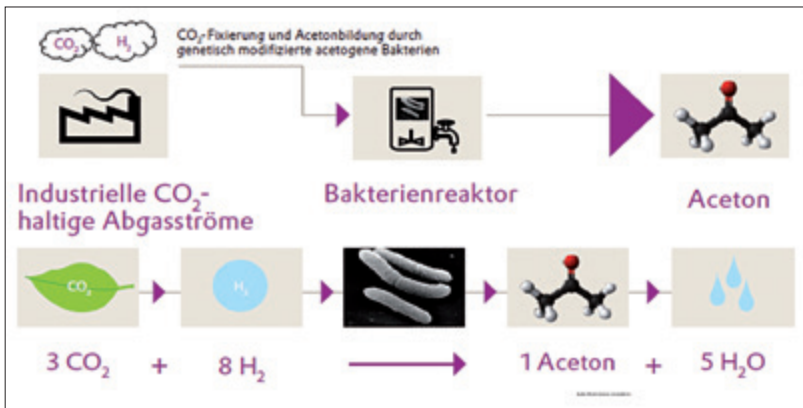


Abb. 22: Schematische Darstellung des Fermentationsprozesses zur biotechnologischen Produktion von Aceton mit CO_2 als alleiniger C-Quelle.

Die mikrobielle Aceton-Herstellung mit acetogenen Bakterienstämmen aus CO_2 -haltigen Abgasströmen bietet somit das Potenzial einer ökonomischen sowie gleichzeitig Ressourcen- und Umwelt-schonenden Alternative zu der petrochemischen Produktionsroute.

Ein wichtiger Schritt dieses grundlagenorientierten Vorhabens bestand in der Auswahl geeigneter Bakterienstämme. Diese mussten das Gasmisch und die darin ebenfalls enthaltenen toxischen Komponenten tolerieren und darüber hinaus das darin enthaltene CO_2 nach Möglichkeit quantitativ verwerten. Im Gegensatz zu petrochemischen Rohstoffen, wie z. B. Propen, und nachwachsenden Rohstoffen wie z. B. Glucose oder Saccharose ist der Rohstoff CO_2 nahezu unbegrenzt verfügbar und auch deutlich kostengünstiger. Es erschien deshalb möglich, dass selbst bei geringen Produktivitäten ein wirtschaftlicher Prozess etablierbar sein kann.

Screening und Identifizierung geeigneter Bakterienstämme für die Einbringung des Acetonoperons, sowie die Einbringung des Operons in einen Teil der ausgewählten Kandidaten wurden im Arbeitskreis von Hr. Prof. Bahl an der Universität Rostock bearbeitet. Daneben wurde dort auch versucht, das Acetonoperon in das Genom zu integrieren. Nachfolgend sind die bearbeiteten Arbeitspakete dieser Arbeitsgruppe dargestellt:

Arbeitspaket	Arbeitsplan / Arbeitsaufgaben (Universität Rostock)
AP 1.1:	Bakterienkultivierung unter Gasstromeintrag
AP 1.2:	Stammscreening
AP 1.3:	Autotrophe Stammanzucht
AP 2:	Heterologe autotrophe Acetonbildung
AP 3.1	Integration des Acetonoperons in das Genom
AP 3.2	Erzeugung und Analyse von Mutanten

Mit der Steigerung von Aceton-Ausbeute und -Produktivität in den Aceton bildenden Produktionsstämmen durch physiologische und genetische Arbeiten sowie der Einbringung des Acetonoperons in den zweiten Teil der ausgewählten Kandidaten beschäftigte sich der Arbeitskreis von Hr. Prof. Dürre an der Universität Ulm, deren bearbeitete Arbeitspakete nachfolgend aufgeführt sind:

Arbeitspaket	Arbeitsplan / Arbeitsaufgaben (Universität Ulm)
AP 4:	Optimierung der Acetonsynthese
AP 5:	Übertragung der Acetonsynthesegene
AP 6:	Sequenzierung von <i>C. aceticum</i>
AP 7:	Stammentwicklung

Bei der Evonik Industries AG wurde an der Entwicklung des Fermentationsprozesses selbst gearbeitet, dazu zählten u.a. die Charakterisierung der wichtigsten Einflussgrößen (z. B. pH-Wert, Temperatur) auf die Produkt- und Nebenproduktbildung, sowie die Erarbeitung eines geeigneten Fermentationsmodells. Neben der eigentlichen Fermentationsentwicklung im Labormaßstab wurde auch an der Entwicklung eines kosten- und ausbeuteoptimierten Aufarbeitsverfahrens zur Gewinnung des Acetons gearbeitet. Nachfolgend die bearbeiteten Arbeitspakete der Evonik Industries AG:

Arbeitspaket	Arbeitsplan / Arbeitsaufgaben (Evonik Industries AG)
AP 8:	Entwicklung und Etablierung der analytischen Methoden, Aufbau des experimentellen Setups
AP 9:	Fermentationsentwicklung
AP 10:	Downstream-Prozessentwicklung

1.7.3 Ergebnisse

Universität Rostock

Es wurden Anzuchtversuche mit 39 verschiedenen acetogenen Bakterien in 25 unterschiedlichen Grundmedien bei Temperaturen zwischen 20 °C und 65 °C sowohl heterotroph als auch autotroph durchgeführt. Eine kombinierte Auswertung der autotrophen Biomasse-spezifischen und volumetrischen Acetatproduktivitäten führte erst zu einer Reduktion der Zahl der untersuchten Stämme auf 15, von denen schließlich 7 Kandidaten als mögliche heterologe Aceton-Produktionsstämme der Zukunft herausgearbeitet wurden. Diese Stämme wurden mit verschiedenen Plasmiden transformiert und es konnte auf der Basis von gaschromatographischen Analysen ein ‚proof of principle‘ der Acetonbildung in heterotropher Kulturführung für verschiedene Stämme erbracht werden.

Es ist also prinzipiell möglich, acetogene Bakterien, auch thermophile, als CO₂ verwertende Acetonproduzenten zu generieren. Bis zur industriellen Produktionsreife besteht allerdings zusätzlicher Forschungsbedarf. Diesen untermauert das Nebenergebnis bisher noch suboptimaler Plasmidstabilität und -nachweisbarkeit in den getesteten Stämmen.

Universität Ulm

Das Genom von *Clostridium aceticum* liegt vollständig sequenziert und annotiert vor. Die Genomgröße beträgt 4,2 Mega-Basenpaare, der GC-Gehalt 35 %, und das Genom umfasst 3.984 Gene.

In der Projektlaufzeit wurden insgesamt 20 optimal an acetogene Bakterien angepasste Aceton-Synthese-Operone und Plasmide hergestellt. Diese wurden in die acetogenen Bakterien *Acetobacterium woodii* und *Clostridium ljungdahlii* transformiert. Insgesamt wurden im Projektverlauf 22 verschiedene rekombinante *A. woodii*-Stämme zur Acetonproduktion und 8 unterschiedliche rekombinante *C. ljungdahlii*-Stämme hergestellt. In den durchgeführten unkontrollierten „Batch“-Experimenten wurde max. 20,6 mM bzw. 1,2 g L⁻¹ Aceton mit einem H₂+CO₂-Gasgemisch als Energie- und Kohlenstoffquelle nachgewiesen.

Evonik Industries AG

Für das Arbeiten mit strikt anaeroben Mikroorganismen wurde bei Evonik das experimentelle Setup aufgebaut und erfolgreich ein Scale up vom Schüttelkolben in einen 2-Liter Rührreaktor durchgeführt. Im Rahmen der Fermentationsentwicklung wurden Substratlimitierungen und Produktinhibierungen untersucht und darauf aufbauend ein 3-stufiger kontinuierlicher Fermentationsprozess mit Zellrückhalt im Labormaßstab entwickelt. Parallel hierzu wurde eine Medienoptimierung durchgeführt, die zu einer Vervierfachung der gebildeten Acetonmenge führte, insgesamt konnte in der Projektlaufzeit die Acetonproduktivität um den Faktor 1000 auf $> 0,1 \text{ gL}^{-1}\text{h}^{-1}$ erhöht werden.

Für die Gewinnung des Acetons aus der Fermentationsbrühe wurde erfolgreich ein 3-stufiger Aufarbeitungsprozess entwickelt. Die Entfernung des Acetons aus der Fermentationsbrühe erfolgt durch Strippen mit dem Feedgas noch während der Fermentation (in situ), so dass eine Inhibierung der Produktbildung durch hohe Acetonkonzentrationen vermieden wird. Im nächsten Schritt wird das Aceton aus dem Abgasstrom durch Absorption gewonnen und die abschließende Trennung von Aceton, Nebenkomponenten und Absorptionsmittel erfolgt mittels Destillation. Der entwickelte Aufarbeitungsprozess hat eine Ausbeute von über 95%, ist kostengünstig, gut skalierbar und das gewonnene Produkt erfüllt die für die weitere chemische Umsetzung notwendige Spezifikation.

1.7.4 Verwertung

Im Rahmen des Projekts konnte für verschiedene acetogene Bakterienstämme gezeigt werden, dass diese nach Einbringen der für Acetonsynthese notwendigen Gene in der Lage sind, Aceton aus CO₂ und H₂ unter anaeroben Bedingungen herzustellen. Die fermentative Acetonproduktbildung erfolgte also mit CO₂ als alleiniger Kohlenstoffquelle, eine Verwendung von kostengünstigen und Ressourcen-schonenden CO₂- und H₂-haltigen industriellen Abgasströmen erscheint möglich. Die durchgeführten Forschungsarbeiten dieses grundlagenorientierten Projekts auf dem Gebiet der Biotechnologie zur mikrobiellen Acetonherstellung sind hochaktuell und stellen eine gute Ausgangsbasis für die Etablierung eines solchen nachhaltigen Prozesses dar.

Im Gegensatz zu anderen alternativen Kohlenstoffquellen aus nachwachsenden Rohstoffen wie z. B. Glucose oder Saccharose ist CO₂ nahezu unbegrenzt verfügbar und auch deutlich kostengünstiger. Da es sich bei den verwendeten Rohstoffen (CO₂ und H₂) um gasförmige Substrate handelt, besteht die Möglichkeit, diese mehrmals durch den Fermenter zu leiten und somit erscheint es möglich, dass selbst bei relativ geringer Produktivität ein

solcher Prozess etablierbar ist. Ein Downstreaming für ein solches Verfahren wurde ebenfalls erfolgreich entwickelt.

Während der 3-jährigen Projektlaufzeit konnte die fermentativ gebildete Acetonmenge aus CO_2 und H_2 deutlich gesteigert werden. Herauszuheben ist, dass bei der kontinuierlich betriebenen Laborfermentation bereits eine Acetonproduktivität von bis zu $> 0,1 \text{ g/L}\cdot\text{h}$ über einen längeren Zeitraum erreicht werden konnte.

Unter der aktuellen Preissituation für Aceton, CO_2 und H_2 und des aktuellen Preisverfalls von Erdöl basierten Produkten stellt das bisher entwickelte biotechnologische Verfahren zur mikrobiellen Acetonherstellung momentan allerdings noch keine ökonomische Alternative zur existierenden petrochemischen Acetonproduktion aus Benzol und Propen dar. Die Wirtschaftlichkeit eines solch alternativen Aceton-Herstellverfahren ist neben den Preisen für Aceton, CO_2 und H_2 also hauptsächlich davon abhängig, wie hoch die Ausbeuten sind und welche Produktkonzentrationen und welche Produktivität mit den acetogenen Mikroorganismen erzielt werden kann.

Basierend auf den in diesem Projekt erreichten Ergebnissen sind somit insbesondere noch weitere Verbesserungen auf Stammebene nötig, um eine Produktivitätssteigerung zu erreichen, und somit das Verfahren wirtschaftlich sinnvoll nutzen zu können. Für eine solche Stammentwicklung sind mindestens weitere 3 Jahre einzuplanen. Im Anschluss daran müsste der bis dahin entwickelte Acetonprozess in den industriellen Maßstab überführt werden. Hierfür ist ein systematisches Scale-up des Prozesses vom Labor über Technikums- und Pilotanlagen in den mehrere tausend Tonnen Maßstab erforderlich.

1.8 DMEexCO₂ – Integrierte Dimethylethersynthese aus Methan und CO₂

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1108

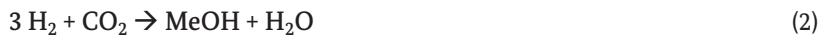
Projektkoordinator: Dr. Ekkehard Schwab, BASF SE

Projektpartner: hte, Linde, Fraunhofer Umsicht, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung GmbH, Technische Universität München

1.8.1 Einleitung

Dimethylether (H₃C-O-CH₃, DME, Methoxymethane) ist der einfachste Ether. Seine physikalischen Eigenschaften ähneln denen von Flüssiggas (Propan, Butan – LPG). DME verbrennt sehr sauber und wird daher heute in Asien zusammen mit LPG in großen Mengen als indoor-fuel verwendet. Daneben wird DME auch als FCKW-freies Aerosol-Treibmittel eingesetzt.

Stand der Technik ist die indirekte, zweistufige Synthese von DME über die Zwischenstufe Methanol. Alle bisher errichteten kommerziellen Anlagen verwenden diese Route. Die DME-Synthesestufe stellt einen Zusatz zu bestehenden Methanolanlagen dar, was dazu führt, dass DME über den zweistufigen Weg spezifisch immer höhere Herstellungskosten aufweist als Methanol. Die mit der konventionellen zweistufigen Synthese über Methanol verbundene Preiskopplung lässt sich durch eine DME-Direktsynthese auflösen. Die Produktion von Methanol läuft über die beiden Reaktionen (1) und (2):



Anschließend kann durch eine Dehydratisierung (3) die Bildung von DME erfolgen:



Methanol wird bei Drücken deutlich über 50 bar und Temperaturen von 200 – 300 °C hergestellt. Die Dehydratisierung erfolgt typischerweise bei > 300 °C und 10 – 20 bar. Die einstufige Synthese von DME ist bei Drücken von etwa 50 bar und Temperaturen um 250 °C bekannt, wird allerdings bisher nicht großtechnisch umgesetzt.

Im Verbundvorhaben wird die Direktsynthese von DME aus Synthesegas bearbeitet, wobei der Schritt der Methanolherstellung aus Synthesegas und die anschließende Dehydratisierung zu DME in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden (Formeln (4) und (5)). Ein signifikanter (und für Prozessdesign und Energieintegration relevanter) Unterschied ist die thermodynamische Gleichgewichtslage im System Synthesegas/MeOH/DME (siehe Abbildung 23). Bei der Anwendung der direkten Synthese von DME ist das Gleichgewicht bei gleichen Bedingungen deutlich weiter auf die Seite des Produkts DME verschoben.

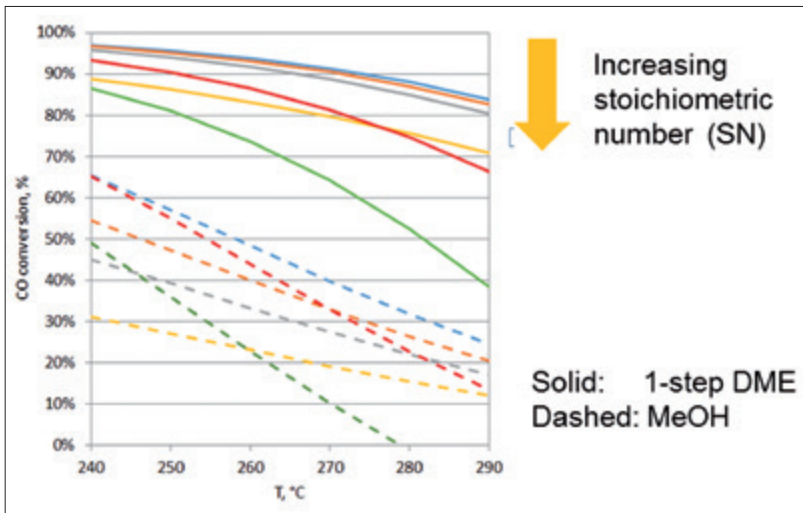


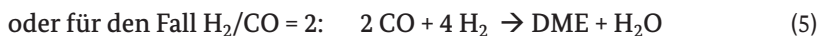
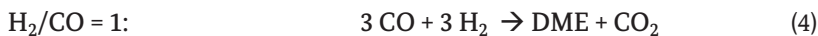
Abb. 23:
Gleichgewichts-Umsatz für
Methanol und 1-stufige
DME Synthese als Funktion
der Stöchiometriezahl
($SN = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$)

1.8.2 Projektbeschreibung

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines für die einstufige, heterogen katalysierte Synthese von DME aus CO-reichen und gegebenenfalls CO₂-haltigen Synthesegasen geeigneten Katalysatorsystems und des zugehörigen Verfahrens. Das Projekt zielt neben der schwerpunktmäßigen Entwicklung der DME-Synthesestufe darüber hinaus auf eine stoffliche und energetische Integration der Synthesegas- mit der DME-Synthese-Stufe ab. Dadurch soll eine klimarelevante Optimierung der Energie-Effizienz des Verfahrens erreicht werden. Die Reforming-Stufe selbst ist nicht Bestandteil des Projekts.

Im Verbundvorhaben wird die Direktsynthese von DME aus Synthesegas bearbeitet, wobei der Schritt der Methanolherstellung aus Synthesegas und dessen Dehydratisierung zu DME in einem Reaktor durchgeführt werden (Formeln (4) und (5)).

Die Bruttoreaktionsgleichung für die Direktsynthese stellt sich je nach H₂/CO-Verhältnis für die Grenzwerte folgendermaßen dar:



Die Zusammensetzung verschiedener Synthesegase im Bezug auf Wasserstoff, Kohlenmonoxid und CO₂ kann durch die sogenannte Stöchiometriezahl (6) beschrieben werden:

$$\text{SN} = (\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2) \quad (6)$$

Ein wichtiger Bestandteil des Vorhabens ist ein ständiger Austausch zwischen Katalysator- und Verfahrensentwicklung. Ziel ist es nicht, den besten Katalysator und das beste Verfahren getrennt voneinander zu entwickeln, sondern die optimale Kombination aus beiden. Dazu werden regelmäßig Erkenntnisse bzgl. relevanter Parameter ausgetauscht und der Einfluss auf den jeweils anderen Bereich diskutiert. Dieses Vorgehen vermeidet Fehlentwicklungen und gibt dem jeweils anderen Bereich Hilfestellung für eine zielgerichtete und effiziente Entwicklung.

Die Katalysator-Entwicklung erfolgt gemeinsam bei hte und BASF. Beim Katalysator ist im Vergleich zu den bisher bekannten Arbeiten insbesondere die Langzeitstabilität des Katalysatorsystems signifikant zu verbessern, ohne dabei die Aktivität- und Selektivitätsziele aufzugeben. Die Katalysatorentwicklung erfolgt in mehreren Stufen: Aufbauend auf der Arbeits-Hypothese über die im Katalysatorsystem benötigten Funktionalitäten wurde ein umfangreiches Screening mit Hochdurchsatzmethoden bei hte durchgeführt. In diesem Screening werden sowohl die Zusammensetzung der Katalysatoren als auch die Betriebsparameter in iterativer Art und Weise variiert. Das Ergebnis dieses Screenings ist ein Katalysator, der die Aktivitäts- und Selektivitätsziele und ein Mindestmaß an Stabilität erfüllt. Das so identifizierte Katalysatorsystem wird anschließend in Form von technischen Formkörpern einem Langzeittest unterzogen. Für diese Tests wurden sowohl bei BASF als auch bei Linde neue Testreaktoren errichtet, in denen Original-Formkörper geprüft werden können. Aus den Daten dieses Tests können detailliertere Rückschlüsse auf den Desaktivierungsmechanismus gezogen werden und entsprechende Anpassungen der Katalysator-Formulierung vorgenommen werden.

Ziel der Linde-Arbeitspakete im ersten Projektjahr war in enger Abstimmung mit TUM insbesondere das Verfahrenskonzept für die einstufige DME-Synthese (auch im Vergleich zur konventionellen Route) sowie die Integration von Synthesegaserzeugung und DME-Synthese. Hieraus wurden

in Übereinkunft mit den Partnern Ziele und Performance-Kriterien für die Katalysatorentwicklung festgelegt. Zudem wurde mit Vorplanungen für die Labor- bzw. Technikumsanlage begonnen.

Im zweiten Projektjahr wurden im Bereich des Prozessdesign insbesondere die Aufreinigung des DME-Produkts sowie die Evaluierung verschiedener Recycles bearbeitet. Auf experimenteller Seite wurde der Differentialkreislaufreaktor für die Kinetik-Untersuchungen bereit gestellt und die weitere Planung, Einkauf und Aufbau der Mini Plant im Technikum durchgeführt. Während des zweiten Projektjahres und vor Inbetriebnahme der beiden kostenintensiven Mini Plants bei BASF und Linde wurde mit allen Partnern der definierte Meilenstein im Hinblick auf Energieeffizienz des Verfahrens, CO₂-Einsparung und Katalysator-Performance positiv bewertet.

Im dritten Projektjahr wurde basierend auf den bisherigen Erkenntnissen aus dem Projekt nochmals eine Verfahrensoptimierung mit Hilfe von detaillierten Prozesssimulationen durchgeführt und validiert. Im Differentialkreislaufreaktor wurden Versuchsreihen zur Beschreibung der Kinetik des Katalysatorsystems durchgeführt. Zudem wurde die Mini Plant bei Linde in mehreren Versuchskampagnen kontinuierlich betrieben.

Parallel zu den bei den Industriepartnern durchgeführten Arbeiten wurden am MPI für Kohlenforschung (Arbeitskreis Prof. Ferdi Schüth) der Desaktivierungsmechanismus untersucht und alternative Katalysatorformulierungen ausgetestet. Die mechanistischen Untersuchungen fließen in die Feinoptimierung der Katalysatorformulierung gegen Ende des Projektes ein.

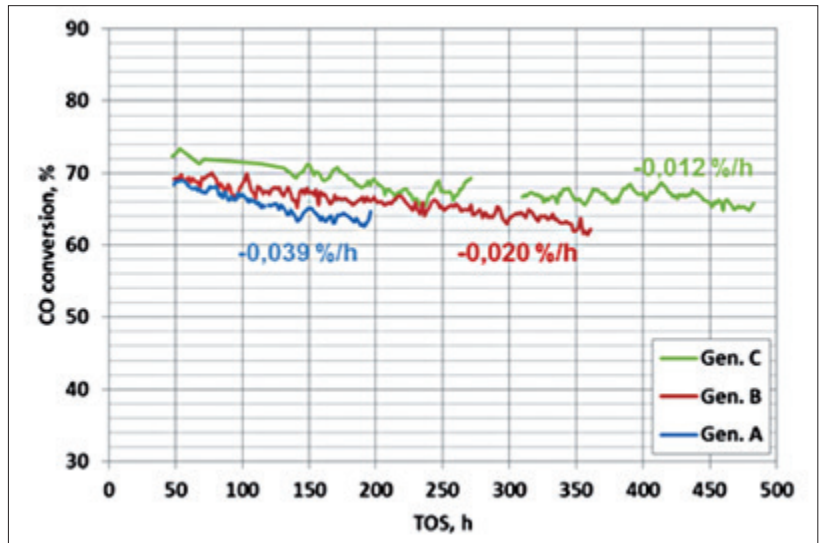
Ein weiterer paralleler Arbeitsstrang betraf das Benchmarking des im Projekt favorisierten Festbett-Reaktor Designs mit dem bisher in der Literatur ausschließlich beschriebenen Slurry Fahrweise. Dazu wurde bei Fraunhofer

Abb. 24:
Pilotreaktor-Einrichtungen bei
BASF (links) und Linde (rechts)



UMSICHT eine neue Testanlage errichtet und in der zweiten Hälfte der Projektlaufzeit in Betrieb genommen. Das Ergebnis des Benchmarkings zeigte, daß die Festbettfahrweise dem Slurry-Konzept überlegen sein sollte.

Abb. 25:
Kontinuierliche Verbesserung
der Katalysatorstabilität
(Gen A,B,C)



1.8.3 Ergebnisse

Aus den Arbeiten bei hte und BASF resultierte ein Katalysatorsystem erhalten, das erstmals in der Lage sein wird, eine für den technischen Einsatz mindestens erforderliche Standzeit von einem Jahr zu erreichen (Abb.3). Das Katalysatorsystem kann im technischen Maßstab produziert werden.

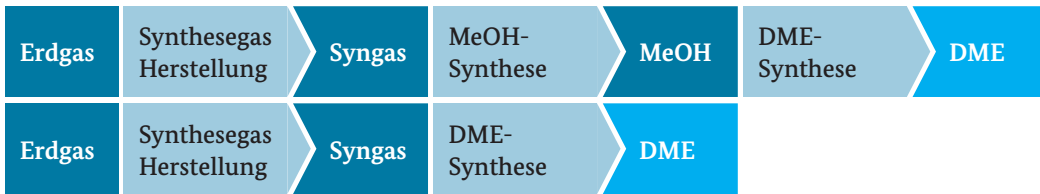
Im Themenkomplex Verfahrensentwicklung und Integration haben TUM und Linde eine Gesamtverfahrensbetrachtung durchgeführt und daraus Zielvorgaben für die Katalysatorentwicklung abgeleitet. Wichtiger Bestandteil war das Benchmarking zur konventionellen zweistufigen DME-Synthese basierend auf detaillierten Prozesssimulationen. Für die DME-Synthese wurde ein neues Prozesskonzept entwickelt, welches Synthesegasherstellung und DME-Synthese stofflich und energetisch integriert. Zusätzlich wurde eine neue Trennsequenz für die Reinigung des DME-Produkts erarbeitet. Nach einer zusätzlichen Verfahrensoptimierung ergibt sich für das im Projekt erarbeitete neuartige Prozesskonzept für die direkte DME-Synthese eine signifikante Erhöhung der Effizienz verbunden mit einer Reduktion der CO₂-Emissionen um mehr als 30 %.

Mit Hilfe von Integral- und Differentialkreislaufreaktoren wurden zahlreiche Versuchsreihen zur kinetischen Charakterisierung des neuartigen Katalysatorsystems durchgeführt. Die experimentellen Daten dienen als Ba-

sis für ein kinetisches Modell des Katalysators – die Voraussetzung für eine großtechnische Reaktorauslegung.

Das im Projekt skizzierte Ziel einer 30 %-igen Reduktion der CO₂-Emissionen für das im Projekt entwickelte Direktverfahren im Vergleich zum Stand der Technik (Synthese über Methanol) konnte erreicht werden. Zudem ergibt sich durch die Energieeffizienzsteigerung um etwa 10 % ein technologischer Wettbewerbsvorteil der sich auch in einem positiven Vergleich der Wirtschaftlichkeit widerspiegelt.

Abb. 26: Benchmarking konventioneller (2-stufiger) versus neuem einstufigen Prozess



	Konventionelle DME-Synthese über MeOH	Direkte DME-Synthese
Kaltgaseffizienz	Benchmark	>10 % Verbesserung
CO ₂ -Emission	Benchmark	>30 % Reduktion

1.8.4 Verwertung

Im Verbundvorhaben wurde ein gegenüber dem Stand der Technik technisch und wirtschaftliche vorteilhaftes Verfahren zur Synthese von DME erarbeitet. DME wird aktuell mit zunehmender Tendenz LPG beigemischt. Zudem kann DME auch im Markt für Diesel Anteile gewinnen. Die Vorteile liegen v.a. in den besseren Verbrennungseigenschaften als LPG und Diesel, auch im Hinblick auf die Emissionen. Voraussetzung ist neben regulatorischen Gegebenheiten die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit. Diese wurde durch das Vorhaben und die damit verbundene Entkopplung des DME- vom Methanol-Preis erreicht. Im Anschluss an die im Projekt erfolgte Entwicklung steht vor einer möglichen Kommerzialisierung noch eine Pilotphase aus.

Aktuelle Voraussagen sagen ein etwas geringeres Wachstum des DME-Marktes im Vergleich zum Zeitpunkt der Projektskizze im Jahr 2011 voraus – dennoch bleibt es signifikant über dem Wachstumsdurchschnitt. Die damit verbundenen Investitionen für Neuanlagen stellen einen relevanten Markt für den Anlagenbau und ein potentiell attraktives Katalysatorgeschäft dar.

Ziel der Industriepartner bleibt es weiterhin die Entwicklungen zur DME-Direktsynthese ausgehend von dem im Projekt erreichten mit Partnern fortzuführen und bei positivem Verlauf der Arbeiten zu kommerzialisieren.

1.9 Dream Polymers

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1104

Projektkoordinator: Dr. Christoph Gürtler, Covestro

Projektpartner: Bayer Technology Services, RWTH Aachen, Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Fraunhofer ITC

1.9.1 Einleitung

In dem durchgeführten Projekt Dream Polymers wurde ein ganz neuer Zugang zu Polyolen untersucht, der das Potenzial hat, Polyole vollständig aus alternativen Rohstoffen herzustellen. Dazu wurden Formaldehyd und CO₂ zur Reaktion gebracht. Die synthetisierten Polyole sollten niedermolekular zu Polyurethanen weiterverarbeitet werden oder als hochmolekulare Verbindungen direkt als Werkstoff der Polyoxymethylen-Klasse (POM) eingesetzt werden. Damit wird eine zusätzliche Verwendungsmöglichkeit in Form eines neuen marktfähigen Polymers eröffnet. Insgesamt war im Erfolgsfall mit diesem neuen Syntheseweg ein CO₂-Bindungspotenzial von ca. 1,6 Mio. t CO₂/Jahr erschlossen worden.

Zum Stand der Technik:

Einsatz von CO₂ in Polyurethanen

Polyurethane (PU) zählen zu wichtigen Produkten der chemischen Industrie. Hersteller sind unter anderem Bayer, BASF, DOW und Huntsman. Der Weltmarkt beträgt ca. 12 Mio. t pro Jahr, die Herstellung erfolgt aus Isocyanaten und Polyolen. Die chemisch-stoffliche Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein wird bei den bisherigen kommerziellen Produkten nicht eingesetzt.

Einsatz von CO₂ in Polyoxymethylen (POM)

Polyoxymethylen (POM) zählt zu den technischen Kunststoffen. POM ist unter verschiedenen Handelsnamen (z.B. Delrin (Dupont), Ultraform (BASF), Celcon (Ticona)) bekannt. Die wichtigsten Eigenschaften sind: (i) hohe Festigkeit und Steifigkeit, (ii) gute Federeigenschaften, (iii) hervorragende chemische Beständigkeit, (iv) Maßhaltigkeit, (v) geringe Wasseraufnahme, (vi) geringe Kriechneigung und (vii) hervorragende Gleitreibeeigenschaften. POM kann prinzipiell auf allen für Thermoplaste gebräuchlichen Maschinen werden. Der Weltmarkt beträgt ca. 0,9 Mio. t pro Jahr, auch für die POM-Herstellung wird bisher kein CO₂ (chemisch-stofflich) verwendet.

Polymethylen-carbonat-polyole

Erste grundlegende Ergebnisse zu Polymethylen-carbonat-polyolen sind in der Literatur in zwei aufeinander aufbauenden Publikationen erstmals be-

schrieben.^{1,2} Die Autoren geben an unter Verwendung von tertiären Aminen und wässriger Formaldehydlösung oder einer Suspension polymeren Paraformaldehyds in organischen Lösungsmitteln mit Trockeneis als CO₂-Quelle alternierende Polymethylen-carbonat-polyole darstellen zu können. Bei Temperaturen von 120 bis 175 °C wurden Reaktionszeiten von 12 Stunden bis zu 5 Tagen benötigt, um eine maximale Ausbeute von 39% Produktsubstanz zu erhalten. Die Angaben zur Struktur der erhaltenen Co-Oligomere sowie die Synthesen müssen überprüft und bewertet werden. Zudem sind für eine industrielle Anwendung die erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten unzureichend. Die physikalischen Eigenschaften sowie die chemische Stabilität der Produkte sind in den Veröffentlichungen nur bruchstückhaft beschrieben. Ziel des Projektes war es demnach, ein Verfahren zu entwickeln, in dem Polymethylen-carbonat-polyole in für industrielle Anwendungen geeigneten Raum-Zeit-Ausbeuten hergestellt werden können.

Formaldehyd

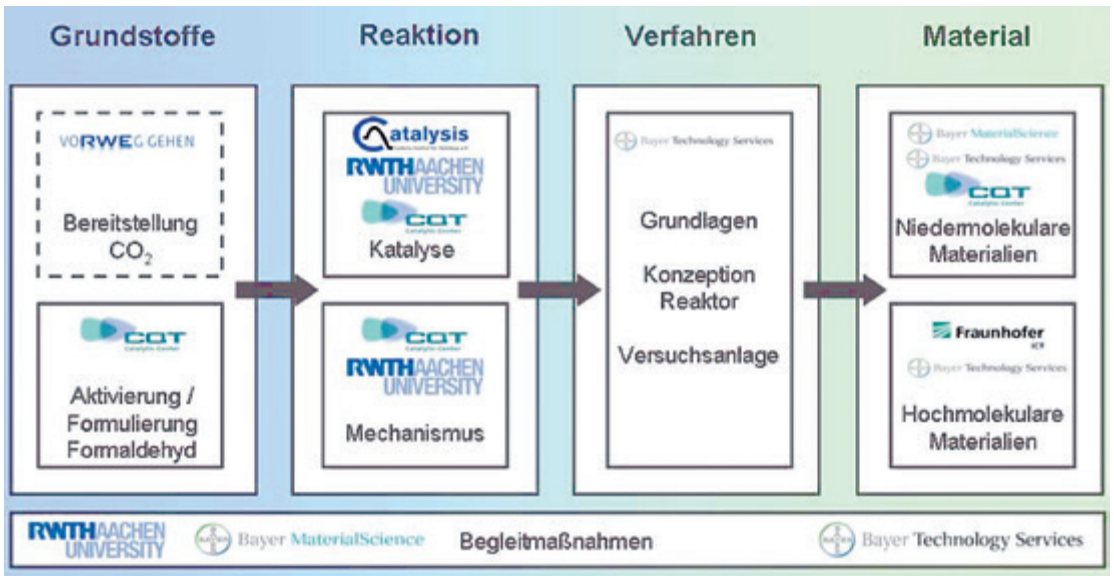
Formaldehyd ist im industriellen Maßstab als monomeres, gasförmiges Formaldehyd in großen Mengen verfügbar und literaturbekannt.^{3,4,5} Aufgrund seiner hohen Polymerisationsneigung ist es jedoch schlecht lager- und transportfähig und daher nur lokal verfügbar. Im Laborkontext findet Formaldehyd seinen Einsatz üblicherweise in Form von wässrigen Lösungen, in Form des polymeren Paraformaldehyds oder des trimeren Trioxans. Paraformaldehyd ist ein kurzkettiges Polymer des Formaldehyds. Unter Einfluss von Wasser oder Säuren sowie unter thermischem Stress findet die Zersetzung zu monomerem Formaldehyd statt. Trioxan stellt die unreaktivste Form von Formaldehyd dar. Bei der thermischen Zersetzung zu Formaldehyd werden hohe Temperaturen benötigt (150-200 °C). Für den erfolgreichen Einsatz von wässriger Formaldehydlösung oder Paraformaldehyd in chemischen Reaktionen müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein, wie z.B. die Tolerierung von Wasser und/oder Methanol, geeignete Bedingungen zur Depolymerisierung von Paraformaldehyd, Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen etc.

1.9.2 Projektbeschreibung

Das Forschungsvorhaben umfasste die Umsetzung von CO₂ mit Formaldehyd, um so einen Zugang zu Polymethylen-carbonat-polyolen zu schaffen, die bis zu 100% aus Bausteinen gewonnen werden, die wiederum direkt oder indirekt aus CO₂ stammen. Diese neu synthetisierten Substanzen wurden in der niedermolekularen Weiterverarbeitung zu Polyurethanen getestet oder hochmolekular als Werkstoffe der Polyoxymethylen Klasse (POM) untersucht.

Das Projekt gliederte sich in fünf Arbeitspakete, die von den jeweiligen Projektpartnern bearbeitet wurden. Arbeitspaket 1 – Grundstoffe (AP1) beschrieb die Bereitstellung von CO₂, erste Polymerisationsversuche von reaktivem Formaldehyd mit CO₂ und die anschließende Analyse der Kinetiken und reaktionstechnischen Parameter. In einem breit gefächerten Katalysatorscreening lag der Fokus im Arbeitspaket 2 – Reaktion (AP2) darauf, metallbasierte Lewis-Säure-Katalysatoren und nukleophile Organokatalysatoren zu untersuchen, um so je einen erfolgreichen Kandidaten für niedermolekulares und hochmolekulares Polymethylen-carbonat-polyol zu ermitteln. Die dabei ermittelten on-line und ex-situ Daten über den Reaktionsverlauf und die Reaktionskinetik waren Grundlage für das Arbeitspaket 3 – Verfahren (AP3), um zusammen mit gemessenen physiko-chemischen Grundlagen unterschiedliche Reaktorkonzepte für die Polymerisation zu untersuchen, anschließend eine Versuchsanlage zu konzipieren und Simulationen für eine mögliche Maßstabsvergrößerung durchzuführen. Im Arbeitspaket 4 – Materialien (AP4) wurden Mustermengen des Polymethylen-carbonat-polyol hergestellt und zu ersten Polyurethan-Werkstoffen umgesetzt, sowie als Ergänzung zu POM mechanisch und rheologisch charakterisiert. Begleitend über den gesamten Zeitraum des Forschungsvorhabens wurde in Arbeitspaket 5 – Begleitmaßnahmen (AP5) sowohl eine Ökoeffizienzanalyse also auch eine Untersuchung der Wertschöpfungskette durchgeführt. Abbildung 27 zeigt einen Überblick der einzelnen Arbeitspakete des Verbundvorhabens.

Abb. 27:
Arbeitspakete der
Kooperationspartner
„Dream Polymers“.



1.9.3 Ergebnisse

1.9.3.1 Entwicklung von Katalysatoren für Copolymerisationen mit CO₂ und Formaldehyd

Zur direkten Copolymerisation von Formaldehyd mit CO₂ wurde ein Konzept entwickelt, das den Einbau von CO₂ in eine wachsende Polyformal-Kette ermöglicht. Zusätzlich wurden auch CO₂-haltige Formaldehyd-Block-Copolymere entwickelt, die auf CO₂-haltigen Polyethern basieren. Überdies hinaus wurden Methoden entwickelt, mit deren Hilfe gasförmiger Formaldehyd mit Epoxiden copolymerisiert werden kann. Durch statistische Copolymerisation von Formaldehyd mit Epoxid auf Polyol-Starter werden statistische Polymere; durch sequenzielle Polymerisationen werden Block-Copolymere erhalten.

1.9.3.2 Entwicklung von Methoden zur Stabilisierung von Copolymeren auf Basis von Formaldehyd und CO₂

Zur Herstellung stabiler Formaldehyd-Copolymere wurde eine Endcapping-Prozedur zur Stabilisierung und OH-Funktionalisierung mit Propylenoxid (PO) entwickelt. Sowohl die Homopolymerisation von Formaldehyd in Gegenwart eines Starters als auch das Endcapping muss bei Temperaturen unter 60 °C durchgeführt werden, um einen thermischen Abbau der gebildeten POM-Blöcke vor dem Endcapping-Schritt zu vermeiden. Der zunächst für das Endcapping mit PO eingesetzte Doppelmetallcyanid- (DMC) Katalysator weist in diesem Temperaturbereich eine unzureichende Aktivität auf. Als alternative Katalysatorsysteme wurden Lewis-Säuren gefunden, die auch bei 60 °C eine hohe Aktivität für die Homopolymerisation von Propylenoxid aufweisen

1.9.3.3 Optimierung der katalytischen Methoden

Im Verlauf des Projekts wurden mehrere neue Methoden zur Herstellung von Polymeren aus Formaldehyd-Quellen entwickelt. Ebenfalls wurden kompatible Methoden zur Stabilisierung der synthetisierten Produkte entdeckt. Darüber hinaus wurden alternative Methoden gefunden, stabile, bislang nicht zugängliche Multiblock-Formaldehyd-Polyether-Diole herzustellen. Auf der Grundlage der erhaltenen Copolymere wurden Formaldehyd-basierte Polyurethane hergestellt, die thermoplastische Eigenschaften aufweisen. Der Gehalt an nachhaltigen Bestandteilen lag bei diesen Materialien bei bis zu 42 Gew.-%.

1.9.3.4 Materialeigenschaften der Produkte

Die neuartigen Formaldehyd-haltigen Polyole lassen sich mit Isocyanaten zu Polyurethanen umsetzen. Die Eigenschaften der neuen Materialien wurden untersucht und zeigen, dass die thermischen und mechanischen Eigen-

schaften sowie die Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen ähnlich sind zu den Eigenschaften von herkömmlichen Polyurethanfilmen.

Des Weiteren wurden thermoplastische Polyurethane aus neuartigen Polyolen gewonnen und deren Verarbeitbarkeit in einem späteren Extrusionsprozess untersucht. Hierbei wurde deutlich, dass Polyurethane ausgehend von den Blockcopolymeren (CO₂/PO-Formaldehyd-CO₂/PO) ein ausgeprägtes TPU-ähnliches Verhalten aufweisen.

1.9.3.5 Ökobilanz der Produkte

Der Einbau von 20 Gewichtsprozent CO₂ reduziert die CO₂-Emission um ca. 17 %. Dieses Ergebnis war bereits aus dem Vorgängerprojekt Dream Production bekannt. Der im vorliegenden Projekte untersuchte Einsatz von 24 Gewichtsprozent Formaldehyd zur Substitution von Propylenoxid ist mit einer Reduktion von 18 % der CO₂-Emissionen ebenfalls vorteilhaft. Durch gleichzeitige Verwendung von CO₂ (16 %) und Formaldehyd (21%) können bis ca. 30 % der CO₂-Emissionen eingespart werden. In einer möglichen industriellen Realisierung der betrachteten Polyol-Synthese ist das Vorhandensein einer nahegelegenen, konzentrierten CO₂-Quelle besonders vorteilhaft.

1.9.4 Verwertung

Gesamtziel des Forschungsvorhabens war die Nutzung von CO₂ als C₁-Baustein für die Umsetzung mit Formaldehyd zum Aufbau von Polymethylen-carbonat-polyolen. Das Forschungsvorhaben sollte Grundlagen und Impulse für den Einbau von CO₂ und Formaldehyd in Polyole liefern, um so weiterführende Entwicklungen im Bereich nachwachsender Rohstoffe in Polymeren anzustoßen. Der Technologiestandort Deutschland sowie insbesondere die Konkurrenzfähigkeit deutscher Unternehmen auf dem Gebiet der Anwendung von nachwachsenden Rohprodukten sind durch das Projekt erheblich gestärkt worden.

Wissenschaftliche Erfolgsaussichten

Im Rahmen der geleisteten Forschungsarbeit wurden entscheidende Fortschritte bei der Herstellung von Formaldehyd-basierten Polymeren erzielt. Hierbei ist vor allem die Entwicklung von neuartigen Formaldehyd-Copolymeren zu nennen, die sich zu verschiedenen Polyurethanen umsetzen lassen. Da hier Segmente verschiedener Kristallisationsneigung kombiniert werden lassen sich bisher unbekannte Polymerarchitekturen konzipieren. Im Bereich der Polymerisation und Copolymerisation von 1,3,5-Trioxan wurden ebenfalls relevante Neuerungen erzielt. Des Weiteren wurden Methoden zur Copolymerisation von 1,3,5-Trioxan mit Säureanhydriden entwickelt, die aus wissenschaftlicher Sicht neu sind. Hierzu wurden auch um-

fangreiche kinetische Studien mit In Situ-Analytik durchgeführt, die neue Einsichten in die mechanistischen Details der kationischen Polymerisation von Trioxan gewähren.

Alle Ergebnisse von wissenschaftlichem und anwendungstechnischem Wert wurden in der einschlägigen Fachliteratur publiziert bzw. sind die Publikationen aktuell in Vorbereitung. Diplom- und Masterarbeiten wurden angefertigt. Weiterhin wurden Ergebnisse auf nationalen und internationalen Fachkongressen vorgestellt. Die im Projekt erzielten Ergebnisse werden als Grundlage für weiterführende Ergebnisse und Kooperationen genutzt. Das Projekt „Dream Polyols“ wird Teile der hier gefundenen Ergebnisse weiter vorantreiben.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Im Bereich der Polyurethane lassen sich die neuartigen Polyole zu Polyurethanen verarbeiten, die ähnlichen Eigenschaften aufweisen, wie Polyurethane, die auf rein fossiler Basis hergestellt wurden. Zusammen mit dem Projekt CO₂RRECT, welches ebenfalls durch das BMBF gefördert wird und sich mit der Entwicklung von Isocyanaten auf Basis von alternativen Rohstoffen beschäftigt, gibt es so die Möglichkeit neuartige Polyurethane darzustellen, deren Ausgangsmaterialien zu einem großen Teil nachwachsende Rohstoffe sind. Des Weiteren haben die im Vorhaben untersuchten Polyole für den Bereich TPU (thermoplastische Polyurethane) ein hohes Anwendungspotenzial. Ein Transfer der Erkenntnisse auf andere Werkstoffe ist geplant und wird die Verwertung in weiteren Projekten (Dream Polyols) ermöglichen.

Literatur und Quellen:

- 1 W.-Y. Chiang, *Tatung Xuebao* **1978**, 255-265.
- 2 R. K. Sharma, E. S. Olson, *Preprints of Symposia – American Chimica* **2000**, 676-680.
- 3 F. S. Dainton, K. J. Ivin, D. A. G. Walmsley, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 61-64.
- 4 E.-U. Köcher, K. Wagner, K.-L. Schmidt, K. Klinkmann, DE 1167807; F. Zumstein, E. Assmann, R. Koenigsberger, DE 1172657.
- 5 K. Runge, R. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 707, 161-162.

1.10 FfPaG – Feste und fluide Produkte aus Gas

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1301

Projektkoordinator: Andreas Bode, BASF New Business GmbH

Projektpartner: TU Dortmund, BASF SE, Linde AG, ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, ThyssenKrupp Steel Europe AG, hte GmbH, VDEh-Betriebsforschungszentrum GmbH

1.10.1 Einleitung

Rohstoffressourcen sind und werden zum Teil knapper, Energie- und Rohstoffpreise sind weltweit unterschiedlich und zeitlich veränderlich und es wird zunehmend Fokus auf die Reduzierung der CO₂ Emissionen gerichtet. Um im globalen Wettbewerb unter diesen Randbedingungen weiter erfolgreich zu sein, ist die Entwicklung neuer Prozesstechnologien erforderlich. Das Projekt FfPaG zeigt, dass in industrieübergreifenden Kooperationen neue Ansätze für Prozesstechnologien mit Potenzial für Rohstoffwandel, Reduzierung von CO₂-Emissionen, CO₂-Verwertung und Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit gefunden werden können.

Wasserstoff, Synthesegas und Kohlenstoff sind heute und auch in Zukunft wesentliche Rohstoffe und Basischemikalien in Stahl-, Aluminium-, petrochemischer und chemischer Industrie. Mit Wasserstoff kann darüber hinaus CO₂ zu Synthesegas umgesetzt werden, das die Schnittstelle zu vorhandenen petrochemischen Verfahren für die Produktion von z.B. Methanol, Dimethylether oder Fischer-Tropsch Produkten bildet. Die chemische Umsetzung von CO₂ mit Wasserstoff führt jedoch nur dann zu einer Verringerung der CO₂-Emissionen, wenn der Wasserstoff selbst CO₂-arm hergestellt wird.

CO₂-arme Wasserstoffherstellung z.B. durch Wasserelektrolyse mit Strom aus regenerativen Quellen ist heute durch geringe Baugrößen und hohe Kosten eingeschränkt. Biomassevergasung als CO₂-arme H₂-Quelle ist für große Bedarfe durch die Rohstoffverfügbarkeit kaum geeignet. Andere Verfahren sind noch in frühem Entwicklungsstadium [1].

Für das FfPaG-Projekt wurde die Wasserstoffherstellung durch Pyrolyse von Methan oder Erdgas ausgewählt. In der Pyrolyse wird Methan in Wasserstoff und festen Kohlenstoff zersetzt. Die Methanpyrolyse wird schon seit Jahrzehnten durch Einsatz von Katalyse, Thermokatalyse oder Plasma auch im Hinblick auf CO₂-Reduzierung und unterschiedlichen Verwendungsoptionen für das Kohlenstoffprodukt untersucht [2, 3]. Außer im Bereich der Plasmapyrolyse, die als Kohlenstoffprodukt Ruß liefert, sind keine Anlagen größer als Labormaßstab bekannt. Die Plasmapyrolyse wird im FfPaG-Pro-

jekt nicht verfolgt, da Ruß kein geeigneter Rohstoff für die Metallurgie ist sowie technische und ökonomische Nachteile der Plasmapyrolyse erwartet werden.

Vorteilhafte Eigenschaften des Kohlenstoffproduktes aus der Methanpyrolyse sind seine Freiheit von Asche und unerwünschten Begleitkomponenten wie z.B. Alkalien, schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen. Es bietet sich daher zum Beispiel der Einsatz als Kokskohlensersatzstoff oder als Einblaskohle in der Stahlindustrie an. Darüber hinaus bestehen Verwertungsoptionen in der Aluminiumindustrie und weiteren Bereichen. Der innovative Ansatz, festen Kohlenstoff aus einer Erdgaspyrolyse in der Metallurgie einzusetzen, erfordert eine branchenübergreifende Zusammenarbeit in Forschung und Ergebnisverwertung.

1.10.2 Projektbeschreibung

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines Pilotanlagenkonzepts für ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von festen und fluiden Produkten aus Gas (FFPaG). Das Verfahren besteht aus der pyrolytischen Spaltung von Erdgas in Wasserstoff und granularen Kohlenstoff, der katalytischen Umsetzung des Wasserstoffs mit CO_2 zu Synthesegas (CO_2 -Aktivierung) und der

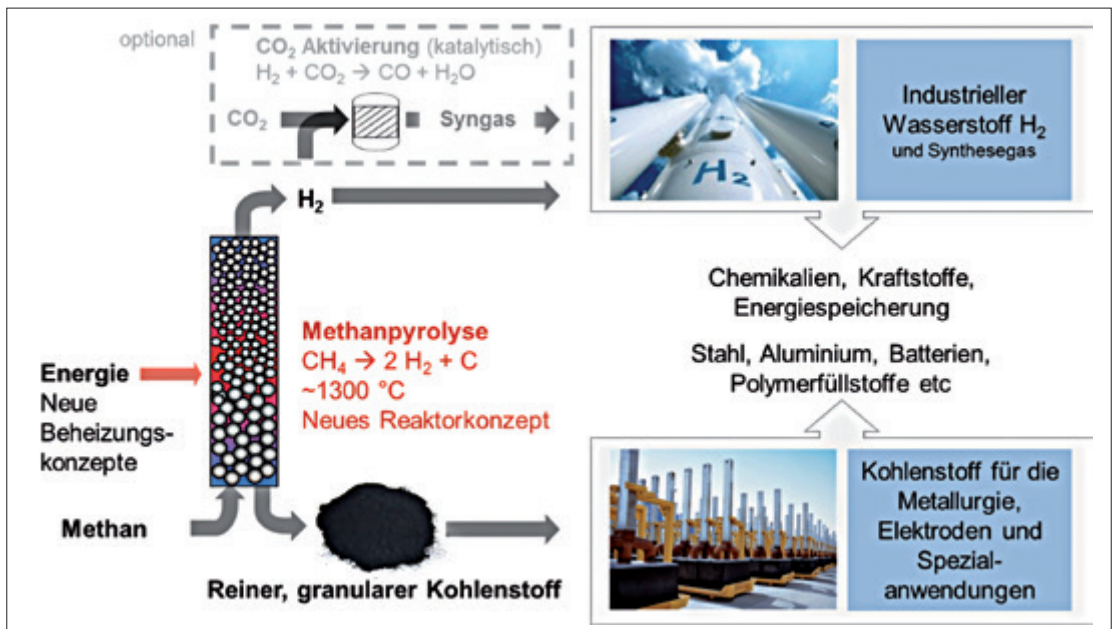


Abb. 28: Übersichtsdarstellung FFPaG-Projekt mit Methanpyrolyse, katalytischer CO_2 -Aktivierung durch reverse Wassergas-Shift-Reaktion und zu formulierendem Kohlenstoff (oberes Foto: Linde AG, unteres Foto: Anoden, Dubal smelter, Dubai UAE, Quelle: International Aluminium Institute – mit freundlicher Genehmigung von Emirates Global Aluminium)

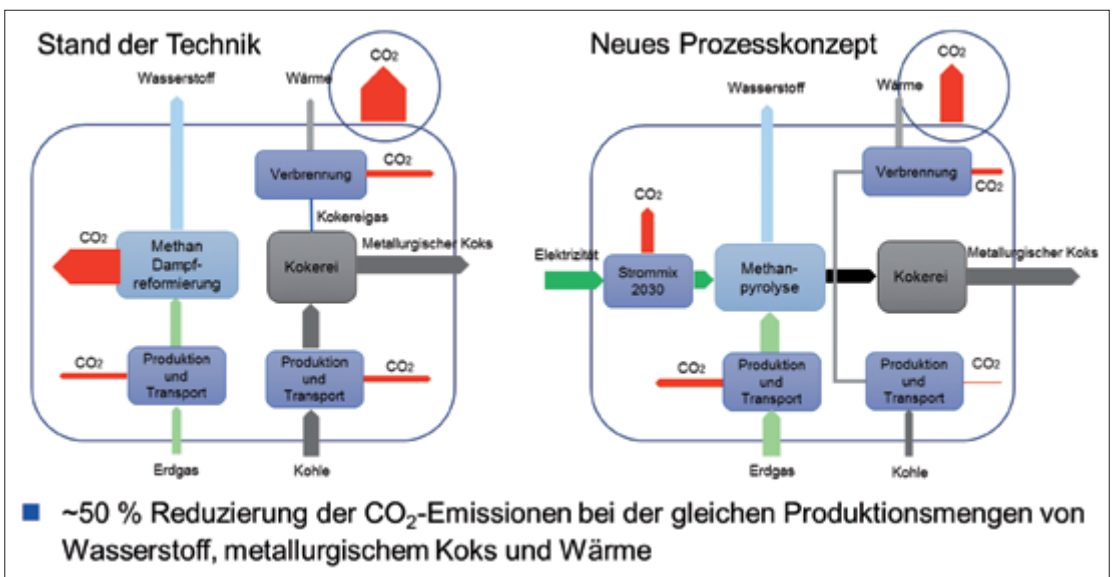
Formulierung des Kohlenstoffs. Der Wasserstoff ist sowohl direkt als auch nach CO₂-Aktivierung zu Synthesegas für die chemische Industrie und für die Herstellung von Kraftstoffen nutzbar. Der Kohlenstoff soll als hochwertiger Einsatzstoff für unterschiedliche Anwendungen der Koks- und Stahlproduktion sowie anderer metallurgischer Prozesse einsetzbar sein.

Abbildung 28 zeigt das neuartige Verfahren, das die Prozessstufen Methanpyrolyse, Kohlenstoff-Formulierung sowie die katalytische CO₂-Aktivierung durch die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) enthält.

Die stoffliche Verwertung des Kohlenstoffs führt zum Ersatz von Kohle im Kokerei- und Hochofenprozess oder zum Ersatz von Petrolkoks in der Aluminiumherstellung und damit zu einer vorteilhaften CO₂-Bilanz des Gesamtverfahrens. Der weltweite Koks-kohlenbedarf kann als größte Kohlenstoffverwendung mit ca. 1 Mrd t/a abgeschätzt werden. In der Herstellung von Anoden für die Aluminiumindustrie werden jährlich global ca. 25 Mio/a Kohlenstoff eingesetzt. Die weltweiten Bedarfe für Wasserstoff und Synthesegas liegen bei ca. 60 Mio t/a, bzw. 220 Mio t/a. Kohlenstoff und Wasserstoff fallen bei der Methanpyrolyse im Massenverhältnis 3:1 an, so dass eine stoffliche Verwertung des anfallenden Kohlenstoffs bei entsprechender Qualität mengenmäßig machbar ist. Für eine kommerziell erfolgreiche Realisierung sind standortabhängig Investition, Betriebskosten und Vergütungen für Wasserstoff und Kohlenstoff entscheidend.

Bei optimierter Integration der Energie in den endothermen Pyrolyseprozess liegt der Faktor für die CO₂ Minderung im Vergleich zur Bereitstellung

Abb. 29: Sankeydiagramm (qualitativ) zur Ermittlung des Carbon Footprint für die Kombination von Methan-Dampfreformierung und Kokereiprozess nach dem Stand der Technik (links) und für das neue FfPaG Konzept (rechts).



des Wasserstoffs über den üblicherweise verwendeten Dampfreformierungsprozess von Methan bei rund 50 % [1]. Abbildung 29 zeigt in einem Sankeydiagramm qualitativ das Ergebnis von Berechnungen des Carbon Footprint als Vergleich der CO₂ Emissionen nach dem Stand der Technik mit dem neuen FfPaG Konzept. Die Prozessgrenzen werden durch Rahmen abgebildet und die CO₂ Emissionen über die Prozessgrenzen durch Kreise.

Für eine Realisierung des FfPaG-Verfahrens sind Forschungsarbeiten vor allem in den folgenden Bereichen erforderlich:

- Hochtemperatur-Reaktortechnik mit Wärmeintegration: Konzeption eines optimal energieintegrierten Reaktors zur pyrolytischen Spaltung von Erdgas in Wasserstoff und Kohlenstoff,
- Beheizungstechnologie zur endothermen pyrolytischen Spaltung von Erdgas in einem Gas-/Feststoffreaktor
- Untersuchung des gekoppelten Impuls-, Wärme-, Stofftransports mit Reaktion im Gas-Feststoffsystem: Sicherstellung der Erzeugung toxikologisch unbedenklicher Kohlenstoffstrukturen durch Optimierung der Verfahrensbedingungen, vor allem Temperatur und Verweilzeit,
- Erzeugung und Formulierung eines stofflich in der Stahl- und in der Aluminiumindustrie verwertbaren Kohlenstoffprodukts, Erarbeitung erforderlicher Formulierungsschritte des Pyrolysekohlenstoffs für die jeweilige Verwendung,
- Katalysatoren und Verfahren für die RWGS: Entwicklung von Katalysatoren mit hoher Aktivität, hydrothormaler Stabilität sowie Sinter- und Langzeitstabilität,
- verfahrenstechnische Integration von Pyrolyse und CO₂-Aktivierung: Erarbeitung eines energieoptimierten Gesamtverfahrenskonzeptes.

Die Erkenntnisse fließen in die verfahrenstechnische Auslegung und konzeptionelle Ausarbeitung einer Pilotanlage.

1.10.3 Ergebnisse

Die geplanten Versuchsanlagen mit Größen vom Labormaßstab bis zur Semi-Pilotgröße wurden erfolgreich aufgebaut und werden betrieben. Experimentelle Untersuchungen werden zur Reaktionskinetik, Beheizungstechnologie, Wärmeintegration, Werkstoffauswahl und apparativer Gestaltung

durchgeführt. Durch parallele reaktionstechnische Modellierung (beispielhaft publiziert in [4]) und Gesamtverfahrensmodellierung werden Grundlagen für das Design einer Pilotanlage ermittelt. Die deutlich über den bisherigen Stand der Technik hinausgehenden Erkenntnisse zum Verweilzeitverhalten, zu Maßnahmen zur Unterdrückung der Rückreaktion sowie der erforderliche Werkstoffbeständigkeit bilden die Basis für die Auslegung des Pyrolysereaktors.

Abb. 30:
Versuchseinrichtungen zur Hochtemperatur-Pyrolyse im Labor- und Technikumsmaßstab, Start in 2014 und 2015



Zur Qualifizierung des Kohlenstoffs für eine stoffliche Verwertung sollen in einer eigens konzipierten Testchargenanlage ausreichende Produktmengen im Semi-Pilotmaßstab hergestellt werden. Die Inbetriebnahme der Anlage in Abbildung 31 erfolgt in 2016. Mit diesen Testchargen werden unterschiedlichste Untersuchungen zur Feststoffaufbereitung und Anwendungstests wie z.B. Verkokungsuntersuchungen durchgeführt. Darüber hinaus liefert der Betrieb der Testchargenanlage wesentliche Zusammenhänge zwischen Betriebsparametern, beispielsweise Temperatur- und Verweilzeitverteilung und den Produkteigenschaften unter technisch relevanten Bedingungen und damit die wesentlichen Voraussetzungen für die Realisierung einer Pilotanlage. Die Testchargenanlage ist hinsichtlich Abmessungen und angestrebter Kohlenstoffproduktionsmenge die größte bekannte Nicht-Plasma-Methanpyrolyseanlage. Die Kohlenstoffprobenmengen sind ausreichend für belastbare Tests in der metallurgischen Industrie.

Abb. 31:
Testchargenanlage für die Produktion von Kohlenstofftestchargen, Start in 2016



Die Entwicklung des finalen Reaktorkonzeptes für die Methanpyrolyse wurde kontinuierlich mit einer Potenzial- und Risikobewertung begleitet. Dem grundlegenden Ansatz einer guten Energieintegration wird durch das gewählte Gas-Feststoff-Gegenstromprinzip und einem möglichst optimalen Wärmeeintrag durch eine elektrische Beheizung Rechnung getragen.



Abb. 32: Versuchseinrichtungen zur Katalysatorentwicklung der reversen Wassergas-Shift-Reaktion für die CO₂-Aktivierung, Start in 2014 und 2015

Der für die CO₂ Aktivierung erforderliche Katalysator sowie das Reaktordesign wurden im Hinblick auf eine optimale Integration in den Pyrolyseprozess, eine gute Gesamtperformance (Umsatz und Selektivität) sowie einer hohen Langzeitstabilität der Katalysatorformulierungen entwickelt. Abbildung 5 zeigt die Versuchseinrichtungen für die katalytischen CO₂ Aktivierung. Bis Ende 2016 sollen Katalysatorentwicklung und Reaktorkonzept soweit entwickelt sein, dass nach einer abschließenden Risikobewertung eine Pilotanlage gebaut werden könnte, um typische noch offene Skalierungsfragen für eine industrielle Größe zu beantworten.

Als wesentliches Ergebnis wurde ein industrielles Gesamtverfahrenskonzept erarbeitet, das neben der Pyrolyse auch die Aufarbeitung der gasförmigen Pyrolyseprodukte bis zum Wasserstoff abbildet. Hierbei wird die Standortwahl unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten betrachtet. Für die Pilotanlage werden alle Vorgaben für die konzeptionelle Auslegung in Form einer Designbasis erarbeitet. Der Umfang umfasst neben der Kernkomponente Pyrolysereaktor alle Verfahrensschritte, die für die Nachbildung von Stoffkreisläufen im Prozess benötigt werden. Des Weiteren wurde die Eignung möglicher Standorte im Bereich von vorhandenen Produktionsanlagen der Chemie-, Raffinerie- und Stahlindustrie durch industrielle Einbindungsszenarien bewertet.

1.10.4 Verwertung

Das FfPaG-Projekt hat auf Basis der durchgeführten Untersuchungen den Stand der Technik für die thermische Methanpyrolyse erweitert und verfolgt bis Ende 2016 im Wesentlichen das Ziel, ein Pilotanlagenkonzept zu erstellen. Ein weiteres Ziel des Projekts ist, bis Ende 2016 den erfolgreichen Betrieb einer Testchargenanlage für die Produktion von Pyrolysekohlenstoff zu demonstrieren. Für die CO₂-Aktivierung wird ebenfalls bis Ende 2016 ein Katalysator und ein Reaktorkonzept entwickelt, das den Bau eines Pilotreaktors mit der notwendigen Gesamtverfahrensumgebung ermöglicht.

Der Bau einer Pilotanlage hängt im Wesentlichen von den kommerziellen Rahmenbedingungen für die spätere industrielle Verwertung des CO₂-arm hergestellten Wasserstoffs und des reinen, granularen Kohlenstoffproduktes ab. Aktuell ist eine Entscheidung für den Bau der Pilotanlage nicht gefallen.

Die neue Technologie soll innerhalb und ggf. außerhalb des Entwicklungskonsortiums genutzt und als Technologiegeschäft kommerzialisiert werden, wenn die Randbedingungen dies ermöglichen. Die beteiligten Firmen sichern und erweitern mit der neuen Technologie ihre Wettbewerbsfähigkeit im Wasserstoff- und Synthesegasmarkt. Lokale Arbeitsplätze im Bereich von Anlagenbau, Herstellung und der Vertrieb erforderlicher Katalysatoren sowie technische und wissenschaftliche Dienstleistungstätigkeiten sollen durch die erfolgreiche Technologieentwicklung für Methanpyrolyse und CO₂-Aktivierung gesichert werden.

Das Verfahren erfordert unter anderem eine neuartige Anlagen- und Messtechnik, die auch für bereits bestehende oder in der Entwicklung befindliche Prozesse nutzbar ist. Spezielle Lösungen werden beispielsweise in den Bereichen Reaktorbau, Beheizungstechnologie, Temperaturmessung, Ein- und Austragssysteme, Apparate zur Kohlenstoffformulierung erforderlich. Gerade diese werden bevorzugt von kleinen und mittelständischen Technologieunternehmen erarbeitet und erweitern somit das Angebotsportfolio im Hinblick auf die stetig steigenden technischen Anforderungen für zukünftige Technologien.

Im wissenschaftlichen Bereich erfolgt eine Verwertung, die sowohl den Kokerei-, Stahl- und Eisenbereich als auch das Chemieingenieurwesen und die Verfahrenstechnik einbezieht und diese weiter verzahnt.

Literatur und Quellen:

- [1] Machhammer et al: Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale. Chem. Eng. Technol. 2016, 39, No. 6, 1185-1193
- [2] Abbas and Wan Daud: Hydrogen production by methane decomposition: A review. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 1160-1190
- [3] Muradov and Veziroglu: "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 6804-6839
- [4] Munera Parra et al: Multiplicity Regions of a Moving-Bed Reactor: Bifurcation Analysis, Model Extension and Application for the High Temperature Pyrolysis of Methane. Chem. Ing. Tech. 2016 – accepted for publication

1.11 PhotoKat – Entwicklung aktiver und selektiver Photokatalysatoren für die Reduktion von CO₂ zu C₁-Basischemikalien

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1007

Projektkoordinator: Prof. Dr. Jennifer Strunk, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
(Projektdurchführung an der Ruhr-Universität Bochum)

1.11.1 Einleitung

Das Treibhausgas Kohlendioxid einfach nur mit Wasser und Sonnenlicht in Energieträger umzuwandeln wäre für die Verringerung der Auswirkungen des Klimawandels und die Versorgung mit nachhaltigen Rohstoffen ein idealer Weg. Obwohl eine solche nachhaltige photokatalytische Umwandlung weltweit intensiv seit mehr als 30 Jahren erforscht wird, ist noch kein System bekannt, mit dem Umsätze erzielt werden können, die für eine industrielle Anwendung ausreichen. So werden beispielsweise für Methan üblicherweise Ausbeuten erzielt, die $10 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ nicht überschreiten [1]. Auch eine Steuerung der Selektivität hin zu bestimmten Produkten, beispielsweise Methanol oder längerkettigen Kohlenwasserstoffen ist bisher nicht möglich. In vielen Publikationen wird dabei auch nicht die gesamte Bandbreite der Produkte untersucht, sondern nur die Bildung eines Hauptprodukts im Verlauf der Zeit verfolgt.

Ein Grund für die über die Zeit nicht signifikant gesteigerten Ausbeuten könnte das Fehlen systematischer Studien sein. Reaktionsbedingungen und Katalysatoren unterscheiden sich in den verschiedenen publizierten Studien teilweise sehr stark, so dass ein Vergleich kaum möglich ist. Des Weiteren wurden mit Ausnahme titanoxidbasierter Photokatalysatoren wenige andere Materialien detailliert studiert. Insbesondere das Zinkoxid, dessen Oberfläche prinzipiell die Aktivierung von CO₂ in Form von Carbonaten erlaubt, wurde in der Literatur bisher fast gar nicht untersucht, erschien aber als ein prinzipiell geeignetes Material, möglicherweise im Gemisch mit Galliumoxid oder Galliumnitrid [2].

Das Projekt PhotoKat hatte zum Ziel, diese Wissenslücken zu schließen und über vergleichende sowie mechanistische Studien titanoxid- und zinkoxidbasierter Materialien aktive und selektive Photokatalysatoren für die Reduktion von CO₂ zu identifizieren und zu optimieren. Es sollten gut verfügbare und möglichst robuste Katalysatorsysteme mit hohen Photonen-

ausbeuten auf der Basis von halbleitenden Oxidkompositen identifiziert werden, die prinzipiell für die Anwendung im großtechnischen Maßstab geeignet sind.

1.11.2 Projektbeschreibung

Um Struktur-Wirkungsbeziehungen ausgehend von den Oxidmaterialien TiO_2 und ZnO zu entwickeln, sollte geklärt werden, welche strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Katalysator hinsichtlich seiner Volumenstruktur und seiner Oberfläche aufweisen muss, um mit hoher Ausbeute und Selektivität Produkte wie Methanol oder Methan herzustellen. Auf Basis der Ergebnisse sollten gezielt aktive Katalysatoren entwickelt werden, die es erlauben, die Reaktionspfade zu diesen Produkten selektiv zu steuern. Methodisch wurden Modellkatalysatoren mit isolierten Zentren, Clustern und dünnen Filmen der Übergangsmetalloxide, sowie Komposite und kommerzielle Zink- und Titanoxide eingesetzt. Der Reaktionsweg und das aktive Zentrum sollten mittels UV/Vis-, *In-situ*-IR-, Raman- und Photolumineszenzspektroskopie, temperaturprogrammierter Methoden (Desorption, Reduktion, Oberflächenreaktion), Elektronenspinresonanz (EPR) und ergänzender Charakterisierungsmethoden aus der Elektrochemie und Halbleiterphysik identifiziert und detailliert verstanden werden.

Schon in den ersten Phasen des Projekts stellte sich heraus, dass verlässliche Messdaten der photokatalytischen CO_2 -Reduktion nur dann erhalten werden können, wenn die Messungen unter Bedingungen höchster Reinheit durchgeführt werden: Da die erzielbaren Umsätze im weit überwiegenden Teil aller international durchgeführten Studien unterhalb von $10 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ liegen, kann schon das Vorliegen geringer Mengen Kohlenwasserstoffverunreinigungen große Fehler in den Messergebnissen verursachen [1]. Dies ist insbesondere aus dem Grund kritisch, da CO_2 das stabilste kohlenstoffhaltige Molekül im Reaktor ist, so dass folglich alle anderen Kohlenstoffverbindungen, aus Dichtmaterialien, Lösungsmitteln oder ähnlichem, schneller zu scheinbaren Kohlenwasserstoffprodukten reagieren würden als das CO_2 selbst.

Deshalb wurde im Rahmen des Projekts ein Gasphasenphotoreaktor entwickelt und aufgebaut, der Messungen unter Bedingungen höchster Reinheit ermöglicht (Abb. 33). Alle Komponenten der Anlage sind für den Einbau und Betrieb in Vakuumanlagen geeignet und fettfrei gedichtet. Des Weiteren wurden alle Proben einer umfassenden photokatalytischen Reinigung unterzogen, die sicherstellt, dass jegliche weiteren Kohlenwasserstoffe, beispielsweise aus der Synthese der Photokatalysatoren, bis zur Detektionsgrenze der gaschromatographischen Spurenanalytik ($<1 \text{ ppm}$) entfernt werden [3].

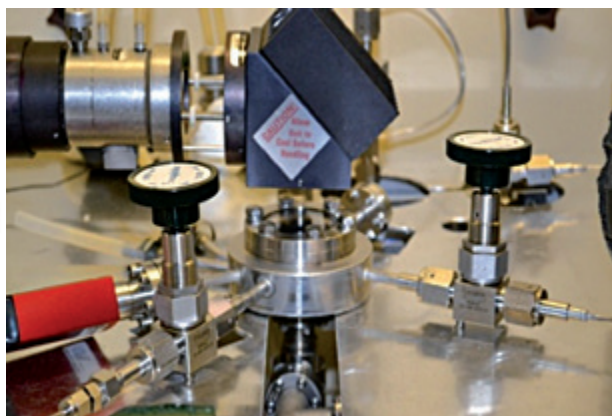
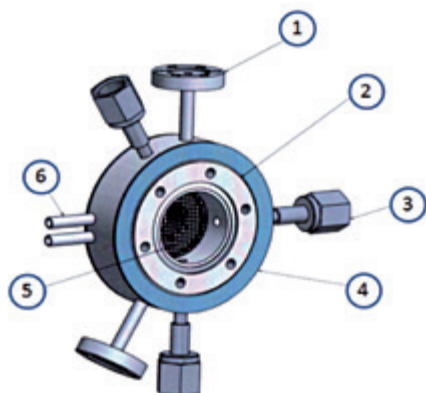


Abb. 33:

Links: Schematische Darstellung des hochreinen Gasphasenphotoreaktors mit CF-Flanschverbindungen (1), Quarzfenster (2), VCR-Verbindungen (3), Kühlmantel (4), Probenhalter (5) und Kühlwasserzufuhr (6); rechts: Foto des Reaktors mit Ventilen und Umlenkspiegel der 200 W HgXe-Lampe.

1.11.3 Ergebnisse

Durch die Studien unter hochreinen und vergleichbaren Reaktionsbedingungen waren verlässliche Aussagen zur relativen Aktivität der unterschiedlichen im Rahmen des Projekts getesteten Photokatalysatorsysteme möglich. Diese lassen sich eindeutig bezüglich ihrer Aktivität unterscheiden: Nur die titandioxidbasierten Materialien zeigten nennenswerte Aktivität für die Bildung von Methan aus CO₂. ZnO war dahingehend weit weniger aktiv. Komposite mit Galliumoxid, die sehr aktiv in der photokatalytischen Wasserspaltung waren, zeigten keine Aktivität in der Bildung von Methan. Methanol wurde in keinem Fall als Produkt detektiert, auch nicht an titanoxidbasierten Materialien. Allerdings traten als weitere Produkte Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Ethan und Spuren von Propan auf.

Die Forschungen wurden somit auf die titanoxidbasierten Systeme fokussiert. Sowohl verschiedene kommerzielle Titandioxide als auch isolierte tetraedrische Titanatspezies in SiO₂ konnten auch unter hochreinen Reaktionsbedingungen als aktive Photokatalysatoren in der Reduktion von CO₂ zu Methan bestätigt werden [3]. Wurden die isolierten Titanate in den ersten Phasen des Projekts über eine metallorganische Verankerungssynthese („Grafting“) selbst hergestellt, so konnte im späteren Verlauf des Projekts gezeigt werden, dass auch der kommerzielle Zeolith TS-1, der tetraedrisch koordinierte Titanatzentren enthält, ein ebenso aktiver Photokatalysator für die Reaktion ist (Abb. 34A). Dies belegt, dass es unerheblich ist, ob die Titanate auf der Oberfläche des Siliziumdioxids verankert oder fest in dessen Struktur eingebaut sind [4]. Wurden Goldnanopartikel auf TiO_x/SBA-15 aufgebracht, konnte die Ausbeute von Methan fast verdoppelt werden (Abb. 34B) [3]. Die vormals isolierten Titanatzentren waren unter den Bedingungen der Photoabscheidung von Gold jedoch sehr mobil und bildeten eine

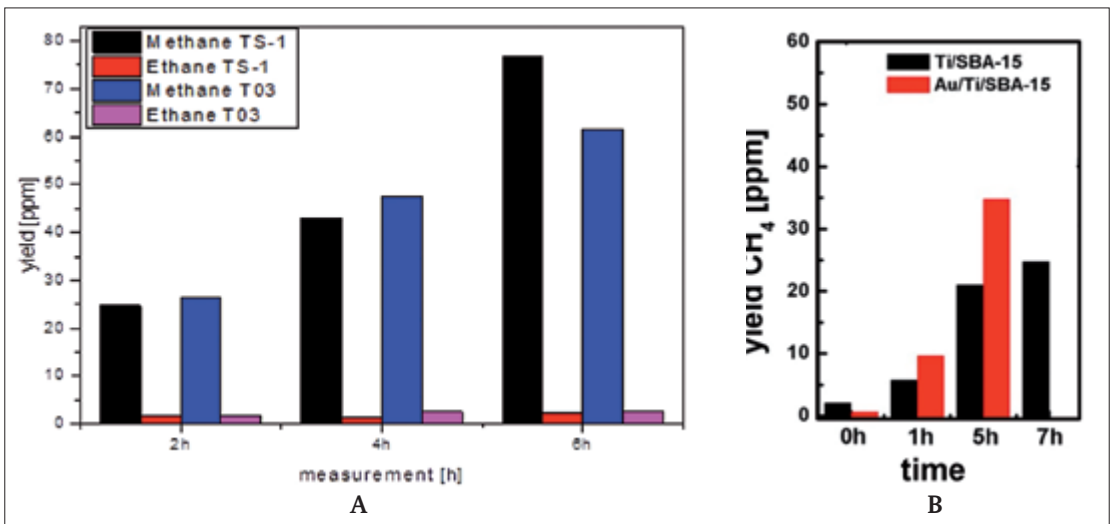
titanoxidreiche Schale um die Goldnanopartikel. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Schale den Elektronentransfer in der Photokatalyse positiv beeinflusst [5].

An isolierten Titanaten konnte keine stabile Adsorption des CO₂ nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Oberflächenkonzentration gebundenen Kohlendioxids konnte durch ein Einbringen isolierter und agglomerierter Zinkoxidspezies erreicht werden [6], wodurch die Aktivität in der Bildung von Methan aber kaum beeinflusst wurde. Eine Adsorption des CO₂ an der Oberfläche des Materials ist also nicht erforderlich oder sogar hinderlich, wenn isolierte Titanatspezies als Photokatalysatoren verwendet werden.

Der negative Einfluss von stark gebundenem CO₂, in diesem Fall in Form von Carbonaten, konnte im Falle des kommerziellen Titandioxids ebenfalls bestätigt werden [7]. Es war dabei unerheblich, ob die Carbonatbildung durch Oberflächenmodifikation mit Zinkoxid oder Natriumkationen hervorgerufen wurde. Auch eine Oberflächendotierung mit anderen Elementen, beispielsweise Cu oder Sn im zweiwertigen oder vierwertigen Zustand, war nicht erfolgreich im Hinblick auf eine Erhöhung der Methanausbeute. Die Cu-dotierten Systeme waren allerdings sehr aktiv in der Wasserstoffentwicklung aus wässriger Methanollösung [8]. Durch Oberflächendotierung mit Sn(II) konnte selektiv der Lochtransfer über die Phasengrenze des Katalysators in das umgebende Medium beschleunigt werden [9], während Sn(IV) auf der Oberfläche des TiO₂ den Elektronentransfer beschleunigte [10].

In den späten Phasen des Projekts wurden signifikante Einblicke in den Reaktionsmechanismus der Bildung von Methan am Titandioxid erhalten [7].

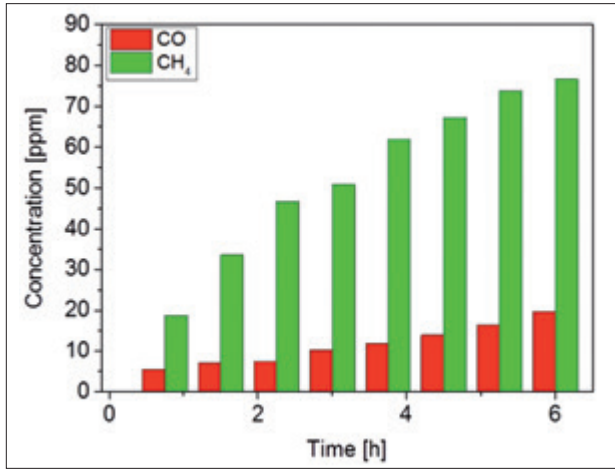
Abb. 34:
 A: Bildung von Methan und Ethan an isolierten Titanatzentren verankert auf SBA-15 (T03) und kommerziellem TS-1;
 B: Einfluss photoabgeschiedener Goldnanopartikel auf die Aktivität von Titanzentren auf SBA-15 in der Bildung von Methan [3];
 Reaktionsbedingungen: 1,5% CO₂, 0,6% H₂O in Helium, Bestrahlung mit 200 W Hg/Xe-Lampe.



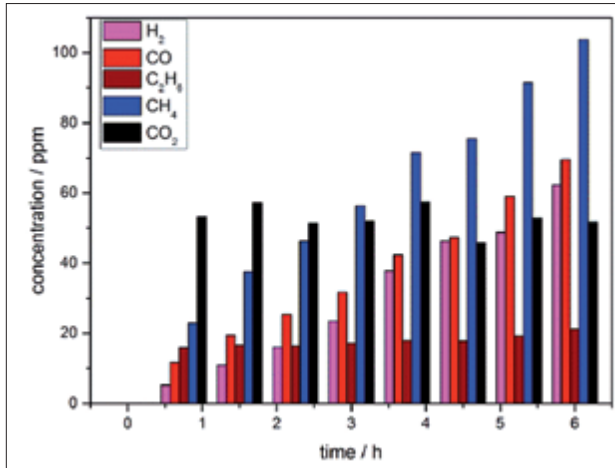
Ein erster Vergleich kommerzieller Titanoxide ergab, dass P25, welches aus einer Mischung der beiden Modifikationen Anatase (80%) und Rutil (20%) besteht, das aktivste kommerzielle Material ist, das gleichzeitig auch die geringste Aktivität in der Rückreaktion, der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen aufweist. Die kohlenstoffhaltigen Hauptprodukte mit P25 waren Methan und Kohlenmonoxid (Abb. 35A), wobei zusätzlich Wasserstoff und geringe Mengen Ethan gebildet wurden. Es ist auch festzuhalten, dass unter den als Standardbedingungen festgelegten Reaktionsbedingungen (1,5% CO₂, 0,6% H₂O in Helium, Raumtemperatur und 1,5 bar Gesamtdruck) kein selbst hergestellter Photokatalysator die Aktivität von P25 in der Bildung kohlenstoffhaltiger Produkte in der photokatalytischen CO₂-Reduktion übertreffen konnte. Ein kommerzieller Au/TiO₂-Katalysator (AUROLite™, STREM) zeigte jedoch hohe Aktivität in der Wasserstoffbildung, möglicherweise über die bevorzugte Spaltung des in der Gasphase anwesenden Wassers.

Reines P25 wurde anschließend für die detaillierten mechanistischen Studien verwendet. Von den drei üblicherweise in der Literatur vertretenen Mechanismen, von denen einer über CO als Schlüsselintermediat verläuft, einer über Formaldehyd und Methanol und der dritte über Spezies, die eine C-C-Bindung enthalten [11,12], konnten die ersten zwei unter den studierten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden: Titandioxid zeigt keinerlei Aktivität gegenüber jeglicher Reaktion mit CO, so dass die vorgelegte Konzentration von CO auch nach 6 h Reaktionszeit unverändert vorlag. Auch eine Belegung der Katalysatoroberfläche mit Methanol, Formaldehyd oder Ameisensäure führte nicht zur Bildung von Methan. All diese Moleküle besitzen keine nennenswerte Elektronenaffinität, so dass ihre Oxidation oder Zersetzung zu CO₂ und CO gegenüber einer Reduktion zu Methan immer bevorzugt ist. Somit ist anstelle einer Reduktion eines C₁-Moleküls zu Methan ein Mechanismus über C₂-Spezies sehr wahrscheinlich [7,12]. Dementsprechend wurde bei der photokatalytischen Umsetzung von Molekülen wie Essigsäure und Acetaldehyd, die im Prinzip über eine Kopplung von CO₂ oder CO mit einem Methylradikal gebildet werden können, eine ähnliche Produktverteilung erhalten wie in der Zielreaktion von CO₂ zu Methan [7].

Wenn aber im Verlauf des Mechanismus eine C-C-Bindungsknüpfung erfolgen muss, könnte es in Zukunft interessant sein, Ansätze aus den Forschungen der klassischen thermischen heterogenen Katalyse zu testen, beispielsweise aus der Fischer-Tropsch-Katalyse, um die C-C-Bindungsknüpfung zu begünstigen. Damit könnten auch die Ausbeuten von Ethan und längeren Kohlenwasserstoffketten erhöht werden. Ein weiterer Forschungsansatz, der aufgrund der Projektergebnisse empfohlen wird, ist die Beschleunigung der Freisetzung des Koppelprodukts Sauerstoff. Sauerstoff konnte in keinem Fall als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, vermutlich weil er im Photokatalysatormaterial durch Adsorption gebunden bleibt. Im Material ver-



A



B

Abb. 35:
 A: CH₄ und CO sind Hauptprodukte der CO₂-Reduktion auf TiO₂ P25 (1,5% CO₂, 0,6% H₂O in He, 200 W Hg/Xe-Lampe); Produktverteilung in der photokatalytischen Zersetzung von Acetaldehyd auf P25 (200 W Hg/Xe-Lampe).

bleibende Peroxid- und Superoxidspezies führen aber letztendlich zur Rückreaktion der gebildeten Kohlenwasserstoffe und damit zur Verringerung der Ausbeuten.

1.11.4 Verwertung

Abschließend ist festzuhalten, dass kommerzielles Titandioxid und kommerzieller TS-1 unter hochreinen Bedingungen im Vergleich zu einer Vielzahl alternativer Materialien als aktivste Photokatalysatoren für die Reduktion von CO₂ zu Methan identifiziert werden konnten. Beide Materialien sind aufgrund ihrer großtechnischen Herstellung und relativ preiswerten Verfügbarkeit prinzipiell für eine industrielle Umsetzung der CO₂-Reduktion geeignet, allerdings sind die Ausbeuten von Methan und anderen Wertstoffen dazu noch viel zu gering. Weder eine Oberflächendotierung zur

Begünstigung der CO₂-Adsorption noch die Beschleunigung des Ladungsträgertransfers über die Katalysatoroberfläche konnten die Methanausbeuten signifikant erhöhen. Ein signifikanter Schritt nach vorn ist aber die Erkenntnis, dass C₂-Intermediate in der Reaktion zu Methan eine große Rolle spielen. Über diese und weitere im Projekt erzielten Fortschritte bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus können neue oder bisher wenig verfolgte Forschungsansätze zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität identifiziert werden, insbesondere die Verbesserung der C-C-Bindungsknüpfung auf dem Katalysator und die Beschleunigung der O₂-Freisetzung von der Oberfläche. Um diesen und anderen vielversprechenden Forschungsansätzen in einem Folgeprojekt nachzugehen, wurde mit geeigneten Partnern erfolgreich ein Antrag gestellt im Rahmen der Fördermaßnahme CO₂Plus („PROPHETCY: PROzesskonzepte für die PHotokatalytische CO₂-Reduktion verbunden mit Life-Cycle-Analysis“).

Danksagung

Die Autoren danken Prof. Dr. Martin Muhler für die jahrelange erfolgreiche Zusammenarbeit. Des Weiteren wird Dr. Ilya Sinev und Prof. Dr. Wolfgang Grünert für strukturelle Charakterisierung der Photokatalysatoren mittels Röntgenabsorption gedankt.

Literatur und Quellen:

- 1 E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 3112.
- 2 K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8286.
- 3 B. Mei, A. Pougin, J. Strunk, *J. Catal.* **306** (2013) 184.
- 4 M. Dilla, A. Pougin, J. Strunk, to be submitted to *J. Energy Chem.* (2016).
- 5 B. Mei, C. Wiktor, S. Turner, A. Pougin, G. van Tendeloo, R.A. Fischer, M. Muhler, J. Strunk, *ACS Catal.* **3** (2013) 3041.
- 6 B. Mei, A. Becerikli, A. Pougin, D. Heeskens, I. Sinev, W. Grünert, M. Muhler, J. Strunk, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 14318.
- 7 A. Pougin, M. Dilla, J. Strunk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 10809.
- 8 A.E. Becerikli, A. Bähr, K.L. Chu, M. Muhler, J. Strunk, to be submitted to *Int. J. Hydrogen Energy* (2016).
- 9 F.E. Oropeza, B. Mei, I. Sinev, A.E. Becerikli, M. Muhler, J. Strunk, *Appl. Catal. B: Environmental* **140-141** (2013) 51.
- 10 S. Chu, A.E. Becerikli, B. Kortewille, F.E. Oropeza, J. Strunk, *Int. J. Hydrogen Energy* **39** (2014) 18784.
- 11 S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 7372.
- 12 I. A. Shkrob, T. W. Marin, H. He, P. Zapol, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 9450.

1.12 OrgKoKat – Neue Organokatalysatoren und kooperative Katalyseverfahren für die stoffliche Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1004

Projektkoordinator: Dr. Thomas Werner, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

1.12.1 Einleitung

Die Verbrennung wertvoller fossiler Rohstoffe sowie die großflächige Rodung von Wäldern führen zu einem signifikanten Anstieg der CO₂-Emissionen und einer Anreicherung des Treibhausgases in der Atmosphäre. Im Jahr 2015 lag die CO₂ Konzentration im Jahresmittel erstmals über 400 ppm. Der globale Klimawandel ist eng mit der Emission anthropogener Treibhausgase verknüpft, wobei der weitaus größte Anteil (78%) dieser Emissionen auf das Kohlendioxid entfällt. Auf der UN-Klimakonferenz 2015 in Paris wurde beschlossen, die Erderwärmung im Vergleich zur vorindustriellen Zeit deutlich unter 2 Grad zu begrenzen. Dies bedingt jedoch eine drastische Reduktion der CO₂-Emissionen. Während generell die Vermeidung des CO₂-Ausstoßes oberste Priorität besitzt, ist die stoffliche Nutzung von CO₂ für die chemische Industrie besonders interessant, da CO₂ eine kostengünstige und nahezu unbegrenzt zur Verfügung stehende Kohlenstoffquelle darstellt. Gleichzeitig führt dessen stoffliche Nutzung zukünftig zu einer Verbreiterung der Rohstoffbasis in der chemischen Industrie.

Aus diesen Gründen ist die Nutzung von CO₂ als kostengünstiger C1-Baustein in den letzten Jahren in den Fokus der akademischen und industriellen Forschung gerückt. Aufgrund der hohen Stabilität des CO₂ ist die Umsetzung zu höherwertigen Produkten eine große Herausforderung. Eine Schlüsseltechnologie zur Lösung des Problems stellt die Katalyse dar. Dank der Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung konnten auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt werden.

Ein sinnvoller Ansatz für die Nutzung von CO₂ ist die Umsetzung zu Produkten, in denen die höchste Oxidationsstufe des Kohlenstoffs von +IV erhalten bleibt, da in diesen Fällen keine zusätzlichen Reduktionsäquivalente (z.B. Wasserstoff) eingesetzt werden müssen. Zwei bekannte Reaktionen,

die auch innerhalb dieses Projektes im Fokus standen, sind die Addition von CO₂ an Epoxide sowie die Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden.^[1] Hierbei werden cyclische Carbonate bzw. Polycarbonate gebildet. Beide Produkte sind aufgrund ihrer Eigenschaften und vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von hohem Interesse für die chemische Industrie.

1.12.2 Projektbeschreibung

Im Rahmen des Projekts OrgKoKat sollten u. a. für die Synthese von cyclischen Carbonaten sowie von Polycarbonaten neue Organokatalysatoren und kooperative Katalysatorsysteme entwickelt werden (Abbildung 36). Des Weiteren waren die Ziele, Untersuchungen zu CO₂-Aktivierungsrouten für eine effizientere Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein durchzuführen und zu entwickeln. Weiterhin sollte die Einbeziehung von vor- und nachgelagerten Schritten untersucht werden. Hierdurch sollte ein Beitrag zur Entwicklung von direkten und indirekten CO₂-Nutzungsoptionen geleistet, sowie neue Impulse für die CO₂-Forschung gegeben werden.

Abb. 36:
Teilprojekte aus dem Projekt OrgKoKat; Links: Die Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden bzw. Olefinen; Rechts: Die Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden zu Polycarbonaten.

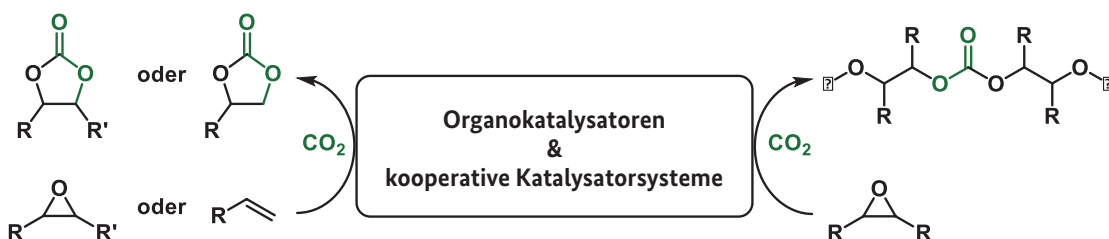
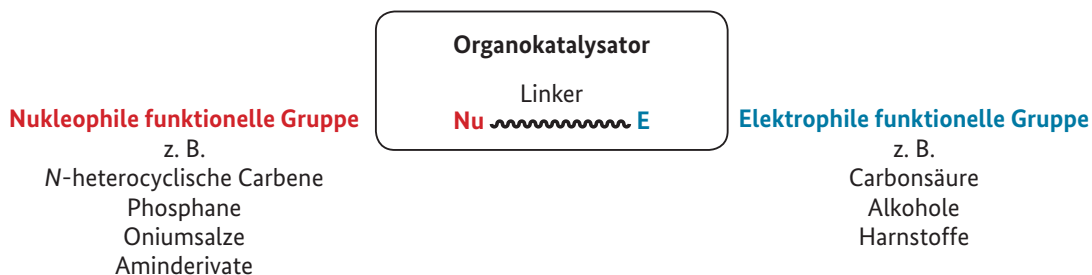


Abb. 37:
Katalysatordesignkonzept für bifunktionelle Organokatalysatoren.

Das in Abbildung 37 dargestellte Katalysatordesignkonzept bildete die Grundlage für die durchgeführten Untersuchungen. Dieses basierte auf bi- und multifunktionellen Organokatalysatoren für die effiziente Aktivierung von CO₂ bzw. der jeweiligen Substrate. Geplant war die Synthese und der Einsatz bi- und multifunktionaler Organokatalysatoren, die sowohl nukleophile als auch elektrophile funktionelle Gruppen besitzen und über einen Linker miteinander verknüpft sind.

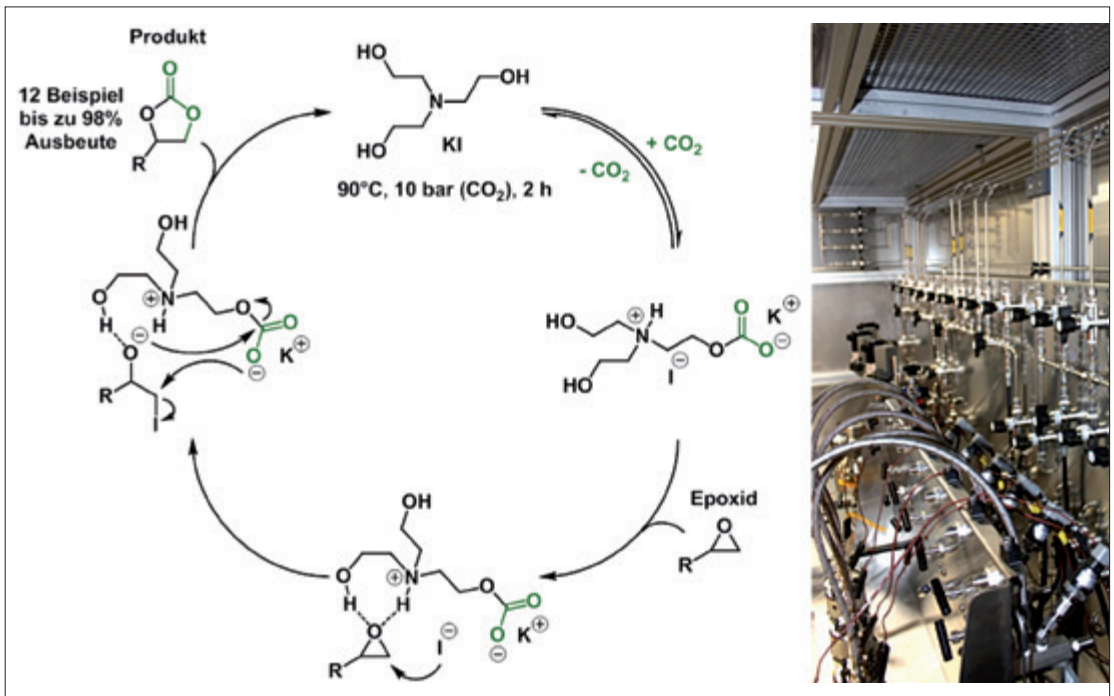


1.12.3 Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden am LIKAT verschiedene Organokatalysatoren und kooperative Katalyseverfahren für die Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden und CO₂ entwickelt. Neben effizienten organokatalytischen Systemen, die nur das Epoxid aktivierten,^[2] gelang auch die Entwicklung von Verfahren, bei denen sowohl eine Aktivierung des Epoxids als auch des CO₂ erfolgte.^[3] Die Evaluierung der einzelnen Systeme geschah zunächst durch Untersuchungen zum Einfluss der verschiedenen Reaktionsparameter (Druck, Temperatur, Reaktionszeit, usw.). Diesen Untersuchungen folgte ein Substratscreening, in dem die Umsetzung verschiedener Epoxide mit CO₂ evaluiert wurde. Bemerkenswert ist, dass alle entwickelten Systeme auf den Zusatz von Lösungsmitteln verzichten. Unter anderem wurde ein System entwickelt, das sowohl CO₂ als auch das Epoxid in räumlicher Nähe zueinander aktiviert (Abbildung 38).

Projektbegleitend wurde in Kooperation mit Creavis Technologies & Innovation (Evonik) in Marl ein „Life Cycle Assessment“ (LCA) für die Synthese von Glycerolcarbonatmethacrylat aus dem entsprechenden Epoxid und CO₂ durchgeführt. Hierbei wurde gezeigt, dass diese Syntheseroute auch aus ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll ist. Durch den Einbau von CO₂ kann eine Reduktion der CO₂-Äquivalente um bis zu 3% erreicht werden.

Abb. 38: Kooperatives Katalysatorsystem für die simultane Aktivierung von CO₂ und Epoxiden (links) und Aufbau für das Katalysator-screening (rechts).

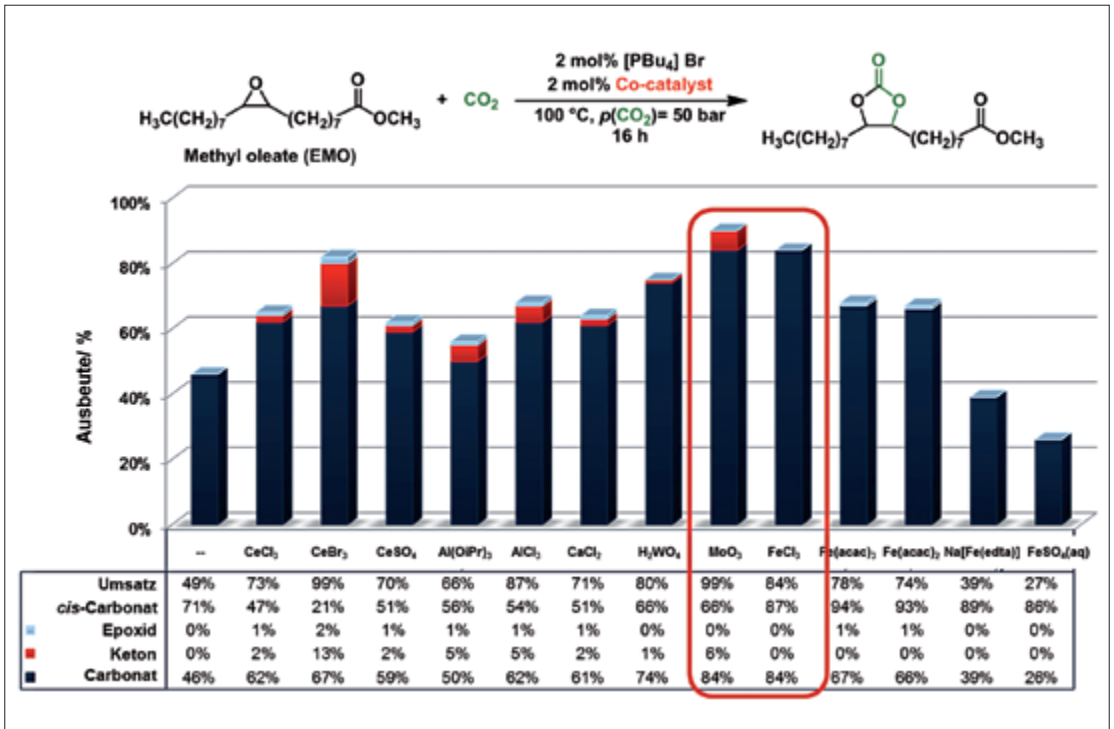


Für die Umsetzung biobasierter Epoxide mit CO₂ wurden zwei kooperative Katalysatorsysteme entwickelt, die auf der Kombination eines Additivs (MoO₃ bzw. FeCl₃) mit einem Phosphoniumsalz als Katalysator beruhen.^[4] Die so erhaltenen Fettsäurecarbonate und carbonatisierten Öle basieren zu >99% auf nachwachsenden Rohstoffen. Darüber hinaus gelang die Entwicklung eines bifunktionellen Organokatalysators, der die effiziente Durchführung dieser Reaktion bereits bei Reaktionstemperaturen von 80 °C erlaubt.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Katalysatorrecycling, welches intensiv untersucht wurde. Hierbei wurden verschiedene Konzepte für das Recycling (Destillation, Organic Solvent Nanofiltration und Katalysator-Immobilisierung) ausgiebig studiert.^[5] Als besonders effizient erwies sich die Immobilisierung bifunktioneller Organokatalysatoren an anorganischen und organischen Trägermaterialien (Abbildung 40). Es konnte gezeigt werden, dass eine Wiederverwendung von bis zu zehnmal ohne Verlust der Aktivität möglich ist. Darüber hinaus wurden die Einsatzmöglichkeiten der trägerfixierten Katalysatoren in einem breiten Substratscreening evaluiert.

Abb. 39: Ergebnisse für den Einsatz verschiedener Additive in der [Bu₄P]Br katalysierten Umsetzung von Methyloleat zum cyclischen Carbonat.

Für die Synthese von Polycarbonaten wurde zunächst eine Vielzahl an Harnstoffderivaten synthetisiert. Diese wurden eingesetzt, um anionische Zwischenstufen der Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden zu stabilisie-

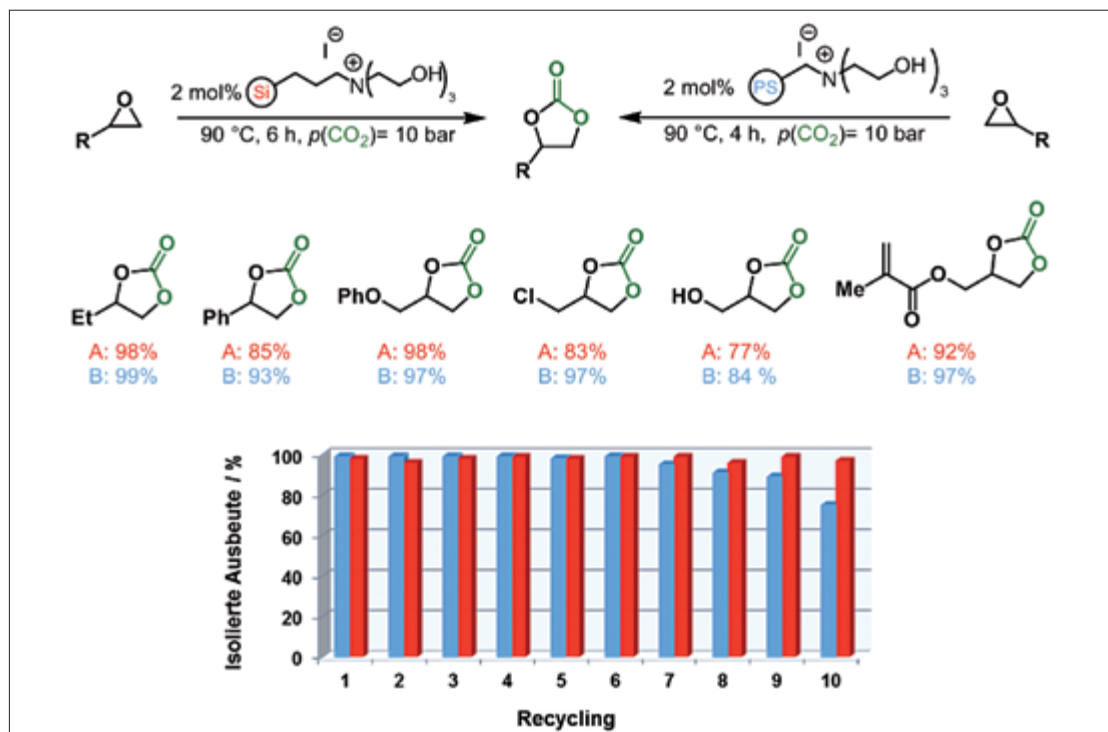


ren. Auf Basis dieser Verbindungen erfolgte der Versuch durch Kombination mit organischen Cokatalysatoren, ein rein organokatalytisches System für die Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 zu entwickeln. Dies gelang zwar nicht, jedoch konnten durch den Zusatz von Metallsalzen und Metallorganen mehrere kooperative Katalysatorsysteme entwickelt werden. Des Weiteren wurde ein sequenzielles Verfahren zur Synthese isocyanat-freier Polyurethane ausgehend von Biscarbonaten und Aminen erarbeitet. Grundlage für diese Reaktion waren die von uns entwickelten bifunktionalen Organokatalysatoren. In weiterführenden Studien konnten wir zeigen, dass dies auch in einem sequenziellen Eintopfverfahren aus dem Bisepoxid möglich ist.

1.12.4 Verwertung

Durch das Vorhaben „Neue Organokatalysatoren und kooperative Katalyseverfahren für die stoffliche Nutzung von CO_2 als Synthesebaustein“ konnten weitere Schritte auf dem Weg zu ressourcenschonenden und energieeffizienten Synthesen industriell relevanter Produkte gemacht werden. Im Rahmen der durchgeführten Forschungsarbeiten wurden entscheidende Fortschritte insbesondere in der Synthese cyclischer Carbonate und Poly-

Abb. 40: Reaktionsbedingungen (oben) für den Einsatz silica- und polystyrolfixierter bifunktionaler Organokatalysatoren und ausgewählte Produkte (mitte). Recyclingexperiment für die Umsetzung von Butylenoxid (unten).



carbonate erzielt. Auf Basis dieser Resultate lassen sich verschiedene industrielle Anwendungsbereiche ableiten. Beispielsweise sind carbonatisierte Fettsäurederivate, Öle und Fette potentielle biobasierte Weichmacher. Die stoffliche Nutzung von CO₂, direkt und indirekt in Form von Fettsäurederivaten, stellt ein wichtiges Konzept auf dem Weg zur Etablierung einer neuen nicht-fossilen Rohstoffbasis dar. Zum anderen ist der Einsatz von Glycerolcarbonatmethacrylat als (Co)Monomer von Interesse. Da eine Aufarbeitung von Produktgemischen schwierig ist, wird hier ein entsprechend effizienter Produktionsprozess benötigt. Ein Ansatz könnte hier der Einsatz, der im Vorhaben entwickelten immobilisierten Organokatalysatoren, in einem kontinuierlichen Prozess sein. Derzeit werden verschiedene Projekte fortgeführt, die sich aus diesem Vorhaben ergaben. Beispielsweise werden weitere Untersuchungen zur isocyanat-freien Synthese von Polyurethanen und zum Einsatz der immobilisierten bifunktionellen Organokatalysatoren durchgeführt.

Danksagung

Die Autoren danken Prof. Dr. Matthias Beller und dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V. für die fortwährende und großzügige Unterstützung. Des Weiteren danken wir Dr. Matthias Blugg (Evonik), Dr. Alexandra Grosse Böwing (Covestro), Dr. Daniela Kruse (Evonik), Dr. Aurel Wolf (Covestro) und Dr. Benjamin Schöffner (Evonik) für die exzellente und vertrauensvolle Zusammenarbeit und Projektbegleitung.

Literatur und Quellen:

- [1] a) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216–1240; b) Y. Qin, X. Sheng, S. Liu, G. Ren, X. Wang, F. Wang, *J. CO₂ Util.* **2015**, *11*, 3–9; c) J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1966–1987; d) C. Martin, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1353–1370; e) M. Cokoja, M. E. Wilhelm, M. H. Anthofer, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2436–2454.
- [2] a) T. Werner, H. Büttner, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3268–3271; b) T. Werner, N. Tenhumberg, H. Büttner, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3493–3500; c) H. Büttner, J. Steinbauer, T. Werner, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2655–2669; d) H. Büttner, K. Lau, A. Spannenberg, T. Werner, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 459–467; e) W. Desens, C. Kohrt, A. Spannenberg, T. Werner, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 156–164.
- [3] a) T. Werner, N. Tenhumberg, *J. CO₂ Util.* **2014**, *7*, 39–45; b) W. Desens, T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 622–630.
- [4] a) N. Tenhumberg, H. Büttner, B. Schaffner, D. Kruse, M. Blumenstein, T. Werner, *Green Chem.* **2016**, *18*, 3775–3788; b) H. Büttner, C. Grimmer, J. Steinbauer, T. Werner, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01092.
- [5] a) J. Großeheilmann, H. Büttner, C. Kohrt, U. Kragl, T. Werner, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2817–2822; b) W. Desens, C. Kohrt, M. Frank, T. Werner, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3815–3822; c) C. Kohrt, T. Werner, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2031–2034.

1.13 ACER – Natriumacrylat aus CO₂ und Ethen

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1015

Projektkoordinator: Dr. Thomas Schaub, BASF

Projektpartner: hte, Universität Stuttgart, Technische Universität München

1.13.1 Einleitung

Ziel des Verbundprojektes war die Auffindung von Prozessbedingungen und Katalysatoren für eine neue Synthese von Natrium-Acrylat (Na-Acrylat) aus Kohlendioxid (CO₂) und Ethen.

Gegenwärtig wird Acrylsäure durch eine zweistufige Oxidation aus Propen hergestellt. Das Natriumacrylat wird anschließend durch Umsetzung der Acrylsäure mit NaOH erhalten (siehe Abb. 41), wobei derzeit etwa 4 Millionen Tonnen pro Jahr auf diese Weise weltweit produziert werden, dessen Hauptanwendung die Herstellung von Superabsorbent ist.

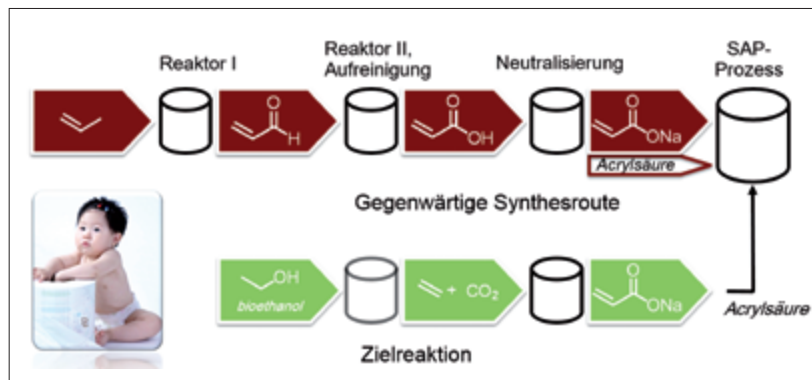


Abb. 41: Gegenwärtige Synthesroute und Zielreaktion

Für die zu Projektbeginn nicht bekannte Zielreaktion sollten wirksame Homogen- oder Heterogenkatalysatoren gefunden werden. Die Einzelschritte eines möglichen Katalysezyklus wurden schon mehr als 30 Jahre lang untersucht, allerdings gelang es bis dahin nicht, diesen in Hinblick auf eine produktive Katalyse zu schließen. So wurden von *Hoberg et al.* Nickelalactone („Hoberg Komplexe“)^[1] als stabile und isolierbare Intermediate einer katalytischen Kupplung von Ethen und CO₂ diskutiert. Kritische Schritte sind die β -Hydrideliminierung sowie die reduktive Eliminierung der Acrylsäure bzw. von Natriumacrylat. Obwohl die Reaktion von Ethylen mit CO₂ in Anwesenheit von NaOH exergonisch ist ($\Delta G = -56.2$ kJ/mol), konnte eine geeignete

Kombination von Katalysatormetall, Ligand und Base (CO₂-Toleranz) hierfür in den früheren Arbeiten nicht identifiziert werden.^[2]

1.13.2 Projektbeschreibung

Das geplante Vorhaben wies eine hohe wissenschaftliche und technische Komplexität auf, weshalb die Arbeiten in einen dreijährigen Verbundprojekt mit den Projektpartnern BASF SE, hte AG, Catalysis Research Laboratory (CaRLa), Universität Stuttgart (AK Klemm) sowie TU München (AK Rieger) durchgeführt wurden.

Die Aufgabe des von BASF SE und der Universität Heidelberg betriebenen CaRLa sowie der Gruppe Rieger an der TU München war die Durchführung von Grundlagenarbeiten für die katalytische Reaktionsführung, beginnend mit Untersuchungen zum Verständnis des Mechanismus, über die spektroskopische Charakterisierung unter Reaktionsbedingungen, bis hin zur präparativen Synthese von Modellkatalysatoren für die homogene Reaktionsführung.

Die Prüfung einer großen Anzahl aussichtsreicher Homogen- und Heterogenkatalysatoren war Aufgabe von hte. Während die Präparation der Heterogenkatalysatorkandidaten ausschließlich bei hte erfolgte, wurden die Homogenkatalysatorkandidaten auch von den Projektpartnern TU München und BASF/CaRLa bereitgestellt und getestet.

In der Gruppe Klemm an der Universität Stuttgart wurden die Arbeiten zur Modellierung des Phasenverhaltens, der einzelnen Prozessstufen und des Gesamtprozesses durchgeführt. Hierdurch wurde die Verfahrensausarbeitung unterstützt. Weiter wurden die einzelnen Prozessschritte wie Reaktion, Aufarbeitung und Reinigung anhand von Modellsystemen experimentell untersucht.

BASF hat im Katalyselabor CaRLa eigene sowie die von der TU München bereitgestellten Modellkatalysatoren näher auf ihre Eignung unter industriellen Gesichtspunkten untersucht und verschiedene Varianten der Reaktionsführung erprobt sowie eigenständige Katalysatorsysteme gefunden und deren Wirkungsweise studiert. Weiter wurden die einzelnen Prozessschritte wie Reaktion, Aufarbeitung und Reinigung anhand von Modellsystemen experimentell untersucht.

Alle Projektpartner haben sich regelmäßig im großen Team bzw. bilateral ausgetauscht. Die hte hat allen Projektpartner, vor allem aber der BASF/CaRLa Ressourcen zur Katalysatortestung und -evaluation zur Verfügung

gestellt, die TUM hat Kinetiken mit Ligandensystemen des CaRLa untersucht. Ferner wurden regelmäßig Proben von CaRLa und hte an der Universität Stuttgart untersucht. BASF/CaRLa bzw. TUM haben allen Projektpartnern analytische Ressourcen zur Verfügung gestellt (NMR, *in situ* IR, HPLC). Zudem haben BASF/CaRLa die Arbeitspakete aller Projektpartner, besonders aber die der hte umfassend mit quantenmechanischen Rechnungen unterstützt.

Als Grundlage und Ansatzpunkt für die mechanistischen und experimentellen Arbeiten diente der, zu Beginn des Projektes noch hypothetische, Katalysezyklus mit Nickelalactonen als Intermediaten (siehe Abb. 42). Anhand dessen wurden Systeme untersucht, mit welchen sich die Oxidative Kupplung von Ethylen und CO_2 (A), die baseninduzierte Lactonspaltung (B) sowie der finale Ligandenaustausch (D) durchführen lassen.^[2] Der Fokus lag hierbei auf Nickel-Phosphan-Komplexe, mit Hilfe derer geeignete Reaktionsbedingungen sowie Basen identifiziert werden sollten, um die katalytische Reaktionsführung zu ermöglichen.^[3] Da NaOH mit CO_2 irreversibel zu Carbonaten reagiert, welche nicht basisch genug sind um die Lactonspaltung zu initiieren, war neben dem Design eines geeigneten Katalysators auch die Wahl der Base entscheidend. Die Base sollte nicht irreversibel mit CO_2 reagieren, die Lactonspaltung ermöglichen und sich zudem mit NaOH regenerieren lassen. Durch die ausgiebigen quantenmechanischen Rechnungen konnte hier das experimentelle Vorgehen rationalisiert werden bzw. gezielt das System verbessert werden.^[3b,4]

Da auch keinerlei heterogene Katalysatoren für diese Zielreaktion beim Projektstart bekannt waren, wurden über 460 Katalysatoren in neun verschiedenen Bibliotheken mittels Hochdurchsatzexperimenten untersucht. Bei hte wurde neben der Suche nach reinen heterogenen Katalysatoren evaluiert, inwiefern sich definierte Nickelkomplexe oder auch die Base heterogenisieren lassen, um die Produktabtrennung bzw. das Katalysatorrecycling zu vereinfachen.

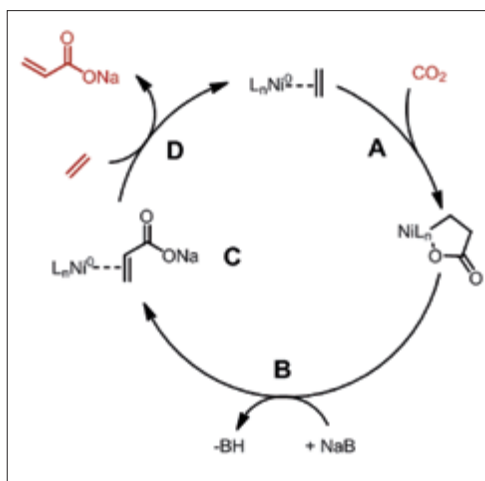


Abb. 42:
Katalysezyklus der
Nickel-katalysierten
NaAcrylat-Synthese

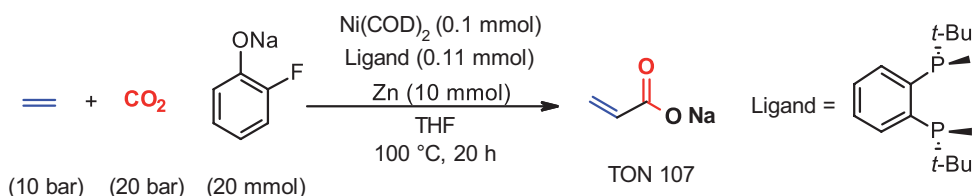
1.13.3 Ergebnisse

Zuerst konnte im Rahmen des Projektes ein Eintopfsystem entwickelt werden, in welchem sich durch Wiederholung verschiedener Reaktionszyklen (CO₂-arme Atmosphäre bei Zugabe der Base; NaOMe als Base) Natriumacrylat katalytisch in Bezug auf das eingesetzte Nickel herstellen ließ. Die höchsten Turn-Over lagen hier allerdings nur bei 10.^[5]

Basierend auf diesem System und den Erfahrungen damit gelang dann die erste stille Katalyse bei Verwendung von Ni(COD)₂ in Kombination mit einem Chelatphosphanliganden und Fluorphenolatbasen.^[6,7]

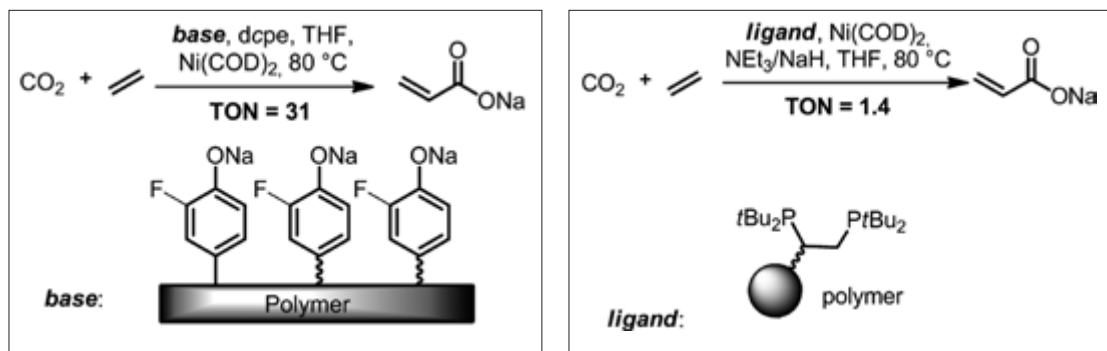
Beim Zusatz von Zink gelang mit diesem System erstmals Turn Over Numbers (TON) größer 100, wodurch die prinzipielle Machbarkeit der katalytischen Carboxylierung von Ethylen zum Natriumacrylat gezeigt werden konnte (Abb. 43).

Abb. 43:
Nickel-katalysierte Natriumacrylatsynthese mittels Phenolatbasen



Während im Rahmen des Projektes keine aktiven Heterogenkatalysatoren für die Reaktion identifiziert werden konnten erwies sich der Ansatz der Immobilisierung der Base des homogenen Systems als erfolgreich (Abb. 44). So konnte die Fluorphenolatbase an einem Polymergerüst immobilisiert werden und TON von 31 wurden erzielt, was eine einfache Rückführung der Base in einem potentiellen Prozess ermöglichen kann.^[8]

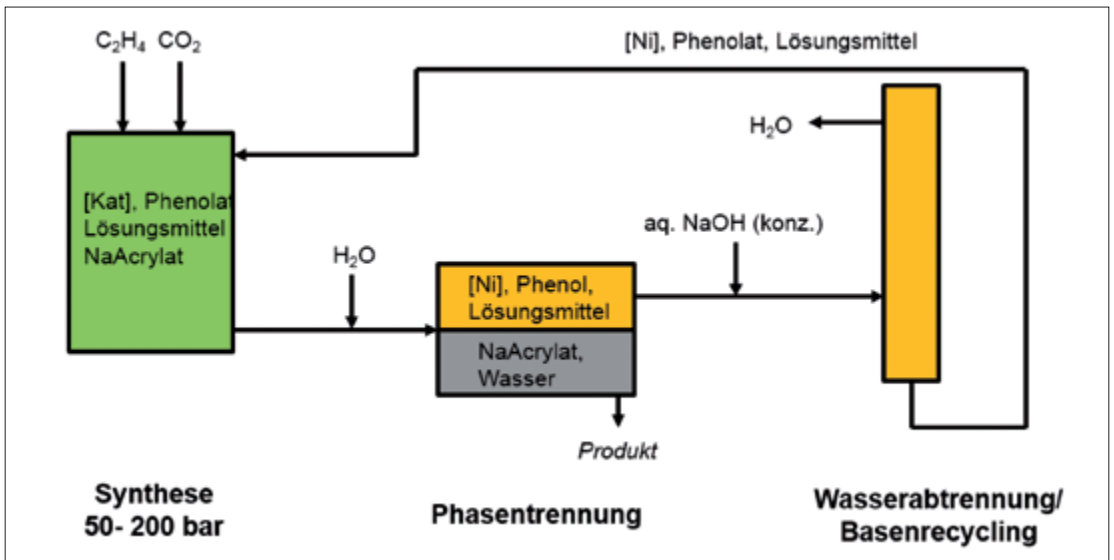
Abb. 44:
Immobilisierung bei der Nickel-katalysierten Natriumacrylatsynthese



1.13.4 Verwertung

Die BASF treibt nach Auslaufen der Förderung die Verfahrensentwicklung weiter voran, um in einer kontinuierlichen Laboranlage die grundlegenden Daten für eine Investitionskosten- und Herstellkostenschätzung zu generieren. In einem neuen (von BASF finanzierten) Projekt wird hierbei in Zusammenarbeit mit CaRLa das Katalysatorsystem dahingehend optimiert, damit man es für die kontinuierliche Reaktionsführung einsetzen kann (Abb. 45). Unter anderem konnten mittlerweile Basen identifiziert werden, die sich leichter vom Produkt abtrennen und recyceln lassen und auch aktivere und stabilere Homogenkatalysatoren wurden entwickelt, was ein weiterer Schritt in Richtung einer Anwendung dieser Reaktion ist.^[9]

Abb. 45: Prozesskonzept für die kontinuierliche Herstellung von Natriumacrylat



Literatur und Quellen:

- [1] a) Hoberg H., Peres Y., Krüger C., Tsay Y.H., *Angew. Chem.* 1987; 99: 799–800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987; 26: 771–773; b) Hoberg H., Sümmermann K., Milchereit A. *Angew. Chem.* 1985; 97: 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985; 24: 325–326.
- [2] Limbach, M., *Adv. Organomet. Chem.* 2015, 63, 175-202.
- [3] a) Jin D., Williard P.G., Hazari N. Bernskoetter W.H., *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 3205–3211; b) Plessow P.N, Weigel L., Lindner R., Schäfer A., Rominger F. Limbach M., Hofmann P., *Organometallics* 2013, 32, 3327–3338; c) Hoberg H., Ballesteros A., Sigan A., Jegat C., Milchereit A., *Synthesis* 1991, 395–398.
- [4] Plessow P.N., Schäfer A., Limbach M., Hofmann P., *Organometallics* 2014, 33, 3657 – 3668.
- [5] a) Lejkowski M. L., Lindner R., Kageyama T., Bódizs G.E, Plessow P.N., Müller I.B., Schäfer A., Rominger F., Hofmann P., Futter C., Schunk S.A., Limbach M., *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 14017 – 14025; b) Limbach M., Lindner R., Lejkowski M.L., Kageyama T., Bodizs G.E., Schunk S.A., Futter C., Rother J., WO 2013098772
- [6] Huguet N., Jevtovikj I., Gordillo A., Lejkowski M., Lindner R., Bru M., Khalimon A.Y., Rominger F., Schunk S.A., Hofmann P., Limbach M., *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 16858 – 16862.
- [7] a) Limbach M., Lejkowski M., Huguet Subiela N., Gordillo A., Lindner R., Bru-Roig M., Schunk S.A., WO 2015173277; b) Limbach M., Jevtovikj I., Huguet-Subiela N., Gordillo A., Stieber S.C.E., Lindner R., Bru Roig M., Lejkowski M., Kageyama T., Schunk S.A., WO 2015173276.
- [8] a) Limbach M., Futter C., Schunk S.A., Lejkowski M., Gordillo A., Prasetyo E., WO 2015173296; b) Limbach M., Futter C., Schunk S. A., Lejkowski M., Gordillo A., Prasetyo E., WO 2015173295.
- [9] Manzini S., Huguet N., Trapp O., Schaub T., *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 32, 7122-7130.

2.1 Chemische Energiespeicher

*Prof. Dr. Michael Sterner, M. Sc. Fabian Eckert, M. Sc. Martin Thema
Forschungsstelle Energienetze und Energiespeicher (FENES), OTH Regensburg*

2.1.1 Bedeutung der Sektorkopplung PtX für die Energiewende

2.1.1.1 Chemische Energiespeicher als Rückgrat der Energieversorgung

Der Mensch nutzt seit jeher Energiespeicher. Die Photosynthese dient ihm dabei zur Speicherung solarer Strahlungsenergie. Sie findet durch Wasserspaltung und die Reaktion von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu Biomasse statt, welche über JahrMio. zu fossilen Brennstoffen umgewandelt wurde. Diese Brennstoffe haben ihre Energie in Form von chemischen Verbindungen gespeichert, weshalb sie als chemische Energiespeicher bezeichnet werden können. Der „Einspeicherwirkungsgrad“ der Photosynthese ist mit 0,5 bis 2,5 % sehr gering. Über Jahrtausende hinweg war die Energieversorgung zu 100 % erneuerbar, vorwiegend basierend auf Holz als Energiespeicher und Energieträger.

Seit der industriellen Revolution greift der Mensch auf die sehr alte „gespeicherte Solarenergie“ in Form fossiler Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle zurück. Ihre Nutzung stieg in den vergangenen Jahrzehnten exponentiell an, was zu einer schockartigen Freisetzung von fossil gebundenem CO₂ führte, welche maßgeblich für den anthropogenen Klimawandel verantwortlich ist. Heute dominieren diese Brenn- und Kraftstoffe die globale Primärenergieversorgung.

Die fossilen Speicherreserven und -ressourcen gehen jedoch zur Neige, weshalb sie im Zuge der Energiewende durch erneuerbare Energiequellen und Energiespeicher zu ersetzen sind. Hierbei werden chemische Energiespeicher weiterhin eine tragende Rolle spielen, allerdings „frisch“ erzeugt auf Basis erneuerbarer Energiequellen. Global gesehen wird mittlerweile mehr in Wind- und Solarstrom investiert als in konventionelle Kraftwerke. Der nächste große Schritt ist die Speicherung und Wandlung dieser schwankenden, erneuerbaren Energiequellen.

Langfristig gilt es also, den Speicherprozess der Biomasse nachhaltig zu nutzen, ihn technisch nachzubilden und weitere Speichertechnologien zu erschließen.

2.1.1.2 Sektorkopplung im Rahmen der Energiewende

Der Ausstieg aus der Nutzung fossiler Energieträger und Rohstoffe ist durch die G7-Abkommen von Elmau und dem Pariser Klimavertrag beschlossene Sache. Deutschland hat sich dazu ehrgeizige Ziele gesetzt, die eine „Dekarbonisierung“ der Bundesrepublik bis 2050 vorsieht. Dazu gehören die Steigerung der Energieeffizienz aller Sektoren und der Ausbau erneuerbarer Energien, welcher primär den Zubau von Wind- und Solarstromanlagen bedeutet. Damit wird erneuerbarer Strom zur Primärenergie, die im Gegensatz zu fossil gespeicherter Primärenergie fluktuierend dargeboten wird.

Während in den letzten Jahrzehnten in den Bereichen der Energieerzeugung – also der Erschließung und Wandlung der erneuerbaren Quellen – gehandelt wurde, ist der Bereich der Netz-, Speicher- und Integrationstechnologien im Vergleich dazu zu wenig ausgebaut und entwickelt worden.

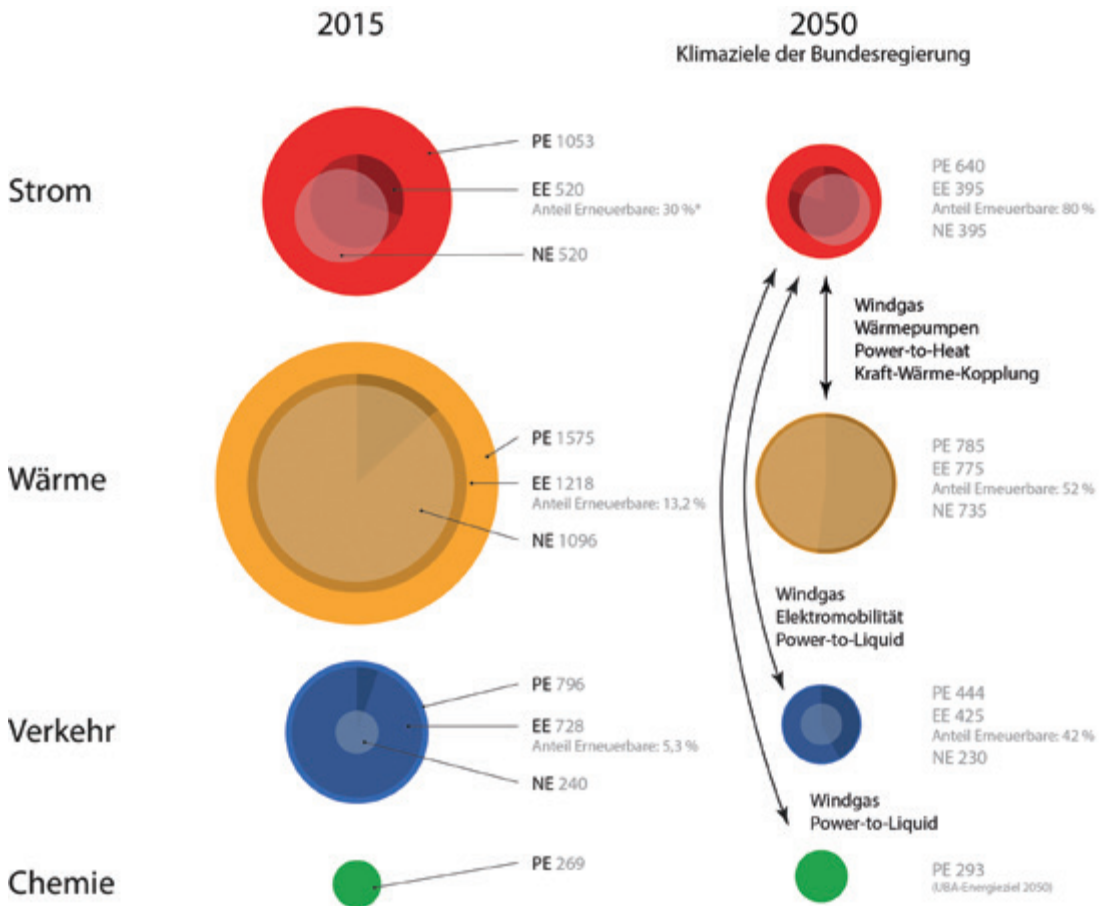
Für die Energiesektoren Strom, Wärme und Verkehr wurden hierzu bereits umfassende Antworten gefunden. Die technischen Lösungen wie beispielsweise Power-to-Gas als Langzeitspeicher sind bekannt und verfügbar [1, 2]. Für den Stromsektor liegen zahlreiche Studien vor, welche die technische Machbarkeit einer vollständigen Transformation des Stromsektors belegen [3, 4]. Aus Studien zur Dekarbonisierung des Wärme- und Verkehrssektors wurde die Notwendigkeit einer stärkeren Sektorkopplung und -vernet-

zung abgeleitet [5, 6]. Damit verbleiben lediglich die energiepolitischen Fragen der Umsetzung des Stromnetzausbaus, der Effizienzsteigerung und der Einführung verschiedener Speicher- und Wandlungsverfahren, um die Technologien wirtschaftlich zu machen.

2.1.1.3 Dekarbonisierung des Rohstoffsektors

Weitgehend ungeklärt ist die „Dekarbonisierung“ des nicht energetischen Verbrauchs fossiler Rohstoffe, was vorwiegend die chemische Industrie betrifft. Da zum Erreichen der Klimaschutzziele auch weitgehend unerforschte Technologien zum Entzug von CO₂ aus der Atmosphäre diskutiert werden (Stichwort „negative Emissionen“), ist es angebracht, die „Dekarbonisierung“

Abb. 46:
Primär-, End- und Nutzenergiebilanz Deutschlands für 2015 und 2050 inklusive aller notwendigen Pfade der Sektorkopplung [7]



Die Kreisflächen verhalten sich proportional zur Energiemenge

PE: Primärenergie in TWh nach Wirkungsgradmethode mit Wind, Solar und Wasserkraft = 100 %, aber verzerrter prozentualer Darstellung

EE: Endenergie in TWh, welche die exergetische Wertigkeit der unterschiedlichen Energieformen (Strom, Brennstoff, Kraftstoff) nicht unterscheidet

NE: Nutzenergie in TWh als Zielenergie zur Erfüllung der Energiedienstleistung Strom, Wärme und Fortbewegung (mechanische Energie)

* vorläufige Angaben

Darstellung auf Basis der BMWi-Energiedaten (2016), Statista (2016), Energieinsparverordnung (EnEV 2014), UBA-Energieziel 2050 (2014)

© FENES, OTH Regensburg, 2016



der verbleibenden fossilen Rohstoffnutzung genauer zu betrachten. Dies bedeutet nicht die vollständige Abkehr von CO₂, sondern dessen intelligente Nutzung als Rohstoff („Carbon Capture and Use – CCU“).

Entscheidend für diese Phase der Dekarbonisierung und die Energie- und Rohstoffwende sind daher die Speicher- und Wandlungstechnologien Power-to-X.

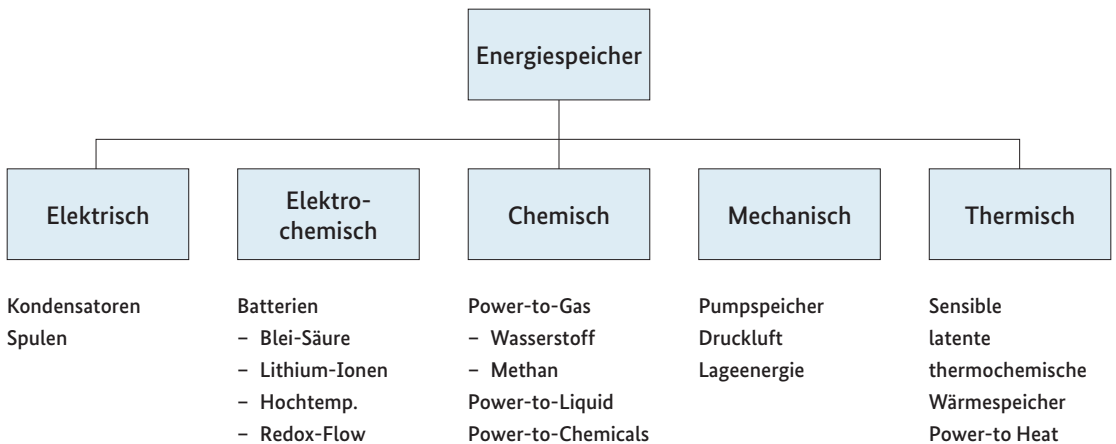
2.1.2 Speichertechnologien und Speicherpfade

2.1.2.1 Definition von Energiespeichern

Energiespeicher können auf verschiedene Art und Weise klassifiziert werden: nach physikalischen, energetischen, zeitlichen, räumlichen oder ökonomischen Kriterien. Eine der gebräuchlichsten Klassifizierungen unterteilt Speicher nach physikalischen Kriterien in elektrische, elektrochemische, chemische, mechanische und thermische Energiespeicher. Abbildung 47 zeigt jeweils die wichtigsten Vertreter der verschiedenen Speicherklassen.

Eine weitere Unterteilung kann nach sektoralen (sektorspezifischen) und sektorkoppelnden (sektorenübergreifenden) Energiespeichern stattfinden. Diese Klassifizierung nimmt in der aktuellen Diskussion um die Energiewende eine zunehmende Bedeutung ein. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, ist die Sektorkopplung wichtig, da erneuerbarer Strom zur Primärenergie aller Sektoren und damit ein essentieller Bestandteil der Dekarbonisierung wird. Abbildung 48 zeigt diesen Sachverhalt schematisch. Über Power-to-X-Technologien wird erneuerbarer Strom über die Nutzung im Stromsektor im heutigen Sinne hinausgehend in Energieträger und Rohstoffe gewandelt.

Abb. 47:
Energetische Klassifizierung
von Energiespeichern [7]



Die Elektrifizierung des Verkehrssektors und die Kopplung des Strom- und Wärmesektors mittels Power-to-Heat sind weitere Stromnutzungspfade zur Dekarbonisierung des Energiesystems.

Sektorale Energiespeicher dagegen sind die klassischen Vertreter konventioneller Energiespeicher, wie Pumpspeicher (Stromspeicher), Pufferspeicher (Wärmespeicher) oder auch der Kraftstofftank eines Fahrzeugs oder einer Tankstelle im Verkehrssektor.

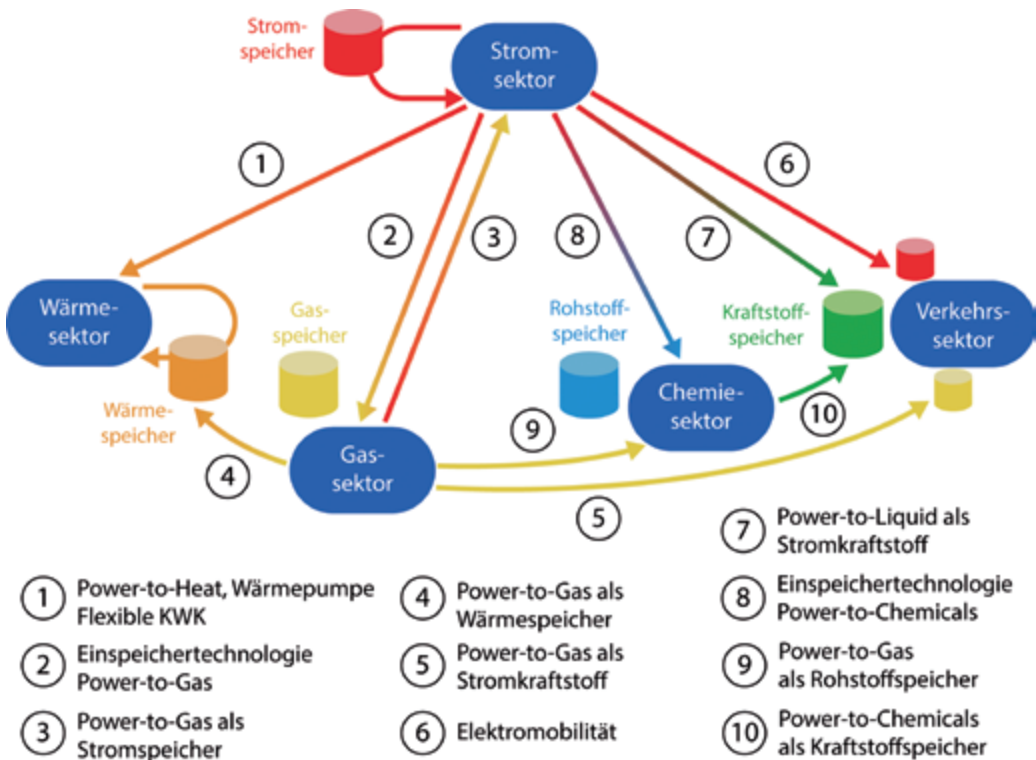
2.1.2.2 Definition von Power-to-Gas und Power-to-X

Die Technologie Power-to-Gas bzw. Power-to-X (PtX) bildet die Brücke zwischen den Energiesektoren. Die Definition von PtX nach [7] lautet:

„Power-to-X beschreibt die Wandlung von Strom als Primärenergie und Rohstoff in einen Energieträger wie Wärme, Kälte, Produkt, Kraft- oder Rohstoff. Es ist ein Sammelbegriff für Power-to-Gas, Power-to-Liquid, Power-to-Fuel, Power-to-Chemicals, Power-to-Product und auch Power-to-Heat“.

Die sich dadurch ergebenden Technologiepfade sind in Abbildung 48 dargestellt.

Abb. 48: Definition von sektoralen und sektorkoppelnden Energiespeichern (Sektorkopplung) [7]

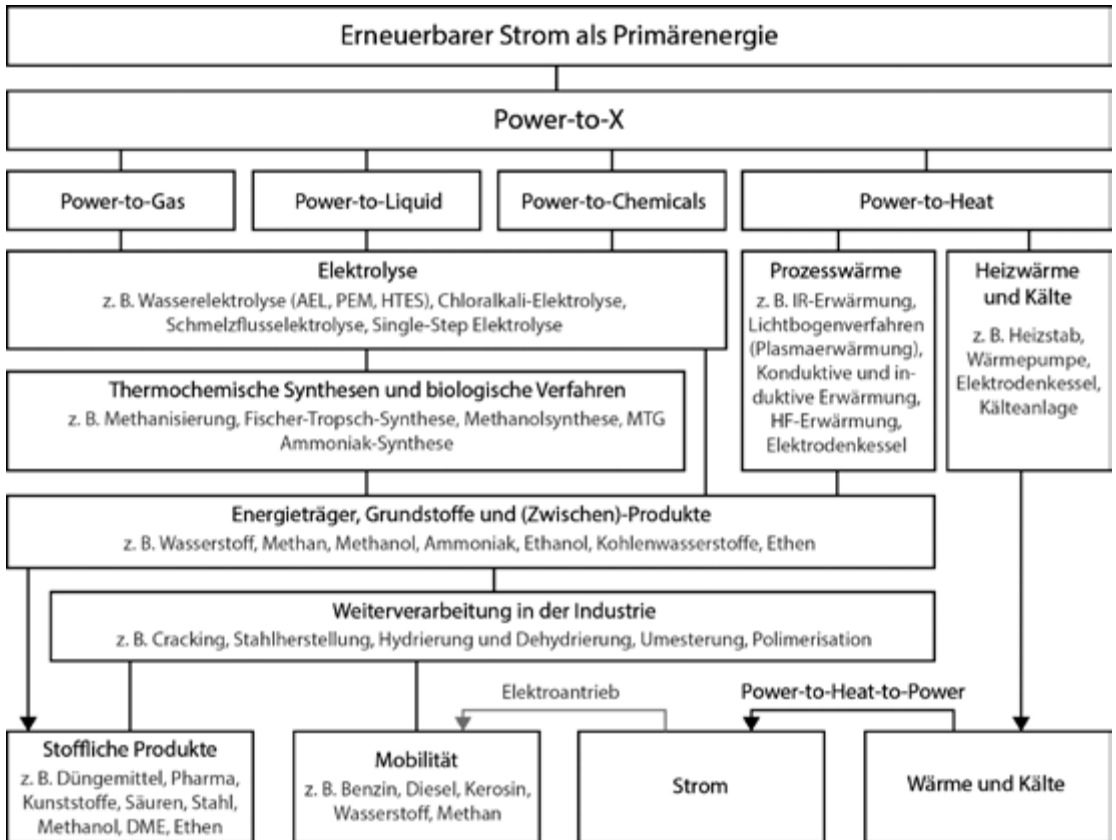


2.1.2.3 Vergleich von Energiespeichertechnologien

Um einschätzen zu können, welche Technologie für welchen Einsatzzweck geeignet ist, ist neben der Klassifizierung auch der technische und wirtschaftliche Vergleich von Speichertechnologien ausschlaggebend.

Zunächst werden die Energiespeicher nach deren Investitionskosten pro installierter Kapazität (€/kWh) und pro installierter Leistung (€/kW) verglichen. Dieser Vergleich erlaubt eine Einordnung der Technologien in Kurz-, Mittel- und Langzeitspeicher. Ist der Leistungspreis vergleichsweise niedrig und der Kapazitätspreis hoch, ist die Speichertechnologie aus wirtschaftlicher Sicht für den kurz- und mittelfristigen Speichereinsatz geeignet. Stellt sich das umgekehrte Bild ein – Leistung teuer, Kapazität günstig –, kommt die Technologie für eine Speicherung über Wochen oder Monate in Frage. Als Beispiel für diesen Zusammenhang sind Stromspeicher für die wichtigsten Technologien in Abbildung 49 dargestellt. Hier ist eine klare Trennung zwischen den Einsatzzeiträumen zu erkennen. Batteriespeicher werden meist als Kurzzeitspeicher verwendet, Druckluftspeicher und Pumpspeicher

Abb. 49:
PtX-Technologiepfade
im Überblick.
(Quelle: eigene Darstellung)



dienen eher dem Ausgleich von Tages- oder Wochenschwankungen und Power-to-Gas als Stromspeicher ist aus rein wirtschaftlicher Sicht vor allem für die Langzeitspeicherung interessant.

Wärmespeicher sind unter dem Einsatz von Power-to-Heat sowohl im Leistungspreis als auch im Preis für Kapazität sehr kostengünstig (Abbildung 50) und somit für den Kurzzeitspeicherbereich und den Langzeitspeicherbereich geeignet. Dieser Vergleich ist jedoch nur eingeschränkt zulässig, da Wärme nur unter hohem Energieeinsatz wieder in Strom gewandelt werden kann. Als weitere Eigenschaft bleibt die Selbstentladungsrate unberück-

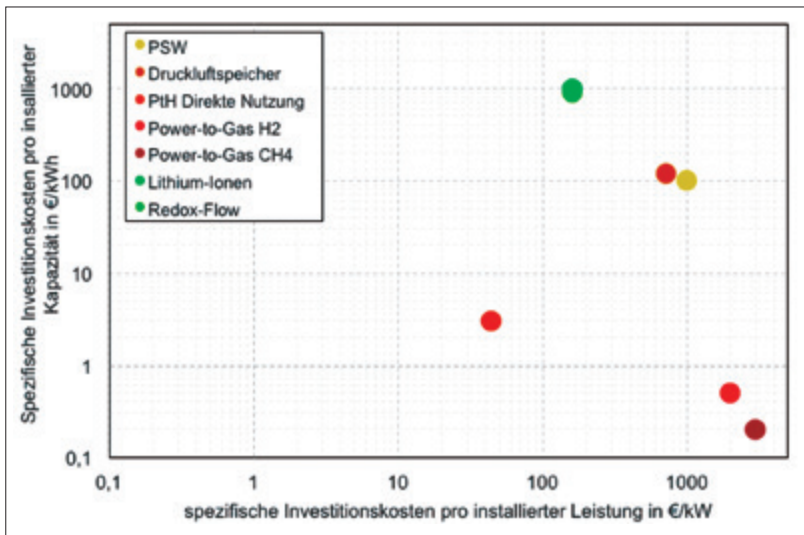


Abb. 50: Speichervergleich von Batterie-, Druckluftspeicher, Pumpspeicher (PSW) und Power-to-Gas in Abhängigkeit der spezifischen Investitionskosten pro installierter Leistung (€/kW) und spezifischen Investitionskosten pro installierter Kapazität (€/kWh) [7]

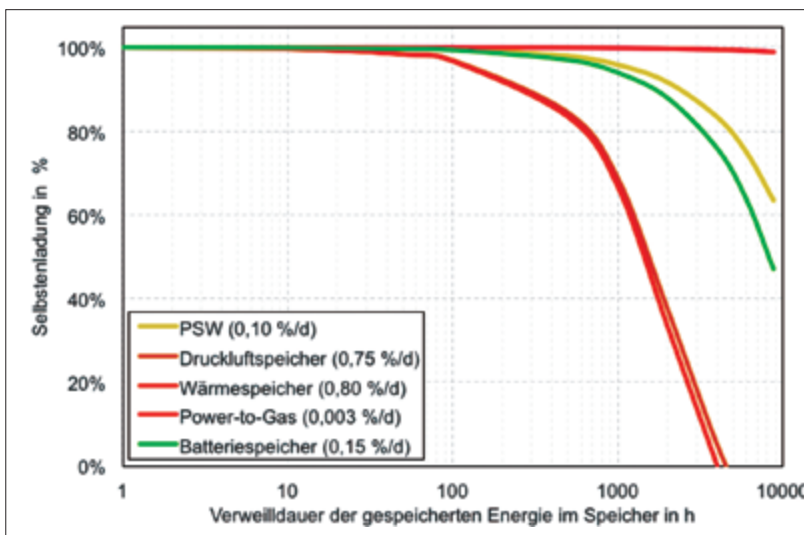


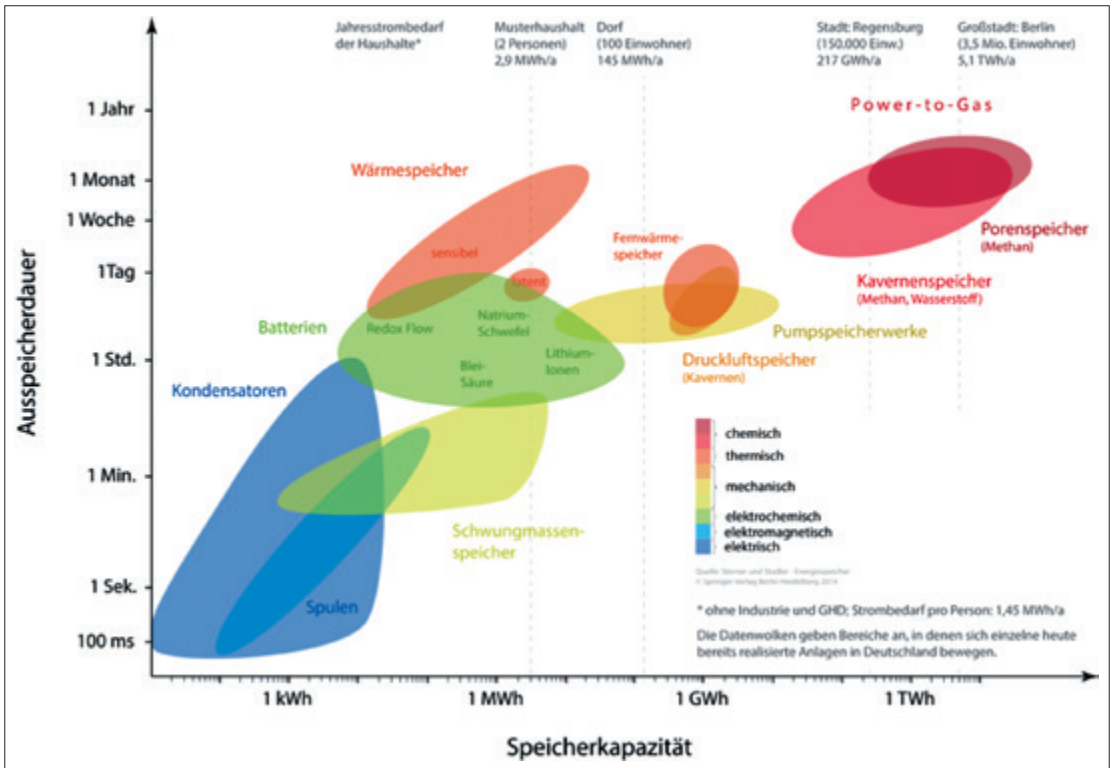
Abb. 51: Selbstentladung ausgewählter Speichertechnologien von gespeicherter Energie in % über den Verlauf eines Jahres [7]

sichtigt, welche den Einsatz von Wärmespeichern zur Langzeitspeicherung zusätzlich einschränkt. Abbildung 51 zeigt den Speicherinhalt in einem Energiespeicher über den Verlauf eines Jahres. Es ist zu erkennen, dass Wärmespeicher durch die hohe Selbstentladungsrate (0,80 %/d) für einen Einsatz als Langzeitspeicher kaum zu betrachten sind. Power-to-Gas dagegen ist auch in dieser Kategorie für den Einsatz als Langzeitspeichertechnologie führend.

Abbildung 52 stellt die Einsatzbereiche von Energiespeichern in Abhängigkeit ihrer Speicherkapazität (Speicherinhalt) und Ausspeicherdauer dar. Zur Orientierung wird der Jahresenergieverbrauch von einzelnen Haushalten bis hin zu einer Großstadt wie Berlin angegeben. Die Größe der Datenwolken ergibt sich aus den heute bereits in Deutschland installierten Anlagen.

Power-to-Gas weist hinsichtlich der Speicherkapazität und Ausspeicherdauer die höchsten Werte auf. Mechanische Speicher und Fernwärmespeicher folgen auf den nächsten Positionen. Batteriespeicher dagegen sind Stunden- bis Tagesspeicher. Sie haben eine Speicherkapazität von wenigen kWh bis einigen hundert MWh und grenzen damit an die Einsatzbereiche der Pumpspeicherwerke. Energietechnisch relevant, aber mit geringerer Ausspeicherdauer und Speicherkapazität, sind Schwungmassenspeicher, Kondensatoren

Abb. 52: Ausspeicherdauer und Speicherkapazität (Speicherinhalt) verschiedener Energiespeichermöglichkeiten im Vergleich [7]



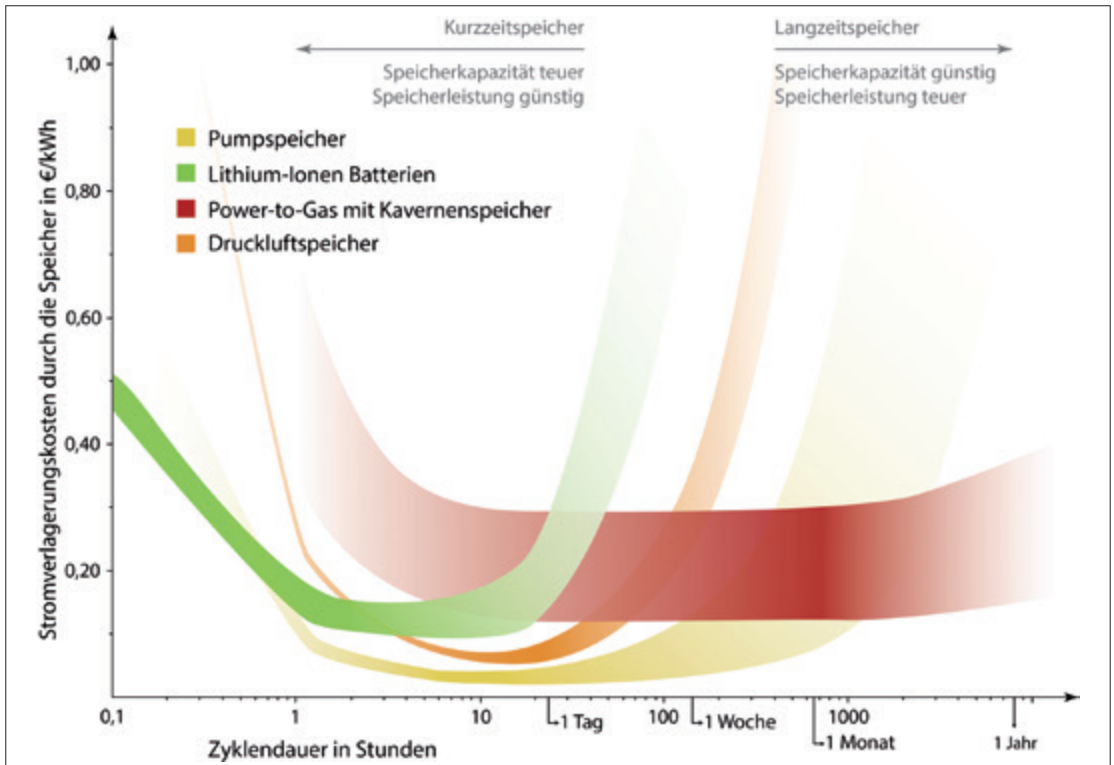
und Spulen, welche für schnelle Lastwechsel und hohe Zyklenlebensdauern in Anwendungen wie Blindleistungskompensation essentiell sind. Wärmespeicher als Pufferspeicher oder als Salzspeicher werden sowohl in Haushalten als auch in Großanwendungen (Fernwärmenetze, solarthermische Kraftwerke) eingesetzt und verteilen sich daher über einen großen Bereich.

Jede dieser Speicheroptionen hat für verschiedene Anwendungen in der Energiewirtschaft seinen Platz gefunden. Deutschland verfügt aus technischer Sicht über ausreichend Speicherkapazitäten für die Energiewende. Ihre Erschließung erfordert entsprechende Weichenstellungen durch passende politische Rahmenbedingungen (siehe Abschnitt 2.1.5.2).

Die Zahlen und Erkenntnisse aus Abbildung 50, Abbildung 51 und Abbildung 52 können zur Berechnung der Stromverlagerungskosten kombiniert werden. Damit wird der wirtschaftliche Einsatzbereich von Speichern im Stromsektor quantifiziert.

Abbildung 53 zeigt die Stromverlagerungskosten der Stromspeicher Batterie (Li-Ion), Pumpspeicher, Power-to-Gas und Druckluftspeicher. Der gesättigte Bereich ist der derzeitige Einsatzbereich der jeweiligen Speichertechnologie. Der transparente Bereich der Kurven dagegen stellt den Bereich dar, für den

Abb. 53:
Kosten der Stromverlagerung durch verschiedene Speichertechnologien im Vergleich [7]



die jeweilige Speichertechnologie aufgrund ihrer Charakteristika, des Preises oder technischer Restriktionen nur bedingt geeignet ist.

Die Bandbreiten ergeben sich durch Bandbreiten der Wirkungsgrade, Selbstentladungsraten sowie die spezifischen Kosten (€/kW und €/kWh). Da vor allem für Batteriespeicher und für Power-to-Gas technische wie wirtschaftliche Weiterentwicklungen zu erwarten sind, werden die jeweiligen Kurven in den kommenden Jahren immer weiter nach unten verschoben. Bei Power-to-Gas wird als Entladetechnologie ein GuD-Kraftwerk eingesetzt.

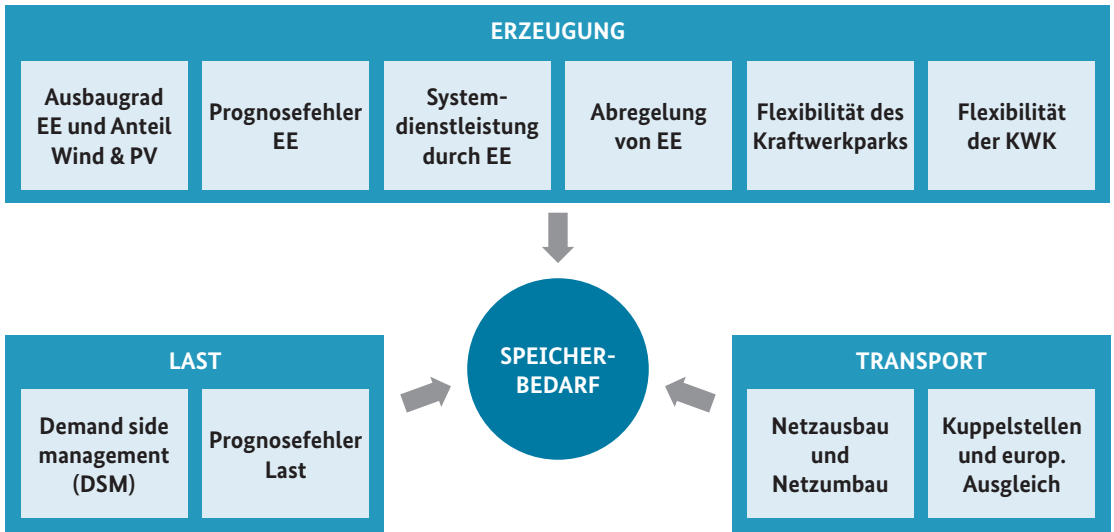
Auf der anderen Seite sind Pumpspeicher aufgrund der jahrzehntelangen Entwicklungs- und Anwendungsbasis bereits kostengünstig und stellen derzeit über einen weiten Bereich hinweg mit die günstigste Stromspeichertechnologie dar. Für alle Szenarien werden Strombezugskosten von 0 ct/kWh angenommen, um systemisch die reinen Stromverlagerungskosten darzustellen.

2.1.3 Speicherbedarf im Energiesystem

Der Speicherbedarf ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Eine auf den Stromsektor beschränkte Sicht auf Energiespeicher führt zum Schluss, dass Power-to-X (insbesondere Power-to-Gas) als Stromspeicher heute noch nicht benötigt wird, da relevante Stromüberschüsse erst ab einem Anteil von 60 bis 80 % erneuerbaren Energien am Strommix entstehen und die Kosten dafür im Vergleich zu anderen Alternativen hoch sind. Zudem wird von Gegnern des Stromnetzausbaus oft angebracht, dass Power-to-Gas über die Wandlung von Strom in Gas und dessen Transport und Wiederverstromung über die bestehende Gasinfrastruktur den Netzausbau obsolet machen würde. Dies ist zwar technisch möglich, aber aus heutiger Sicht nicht wirtschaftlich. Daher wird Power-to-Gas als Stromspeicher den Stromnetzausbau ergänzen, aber nicht ersetzen.

Power-to-Gas im weiteren Sinn als Power-to-X wird jedoch für die Dekarbonisierung anderer Sektoren im Gesamtsystem (Strom-, Wärme-, Verkehr- und Chemiesektor) ein zentraler Baustein der Energiewende. Deshalb sind frühzeitig die Grundsteine für eine positive Entwicklung von PtX zu legen, um die Technologien voll verfügbar zu machen, sobald das Energiesystem darauf angewiesen ist.

Außerdem kann PtX als Flexibilitätsoption neben Kraftwerken, Netzen und Lastmanagement eingesetzt werden, ist aber derzeit dort noch eine teure Alternative. Da andere Flexibilitätsoptionen, allen voran der Stromnetzausbau (siehe Abschnitt 2.1.3.2), aus verschiedenen Gründen wie mangeln-



der Akzeptanz in der Bevölkerung hinter den Erwartungen zurückbleiben, macht dies einen frühzeitigeren Einsatz von PtX wahrscheinlicher (siehe Abschnitt 2.1.3.3). Abbildung 54 illustriert die Einflussgrößen auf den Speicherbedarf und zeigt eindeutig, dass nicht nur ein hoher Anteil an erneuerbaren Energien für einen Speicherbedarf sorgt, sondern dass Speicher auch viele Systemdienstleistungen übernehmen können, welche derzeit noch von anderen Akteuren wie beispielsweise Kraftwerken getragen werden.

2.1.3.1 Speicher als Flexibilitätsoption

Zukünftige Energiesysteme mit hohem Anteil an Wind- und Solarstrom sind auf eine genaue Erzeugungsprognose angewiesen. Sie benötigen flexible technische Einheiten, um Erzeugung und Verbrauch zu synchronisieren. Diese flexiblen technischen Einheiten werden als Flexibilitätsoptionen bezeichnet und können unterteilt werden in

- Erzeugung (flexible Kraftwerke, Abregelung),
- Verbrauch (Lastmanagement),
- Energieverteilung (Netze) und
- Speicherung (Energiespeicher).

Energiespeicher sorgen dabei in erster Linie für den zeitlichen Ausgleich, Energienetze für den räumlichen. Dadurch grenzen sie sich anwendungsbezogen deutlich voneinander ab. Eine Ausnahme bildet PtX, welche neben

Abb. 54: Einflussgrößen auf den Speicherbedarf: nicht nur ein hoher Anteil an erneuerbaren Energien sorgt für einen Speicherbedarf [7]

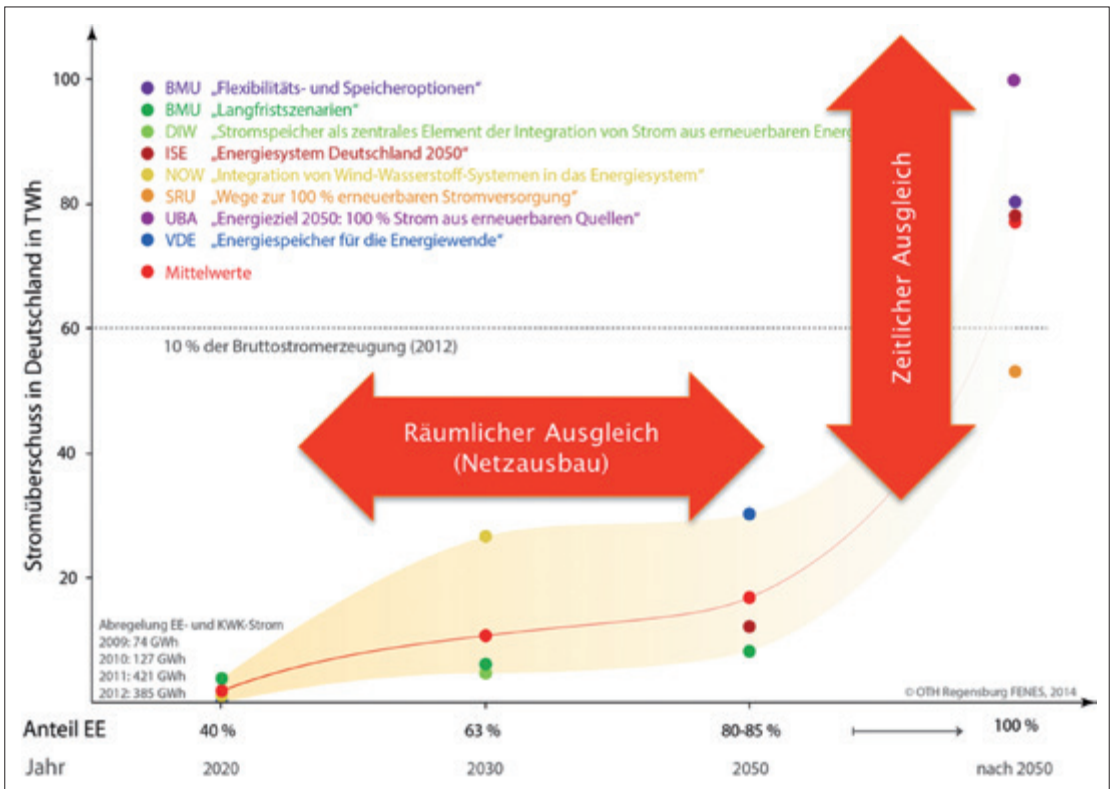
dem zeitlichen Ausgleich auch für einen räumlichen Ausgleich eingesetzt werden kann: Aus Strom werden chemische Energieträger, beispielsweise erneuerbares Gas oder Kraftstoffe, in denen die Energie dann gespeichert ist und welche gleichzeitig zur Übertragung, beispielsweise in der Gas- oder Kraftstoffinfrastruktur, geeignet sind. Power-to-Gas kann über die Rückverstromung des gespeicherten Gases als Stromspeicher fungieren, der sowohl über seine Speicherfunktion den zeitlichen Ausgleich leistet als auch über die Transportfunktion via Gasnetz den räumlichen Ausgleich bewerkstelligt. Diese Variante ist dem Stromnetzausbau aus heutiger Sicht – aus techno-ökonomischer Sicht – unterlegen bzw. nur in punkto gesellschaftlicher Akzeptanz überlegen.

Der Speichereinsatz und damit auch der Bedarf ergeben sich dann nach Abwägung aller Flexibilitätsoptionen hinsichtlich technischer, wirtschaftlicher und/oder gesellschaftlicher Eignung (Akzeptanz) [7].

2.1.3.2 Speicher versus Netzausbau

Speicher und Netze dienen zwei verschiedenen anwendungsbezogenen Zwecken: dem zeitlichen (Speicher) und dem räumlichen Ausgleich (Netze).

Abb. 55: Stromüberschüsse in verschiedenen Szenarien: räumlicher Ausgleich (Netze) und zeitlicher Ausgleich (Speicher). Sonderfunktion PtG/PtX: kann sowohl als Speicher als auch zum räumlichen Ausgleich durch Übertragung des Energieträgers in der Gas- bzw. Kraftstoffinfrastruktur dienen [7]



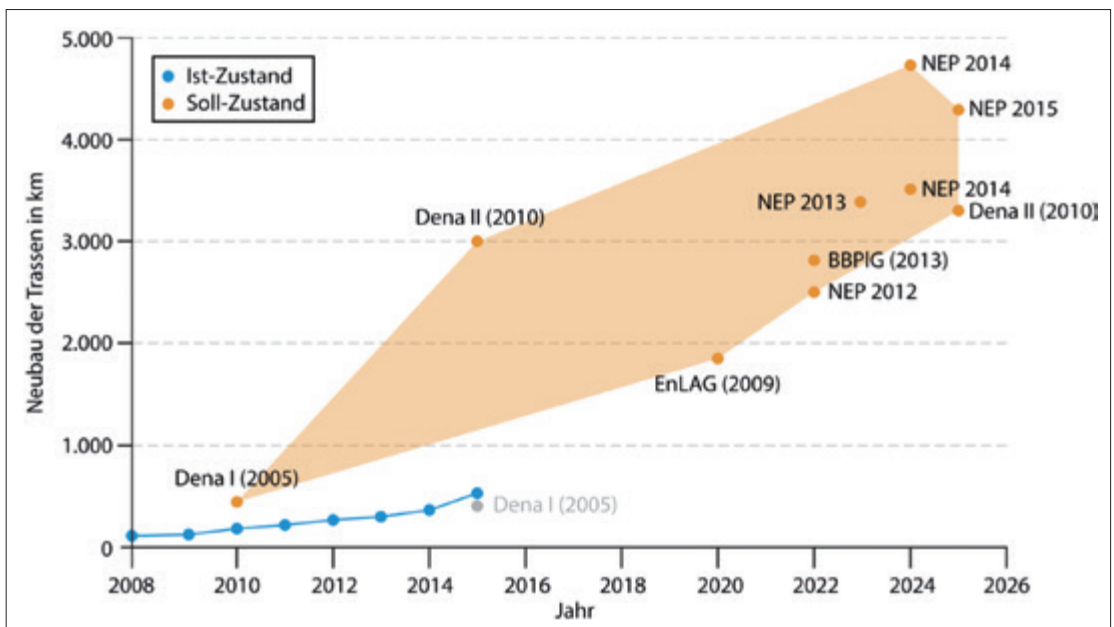
Beide Funktionen und die von ihnen bereitgestellte Flexibilität sind für das Gelingen der Energiewende maßgeblich von Bedeutung und sollten nicht gegeneinander ausgespielt werden [8].

Wie Abbildung 55 zeigt, ist bis zu einem hohen Anteil erneuerbarer Energien mit vergleichsweise geringen Stromüberschüssen zu rechnen. Erst ab einem Anteil erneuerbarer Erzeugung von über 80 % steigen die zu erwartenden Überschüsse stark und deutlich an. Stoßen also die Netze mit der räumlichen Verteilung der Energie – auch im Rahmen des internationalen Stromhandels – an ihre Grenzen, können Energiespeicher Überschüsse auffangen, die sonst verloren gingen, und so einen zeitlichen Ausgleich schaffen.

Der Ausbau der Stromnetze stößt vielerorts auf heftigen Widerstand der Bevölkerung in den betroffenen Gebieten. Es ist daher sinnvoll, Redundanzen zu den techno-ökonomisch favorisierten Optionen zu schaffen, um die Energiewende sicher zu vollziehen.

Verschiedene Studien haben den notwendigen Netzausbau simuliert und prognostiziert: Abbildung 56 stellt als Auszug ihrer Ergebnisse die Soll- und Ist-Entwicklung des Netzneubaus im Jahr 2016 dar. Die blaue Kurve zeigt den tatsächlichen Zubau in Trassenkilometern pro Jahr. Orange gekennzeichnet ist die Bandbreite des Bedarfs an Netzneubau, den Studien und Folgestudien prognostizieren [9–16]. Zwar liegt der derzeitige Ausbau über der Prognose aus der dena-Netzstudie I von 2005, wobei anzumerken ist, dass

Abb. 56:
Gegenüberstellung des geplanten bzw. simulierten Netzausbaus und der bis dato umgesetzten Trassenkilometer (Quelle: eigene Darstellung auf Basis von [9–16])



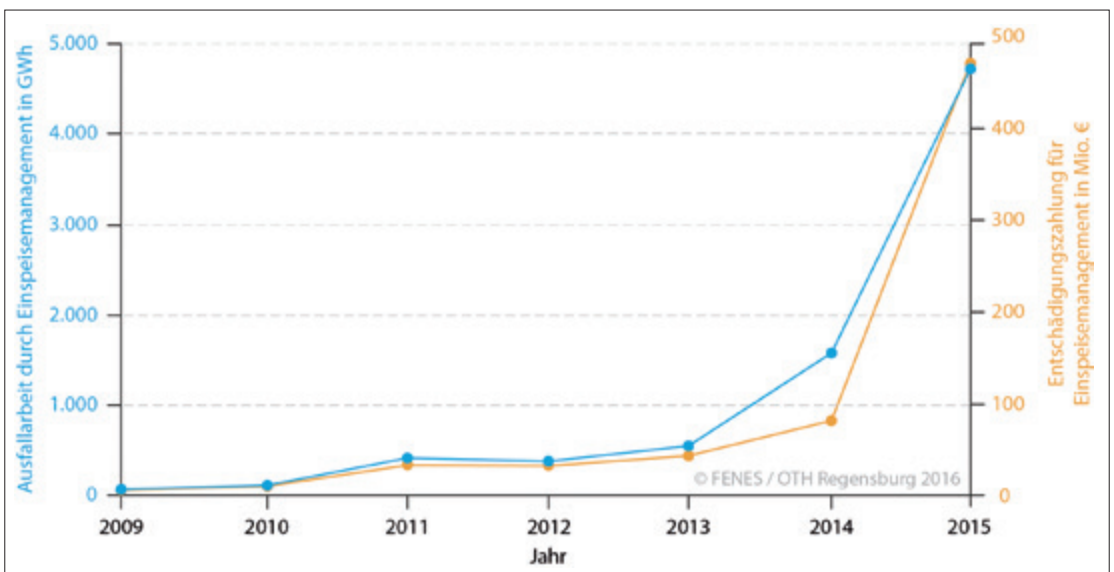
zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der Netzstudie der Ausbau erneuerbarer Energien in dem Ausmaß der letzten 10 Jahre noch nicht begonnen hatte. Bereits die Folgestudie dena II aus dem Jahr 2010 adressierte einen weit aus höheren Bedarf an neuen Netzen. Der derzeit erreichte Zubau von 531 km neuer Leitungen seit dem Jahr 2008 liegt weit hinter dem ausgewiesenen Bedarf von bis zu 3.000 km zurück.

Die Erwartung, dass der Zubau auch aufgrund der geringen gesellschaftlichen Akzeptanz aller Wahrscheinlichkeit nach weiterhin stagnieren wird (derzeit gibt es über 150 aktive Bürgerinitiativen gegen Stromtrassen in Deutschland), ist ein weiterer Faktor, der das Erreichen der Klimaziele Deutschlands gefährdet. Den Ausbau erneuerbarer Energien bei verzögertem Netzausbau zu bremsen, wie es das EEG 2017 vorsieht [17, 18], ist jedoch kein zielführender Ansatz: Vielmehr gilt es, zum Netzausbau alternative und besser akzeptierte Flexibilitätsoptionen wie PtX auf den Weg zu bringen, um den Ausbau der erneuerbaren Energien im erforderlichen Maß fortzusetzen. Nur so wird auch ausreichend erneuerbare Energie zur Dekarbonisierung anderer Sektoren vorhanden sein. Entscheidend ist letztlich, dass die nationalen und globalen Klimaschutzziele eingehalten und daraus resultierend drastische, kostenintensive Umweltveränderungen eingedämmt werden können.

Abb. 57:
Ausfallarbeit aufgrund von
Einspeisemanagementmaß-
nahmen (Abregelung regenerativer
Erzeugung) in GWh/a und daraus
resultierende Entschädigungs-
zahlungen für Anlagenbetreiber
in Mio. €/a
(Quelle: eigene Darstellung
auf Basis von [19–29])

2.1.3.3 Sektorkopplung als Redundanz zum Stromnetzausbau

Der verzögerte Netzausbau (siehe Abschnitt 2.1.3.2) behindert nicht nur den erneuerbaren Ausbau, gleichzeitig erhöht er insbesondere durch steigen-

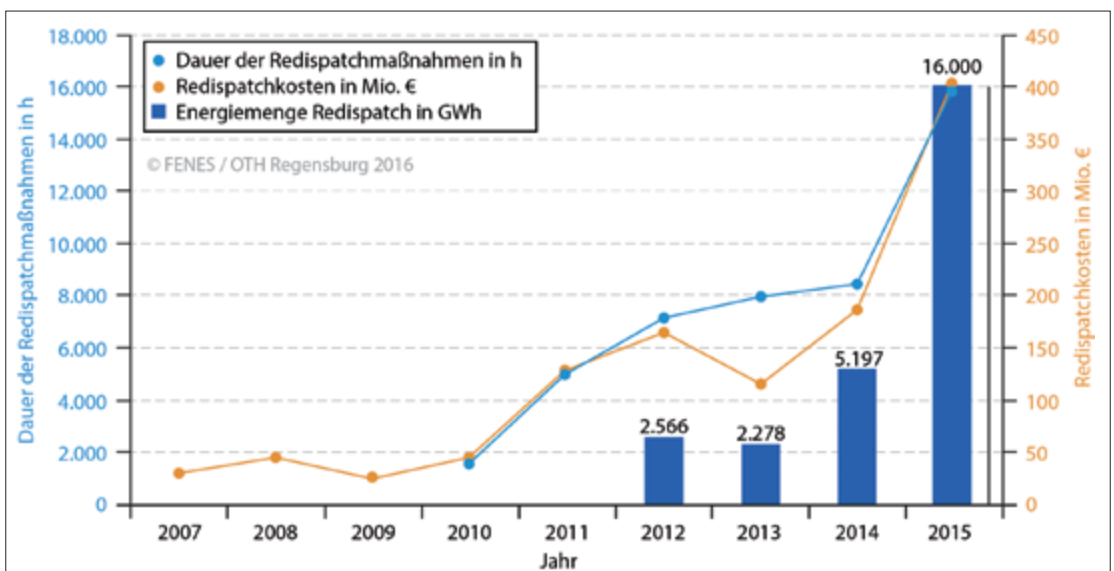


de Netznutzungsentgelte die Energiesystemkosten. Fehlende Netze tragen deutlich zur Erhöhung der Ausfallarbeit erneuerbarer Energien aufgrund von Einspeisemanagement(EinsMan)-Maßnahmen bei. Diese Abregelung erneuerbarer Erzeugung wird dem Anlagenbetreiber entlohnt, als wäre dieser Strom eingespeist und genutzt worden. Lagen die Verluste dadurch im Jahr 2010 noch bei 127 GWh, hat sich die Energiemenge im Jahr 2015 mehr als verdreifacht. Die Entschädigungszahlungen haben sich im gleichen Zeitraum sogar um den Faktor 47 erhöht. Abbildung 57 stellt diese Entwicklung dar.

Weitere Kosten, welche über die Netzentgelte an den Verbraucher umgelegt werden, sind Redispatchkosten. Unter Redispatch wird die Abregelung an einem und das gleichzeitige Hochfahren von Kraftwerken an einem anderen Ende eines überlasteten Netzgebietes verstanden. So werden Netzengpässe behoben. Dabei entstehen auf der einen Seite Kosten durch die Entschädigung an den Kraftwerksbetreiber, dessen Anlage heruntergefahren wird. Auf der anderen Seite wird der zusätzlich vergütet, dessen Erzeugungsanlage hochgefahren wird.

Abbildung 58 stellt die Entwicklung des Einsatzes von Redispatchmaßnahmen kategorisiert nach Dauer, Kosten und Energiemenge auf Basis der verfügbaren Daten dar. Analog zu den Kosten des Einspeisemanagements stiegen die Redispatchkosten in den Jahren 2014 und 2015 stark an. Die Einsatzdauer der Redispatchmaßnahmen sowie die dabei umgesetzten Energiemengen folgen dem gleichen Trend.

Abb. 58:
Entwicklung der Redispatchmaßnahmen in Deutschland: für Kraftwerksredispatch anfallende Kosten, umgesetzte Energiemengen und jährlich kumulierte Dauer der Einsätze
(Quelle: eigene Darstellung auf Basis von [19–29])



Die Entwicklung der Gesamtkosten aus Redispatch und Einspeisemanagement (siehe Abbildung 59) verdeutlicht die Dringlichkeit der Aufgabe, Redundanzen zum Stromnetzausbau zu schaffen und weitere Flexibilitätsoptionen verstärkt zu nutzen, um die stark steigenden Kosten einzudämmen.

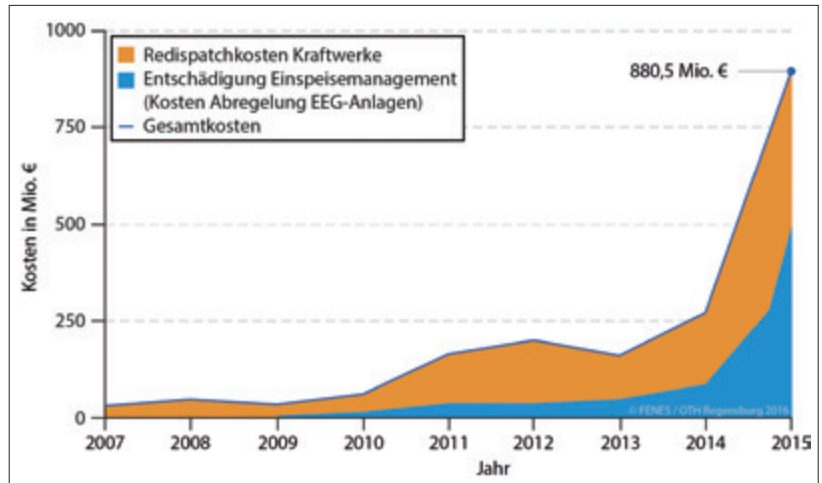


Abb. 59:
Entwicklung der Gesamtkosten
aus Redispatch und Einspeise-
management
(Quelle: eigene Darstellung
auf Basis von [19–29])

2.1.4 Potenziale für Power-to-X in der Sektorkopplung

Power-to-X weist über die verschiedenen Nutzungspfade vielseitige Potenziale für eine erneuerbare Vollversorgung auf, insbesondere durch die Sektorkopplung. Sie werden für die Sektoren Strom, Verkehr und chemische Industrie in einer von FENES geleiteten Studie für Agora Energiewende („Stromspeicher in der Energiewende“ [30] auf Basis der UBA-Studie „Treibhausgasneutrales Deutschland im Jahr 2050“ [31]) nach einer progressiven und einer konservativen Entwicklung abgeschätzt. Die Studie „Bedeutung und Notwendigkeit von Windgas für die Energiewende in Deutschland“ im Auftrag von Greenpeace Energy [8] schätzt die Potenziale für Power-to-Gas vordergründig für den Stromsektor ab.

Prinzipiell steht PtX mit der energetischen und stofflichen Nutzung von Biomasse in Konkurrenz. Da das nachhaltige Potenzial an Anbaubiomasse aufgrund der Flächenkonkurrenz zu Nahrungs- und Futtermitteln limitiert ist, wird sie häufig in Szenarien rein stofflich verwendet. Als Baustoff eingesetzt, reduziert Anbaubiomasse den Bedarf an Zement und Eisen. Einzig die Abfallbiomasse wird zur Energierzeugung eingesetzt [32, 33].

2.1.4.1 Potenziale im Stromsektor

Der Bedarf und Einsatz von PtX – speziell Power-to-Gas – als Stromspeicher ist abhängig von den Überschüssen aus erneuerbaren Energien (siehe Abschnitt 3). Um einen maximalen Bedarf von Power-to-Gas bei einer erneuerbaren Vollversorgung abschätzen zu können, wird in [8] ein Szenario gerechnet, bei dem keine weiteren Flexibilitätsoptionen außer PtG installiert werden. Im Jahr 2050 fallen 130 TWh/a an erneuerbaren Überschüssen an, die wieder in den Stromsektor zu integrieren sind. Die Anlagen im Stromsektor werden ausschließlich mit diesen Überschüssen betrieben und nicht mit eigens für Power-to-Gas errichteten Anlagen. Daher ist die Auslastung dieser PtXG-Anlagen mit einer Leistung von 134 GW gering. Die Leistung der Gaskraftwerke zur Rückverstromung beträgt 66 GW.

Dieses Szenario kann als Worst Case angesehen werden, falls der Ausbau aller alternativen Flexibilitätsoptionen hinter den Erwartungen zurückbleibt. Auch wenn die Entwicklung von PtG geringer ausfallen wird, zeigen die Ergebnisse, dass mittel- bis langfristig große Leistungen und Kapazitäten durch Flexibilitätsoptionen benötigt werden.

PtG senkt langfristig die Gesamtkosten des Stromsystems und ermöglicht erst eine erneuerbare Vollversorgung, welche ohne die Sektorkopplung über PtG nicht zu erreichen ist [8].

Andere Studien, die PtG mit anderen Flexibilitätsoptionen konkurrieren lassen, weisen ebenfalls den Bedarf von PtG bzw. Langzeitspeicher im Jahr 2050 aus. Kommt der Netzausbau wie prognostiziert und werden vielfältige Flexibilitätsoptionen eingesetzt, sinkt der Bedarf an Langzeitspeichern je nach Annahme auf 8 bis 16 GW. Dieser Bedarf liegt zwar deutlich unter dem Worst-Case-Szenario aus [8], ist jedoch nicht unerheblich und für eine vorausschauende Planung des Energiesystems sehr relevant.

4.2 Potenziale im Wärmesektor

Im Wärmesektor kann der Energiebedarf durch Energieeffizienz (siehe Sanierung und höhere Effizienzstandards) gesenkt werden und vorwiegend durch elektrische Wärmepumpen gedeckt werden. Die Potenziale der Sektorkopplung Strom-Wärme (Power-to-Heat) sind ausführlich in der BMWi-Publikation „Interaktion EE-Strom, Wärme und Verkehr“ [5] und anderen Studien beschrieben und in dieser Analyse nicht integriert, da der Fokus auf den PtX-Prozessen des Strom- und Chemiesektors liegt. Gerade im Bereich der Optimierung von Wärmenetzen, KWK-Anlagen, Industrieprozessen und der Bereitstellung von Wärme und Kälte in Gebäuden liegen große Potenziale für die Sektorkopplung Strom-Wärme.

2.1.4.3 Potenziale im Verkehrssektor

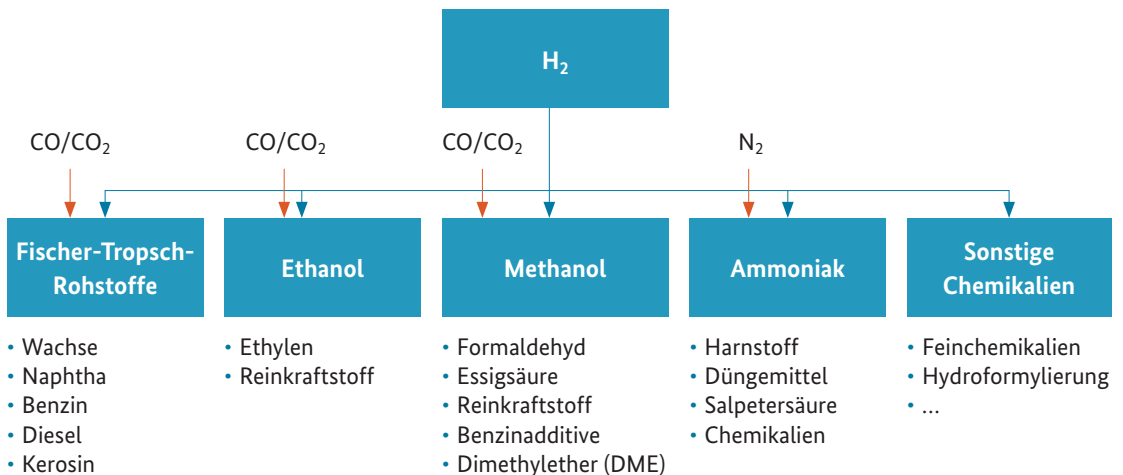
Im Verkehrssektor kann Strom entweder direkt über Elektromobilität eingesetzt werden oder via PtX in Kraftstoffe gewandelt, gespeichert, verteilt und anschließend in Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen eingesetzt werden. Der Nachteil der geringen Energiedichte von Akkumulatoren in Fahrzeugen wird in naher Zukunft für PKW voraussichtlich kein Problem mehr darstellen. Andere Verkehrsträger werden aber weiterhin auf Energieträger mit hoher Energiedichte angewiesen sein. Hierunter fallen Güterverkehr, Schifffahrt und Flugverkehr. Zwar gibt es dort bereits Ansätze mit direktem Stromeinsatz, z.B. Oberleitungs-LKW, deren Einführung aber zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abzusehen ist.

In Abbildung 16 wird ein minimaler und ein maximaler zu erwartender Einsatz von PtX für den Verkehrssektor bis zum Jahr 2050 angegeben. Das maximale Potenzial resultiert aus dem benötigten Energiebedarf im Verkehrssektor abzüglich Elektromobilität, welcher durch PtX gedeckt wird [31]. Dies entspricht einer Leistung von ca. 75 GW im Jahr 2050 bei einer Auslastung von 6.000 Volllaststunden [30]. Werden eine konservative Entwicklung von PtX und ein verstärkter Ausbau der Elektromobilität in Erwägung gezogen, ergibt sich das Minimalszenario mit ca. 22 GW PtX-Leistung im Jahr 2050 im Verkehrssektor.

2.1.4.4 Potenziale im Chemiesektor

Die chemische Industrie hat einen großen Bedarf an fossilen Rohstoffen (vor allem Erdöl und Erdgas), der bei der Transformation zu einem erneuerbaren Energiesystem ebenfalls durch erneuerbare Rohstoffe zu substituieren ist. Dieser Sektor hatte 2013 bilanziell einen geringen Anteil am gesamten Pri-

Abb. 60:
Wasserstoff als Ausgangsstoff
für einen großen Teil industriell
genutzter Rohstoffe,
(Quelle: eigene Darstellung)



märenergieverbrauch (6,8 %, siehe Abbildung 46). Bis 2050 verdoppelt sich dieser prozentuale Anteil aufgrund der Effizienzsteigerung in den anderen drei Sektoren und tritt daher zunehmend in den Fokus. Der nicht energetische Primärenergiebedarf des Chemiesektors wird durch Produktions- und Effizienzsteigerung mit prognostizierten 0,7 % Wachstum pro Jahr auf 293 TWh im Jahre 2050 ansteigen. Wird dieser Bedarf erneuerbar gedeckt, ergibt sich ein maximales Potenzial von gut 58 GW an installierter PtX-Leistung bei einer Auslastung von 6.000 Volllaststunden (siehe Abbildung 61 und [30]). Dies entspricht inklusive Wandlungsverlusten einem Strombedarf von 350 TWh/a, was gut die Hälfte des deutschen Strombedarfs von 2015 darstellt. In einer konservativen Abschätzung wird der Bedarf an Rohstoffen etwa zu 30 % über PtX-Technologien gedeckt.

Die PtX-Anlagen werden einerseits mit steigenden Stromüberschüssen aus erneuerbaren Energien betrieben, ergänzt durch reine für die Rohstoffproduktion eingesetzte PtX-Anlagen mit erneuerbaren Quellen. Dieser zusätzliche Bedarf erneuerbarer Energien für Rohstoffe kann auch durch Importe von PtX-Standorten mit sehr günstigen erneuerbaren Energiequellen erfolgen. Ein Beispiel hierzu ist die Power-to-Methanol-Anlage in Island, welche auf Basis von geothermalestem Strom mit sehr hoher Auslastung unter Nutzung des dabei anfallenden CO₂ konkurrenzfähige Rohstoffe herstellt.

Wasserstoff bzw. Synthesegas kann in der chemischen Industrie als Ausgangsstoff zur Herstellung vieler Grundstoffe eingesetzt werden, die wiederum Grundchemikalien für viele Bereiche sind (siehe Abbildung 60).

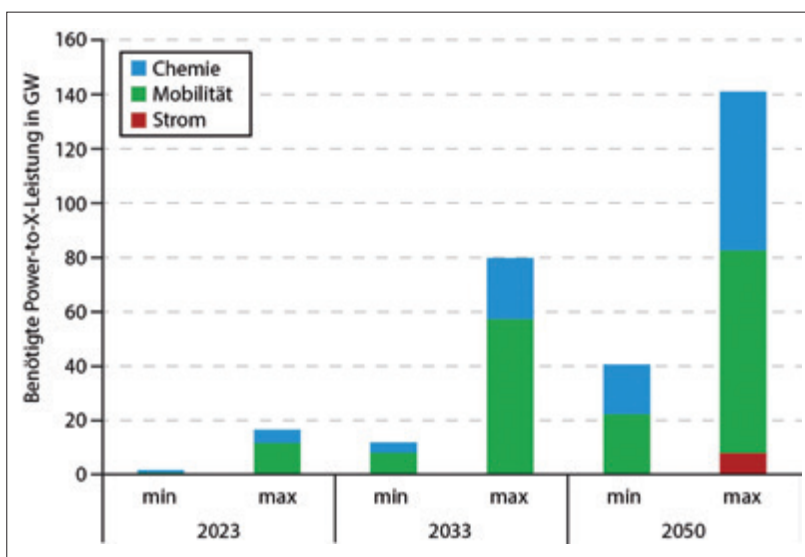


Abb. 61:
Mögliche Entwicklung des Ausbaus der PtX-Leistung in Deutschland (Quelle: eigene Studie [30])

Die Produktion von Ethylen, der mengenmäßig meistproduzierten organischen Grundchemikalie in Deutschland (5 Mio. t im Jahr 2014, [34]), wird beispielsweise zu einem hohen Anteil für die Herstellung von Kunststoffen verwendet. Auch Ammoniak (2,5 Mio. t/a) wird über Stickstoff und Wasserstoff hergestellt und ist Grundchemikalie aller stickstoffhaltigen Verbindungen. Zu einem Großteil wird dieses für die Herstellung von Düngemittel eingesetzt [34] und ist wie Ethylen von der heutigen Gesellschaft kaum mehr wegzudenken.

2.1.4.5 Zusammenfassung für Strom, Verkehr und Chemie

Auch unter konservativen Rahmenbedingungen kann bis 2050 von ca. 40 GW benötigter PtX-Speicherleistung in Deutschland ausgegangen werden. Diese teilt sich in ähnlichen Verhältnissen in Mobilitäts- und Chemiesektor auf (siehe Abbildung 61).

Bei einer progressiven Entwicklung (günstige Kostenentwicklung und frühe Marktreife) werden die PtX-Technologien unter der Annahme des idealen Netzausbaus im Stromsektor erst langfristig zur Langzeitspeicherung eingesetzt. Findet der Netzausbau – wie aus heutiger Sicht zu erwarten ist – stark verzögert statt, herrschen abweichende Rahmenbedingungen und PtX kann sich frühzeitiger etablieren (siehe Abschnitt 3.2).

Aus den Betrachtungen ergeben sich zusammenfassend folgende Punkte:

- Die Dekarbonisierung der chemischen Industrie wird eine Umstellung von fossilen auf erneuerbare Rohstoffe erfordern. Die Wandlung von günstiger und flächeneffizienter Wind- und Solarenergie in chemische Grundstoffe über Power-to-X wird im Zuge der Dekarbonisierung notwendig.
- Das nachhaltige und ökologisch verträgliche Potenzial an Biomasse ist als Roh- und Kraftstoffbasis für die chemische Industrie und den Verkehrssektor nicht ausreichend.
- Bei weiterem Wachstum der chemischen Industrie von 0,7 %/a kann der Strombedarf für Power-to-X auf bis zu 350 TWh bei einer installierten Leistung von ca. 60 GW steigen. Das entspricht etwa der Hälfte des deutschen Stromverbrauchs.
- Bei einer vollständigen Dekarbonisierung des Verkehrssektors bis 2050 entsteht ein zusätzlicher erneuerbarer Strombedarf für Stromkraftstoffe, der je nach Stromquelle in einer zusätzlign Power-to-X-Leistung von 22 bis 75 GW resultiert.
- Die Bereitstellung der zusätzlichen Strommengen für Power-to-X ist eine Herausforderung, für die es Lösungsansätze gibt. Ein Import von PtX-Produkten aus Regionen mit sehr günstigen erneuerbaren Energien erscheint als sehr wahrscheinlich.

- Der Einsatz von PtX wirkt kostensenkend auf das gesamte Energiesystem und ermöglicht langfristig eine erneuerbare Vollversorgung bzw. die aus climatechnischen Gründen notwendige Dekarbonisierung aller Sektoren.

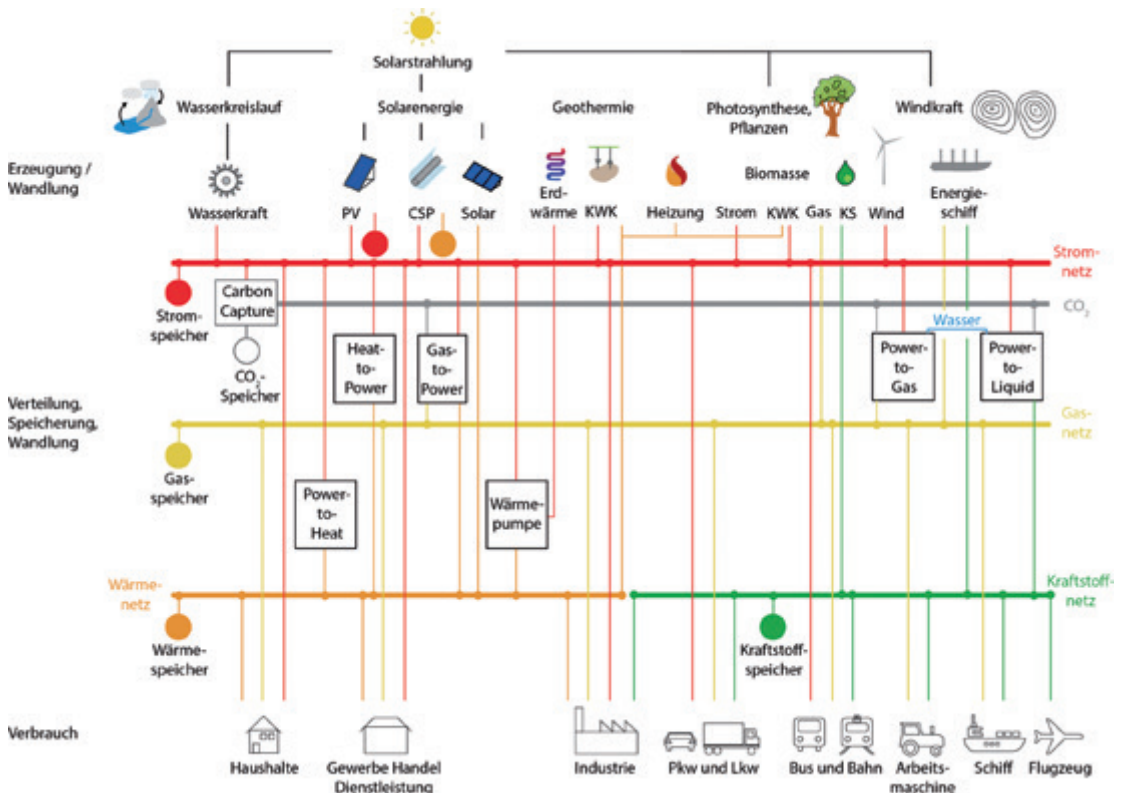
2.1.5 Das zukünftige Energie- und Rohstoffsystem – ein systemischer Ansatz

2.1.5.1 Klimaschonendes Energiesystem mit CCU

Abschließend zeigt dieser Abschnitt, wie ein erneuerbares, klimaschonendes Energiesystem auf Basis von Wind, Sonne und Wasser in Kombination mit PtX aufgebaut werden kann (siehe Abbildung 62, [2]).

Durch das Recycling von CO₂ aus der Luft oder durch Abscheidung aus den Abgasen der Verbrennung von (erneuerbaren) PtX-Produkten kann ein CO₂-neutrales, globales Energiesystem geschaffen werden, welches ausschließlich auf erneuerbaren Energie fußt. Durch die Sektorkopplung mittels PtX und CCU können Energienetze (Strom, Gas, Kraftstoff, Wärme) mit verschiedenen Energiespeichern kombiniert den Energiebedarf mit erneuerbarem Strom decken.

Abb. 62: CO₂-neutrales Energiesystem für Strom, Wärme, Mobilität und Industrie auf Basis von Power-to-X (Power-to-Heat, Power-to-Gas, Power-to-Liquid, Power-to-Chemicals), CCU und erneuerbaren Energien (Quelle: eigene Darstellung in [7])



Neben der direkten Nutzung von Elektrizität in Wärmepumpen und Elektromobilen spielen chemische Energiespeicher und -wandlungsverfahren eine tragende Rolle: Wasser, gewandelt in Wasserstoff und CO₂, wird als Rohstoff genutzt, um Anlagen in allen Sektoren zu betreiben: beispielsweise KWK-Anlagen in der Wärmeversorgung, Gasturbinen in der Stromversorgung, Gas- oder Brennstoffzellenfahrzeuge im Verkehr oder zur Eduktbereitstellung für Kunststoffherstellung in der chemischen Industrie.

In den Sektoren Wärme und Verkehr wird der Großteil der Anwendungen auf erneuerbaren Strom umgestellt. Anwendungen wie Güter, Schiffs- und Flugverkehr, die auf hohe Energiedichten angewiesen sind, können durch PtX mit erneuerbarem Methan, Methanol, Diesel oder Kerosin betrieben werden.

Diese multiple Verbindung von Quellen und Verbrauchern über Netze, Wandler und Speicher wird zukünftig um weitere, noch unbekannt oder nur konzeptionell existierende Technologien ergänzt. Eine mögliche Option zur Energiegewinnung ist die Herstellung von Kraftstoffen und Rohstoffen auf Energieschiffen, welche Windenergie mit Wasserkraft und PtX kombinieren. Dadurch können große ungenutzte erneuerbare Energiepotenziale auf offenem Meer in einfach transportierbare Energieträger gewandelt werden, die auf der bestehenden Infrastruktur und Technologien für Kohlenwasserstoffe nutzbar sind. Über derartige unkonventionelle Methoden können Akzeptanzprobleme von Energiegewinnung und -transport an Land durch geringen Einfluss auf das Landschaftsbild und keine Flächenkonkurrenz zu Nahrungs- und Futtermittel vermieden werden.

2.1.5.2 Notwendige energiepolitische Weichenstellungen

Im Dreiklang von Erzeugung, Verteilung-Wandlung-Speicherung und Verbrauch lag bislang der energiepolitische Fokus auf der Erzeugung. Mit zunehmendem Anteil erneuerbarer Energien werden der mittlere Teil von Netzen und Speichern und damit die Sektorenkopplung und PtX immer wichtiger. Entsprechende Weichenstellungen sind bereits heute notwendig, um das Energiesystem zukunftsfähig zu gestalten. So ist es ratsam, neben dem erforderlichen Ausbau der Stromnetze auch die Sektorkopplung und PtX voranzutreiben.

Das Nutzen der bestehenden Transport- und Speicherinfrastruktur spart Kosten, da lediglich die Technologien zur Einspeicherung bzw. Wandlung von erneuerbarem Strom zu ergänzen sind: Power-to-X in Form von Power-to-Heat, Power-to-Gas etc. Dieser Ansatz ist passend für Gas, Wärme und Kraftstoffe. Die Sektorenkopplung erfordert Energiespeicher und stellt eine passende Redundanz zum Stromnetzausbau dar.

Eine zentrale Aufgabe der Sektorkopplung wird eine gemeinsame und verschränkte Planung aller Energienetze sein: Da Strom-, Gas-, Wärme- und Kraftstoffnetze zukünftig synergetisch sich ergänzen und zusammenspielen, ist vorausschauend ihre gemeinsame Planung das Gebot der Stunde.

Auch eine Reform des Umlagesystems zur Finanzierung der Energiewende ist nötig. Für PtX-Anlagen (vor allem Power-to-Gas) gelten folgende Regelungen, die deren Errichtung und Betrieb unwirtschaftlich machen:

- Netzentgeltbefreiung nur bei Netzeinspeisung
- Stromsteuerbefreiung nur im produzierenden Gewerbe
- EEG-Umlage ist fällig, mit Ausnahme von PtG als Stromspeicher teilweise doppelt (bei Ein- und Ausspeicherung)
- Anrechnung auf EE-Wärme oder EE-Kraftstoff nicht möglich

Zudem ist nach EEG § 27a festgelegt, dass es nur eine Einspeisevergütung für EE-Anlagen in der Ausschreibung gibt, wenn der selbst erzeugte Strom nicht selbst verbraucht, gewandelt oder gespeichert wird (Eigenverbrauch). Damit wird eine intelligente Kombination von Windstrom und Windgas unterbunden: Die Windenergie eines Windparks kann entweder selbst verwendet werden (ohne EEG-Förderung) oder nur als eingespeister Strom (über EEG, welcher aber oft durch das Einspeisemanagement (Abregeln) ungenutzt bleibt).

Um das volle Potenzial von Power-to-X bzw. der Sektorkopplung auszuschöpfen, gilt es daher, folgende Schritte umzusetzen:

- Zusammenführung und Neugestaltung der Energiemärkte bzw. des Umlagesystems
- Abbau von Barrieren zwischen den Sektoren
- Gemeinsame Zielnetzplanung für Strom, Wärme, Gas und Nutzung der Synergien
- Etablierung von CO₂ als Rohstoff
- Langfristige Gestaltung einer einheitlichen und vereinenden Gesetzgebung für Strom, Wärme, Gas
- Anreiz des Imports erneuerbarer Rohstoffe und Kraftstoffe
- Anerkennung von erneuerbaren PtX-Produkten in der Gesetzgebung für erneuerbare Wärme und erneuerbare Kraftstoffe

Power-to-Gas wird als Stromspeicher im Stromsektor erst ab sehr hohen Dekarbonisierungsanteilen erforderlich und wirkt daher als Ergänzung, aber nicht als Ersatz des Stromnetzausbaus.

Über den Einsatz von PtX-Anlagen zur Verringerung der Engpässe im Stromnetz kann jedoch eine Win-win-Situation geschaffen werden: „Stromüberschüsse“ werden genutzt, Netzengpässe behoben, teurer Einsatz von fossilen und damit klimaschädlichen Backup-Kraftwerken wird vermieden und gleichzeitig die zukünftig ohnehin notwendige PtX-Technologie schrittweise etabliert.

Treiber für PtX werden aus heutiger Sicht die Dekarbonisierung von Verkehr und Chemie sein. Entsprechend resultieren aus den klimapolitischen Maßnahmen ein erhöhter Handlungsdruck in diesen Sektoren und damit eine erhöhte Nachfrage an klimafreundlichen Kraft- und Rohstoffen. Der Gesetzgeber hat dies im Verkehrssektor über die Vorgabe von Quoten für Stromkraftstoffe auf Basis erneuerbarer Energien vorgegeben. Auf EU-Ebene sind dies neben den CO₂-Vorgaben für Flottenverbräuche die „Renewable Energy Directive – RED“ und die „Fuel Quality Directive – FQD“, welche in der Bundesimmissionsschutzverordnung in nationales Recht umgesetzt wird.

Da in Deutschland erneuerbarer Strom zum einen höhere Gestehungskosten als in anderen Ländern hat und zum anderen sehr stark durch staatliche Umlagen belastet ist, lohnen sich die Installation und der Betrieb einer PtX-Anlage hierzulande derzeit noch nicht. Mittelfristig ist es wahrscheinlicher, dass die vorgegebenen nationalen Quoten und Klimaziele im Verkehrssektor über den Import von erneuerbaren PtX-Produkten erfüllt werden. Weltweit gibt es Standorte, an denen erneuerbarer Strom aus Wind-, Solar-, Wasserkraft und Geothermie für 2 bis 3 ct/kWh gewonnen werden kann. Entsprechend günstig ist die Herstellung von PtX-Produkten. Die dazugehörige Verfahrenstechnik ist jedoch hochkomplex und damit eine industriepolitische Chance für Deutschland.

Damit diese Exportpotenziale für die PtX-Technologien erschlossen werden können, ist deren Etablierung auf dem Heimatmarkt notwendig. Dies kann über den weiteren Aufbau von nationalen Demonstrationsprojekten in Netzengpassgebieten geschehen. Diese PtX-Anlagen könnten im deutschen Stromsystem bei niedrigen bzw. negativen Strompreisen betrieben werden und zur Behebung von Netzengpässen im Redispatch eingesetzt werden. Dadurch könnten die anfallenden Umlagen über den Netzbetrieb kompensiert werden.

Dies ist ein gangbarer Weg und Lösungsansatz. Er ersetzt jedoch nicht die mittel- bis langfristig notwendige Reform des Umlagesystems zur Finanzierung der Energiewende – sektorenübergreifend.

Literatur und Quellen:

- [1] M. Specht, M. Sterner, B. Stuermer, V. Frick und B. Hahn: Renewable Power Methane – Stromspeicherung durch Kopplung von Strom- und Gasnetz – Wind/PV-to-SNG, Germany 10 2009 018 126.1.
- [2] M. Sterner, “Limiting global warming by transforming energy systems,” Dissertation, Universität Kassel, Kassel, 2009
- [3] Nitsch et al., “Leitstudie 2011: Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global,” DLR; IWES; IfnE, Berlin, 2012
- [4] UBA, *Energieziel 2050: 100 % Strom aus erneuerbaren Quellen: Vorabdruck für die Bundespressekonferenz am 7. Juli 2010: Zentral- und Landesbibliothek Berlin; ZLB. Senatsbibliothek*, 2010.
- [5] Norman Gerhardt, Fabian Sandau, Angela Scholz, Henning Hahn, Patrick Schumacher, Christina Sager, Fabian Bergk, Claudia Kämper, Wolfram Knörr, Jan Kräck, Udo Lambrecht, “Interaktion EE-Strom, Wärme und Verkehr: Analyse der Interaktion zwischen den Sektoren Strom, Wärme/Kälte und Verkehr in Deutschland in Hinblick auf steigende Anteile fluktuierender Erneuerbarer Energien im Strombereich unter Berücksichtigung der europäischen Entwicklung,” Ableitung von optimalen strukturellen Entwicklungspfaden für den Verkehrs- und Wärmesektor, Fraunhofer IWES, Kassel, 2015.
- [6] M. Pehnt, M. Sterner, N. Gerhardt und U. Lambrecht, “Fahrplan Energiewende,” IFEU, Fraunhofer IBP, OTH Regensburg, 2012.
- [7] M. Sterner und I. Stadler, *Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration*. Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer Vieweg, 2014.
- [8] M. Thema, M. Sterner, F. Eckert, T. Lenck und P. Götz, “Bedeutung und Notwendigkeit von Windgas für die Energiewende in Deutschland,” Forschungsstelle für Energienetze und Energiespeicher (FENES), OTH Regensburg, Hamburg, Regensburg, 2015.
- [9] 50Hertz Transmission GmbH, Amprion GmbH, TenneT TSO GmbH und TransnetBW GmbH, “Netzentwicklungsplan Strom 2012: 2. überarbeiteter Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber,” 2012. <http://www.netzentwicklungsplan.de/netzentwicklungsplaene/2012>. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [10] 50Hertz Transmission GmbH, Amprion GmbH, TenneT TSO GmbH und TransnetBW GmbH, “Netzentwicklungsplan Strom 2013: 2. Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber,” 2013. [Online] Available: <http://www.netzentwicklungsplan.de/netzentwicklungsplaene/2013>. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [11] 50Hertz Transmission GmbH, Amprion GmbH, TenneT TSO GmbH und TransnetBW GmbH, “Netzentwicklungsplan Strom 2014: 2. Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber,” 2014. <http://www.netzentwicklungsplan.de/netzentwicklungsplaene/2014>. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [12] 50Hertz Transmission GmbH, Amprion GmbH, TenneT TSO GmbH und TransnetBW GmbH, “Netzentwicklungsplan Strom 2025, Version 2015: 2. Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber,” 2015. http://www.netzentwicklungsplan.de/_NEP_file_transfer/NEP_2025_2_Entwurf_Teil1.pdf. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [13] *Gesetz zum Ausbau von Energieleitungen: EnLAG*, 2009.
- [14] *Gesetz über den Bundesbedarfsplan: BBPlG*, 2013.
- [15] DENA, “dena-Netzstudie II,” Berlin, 2011. http://www.dena.de/fileadmin/user_upload/Presse/studien_umfragen/Netzstudie_II/Endbericht_dena-Netzstudie_II.pdf. Aufgerufen am 03.09.2013.
- [16] Deutsche Energie-Agentur, “dena-Netzstudie I: Energiewirtschaftliche Planung für die Netzintegration von Windenergie in Deutschland an Land und Offshore bis zum Jahr 2020,” Berlin, 2005.

- [17] [Der Titel „#1268“ kann nicht dargestellt werden – Die Vorlage „Literaturverzeichnis - Buch (Monographie) - Feld „Autor“ leer“ beinhaltet nur Felder, welche bei diesem Titel leer sind.]
- [18] Niklas Schinerl, „Auf der Bremse: Greenpeace kritisiert EEG-Reform,“ in *greenpeace.de*
- [19] Bundesnetzagentur, „3. Quartalsbericht 2015 zu Netz- und Systemsicherheitsmaßnahmen,“ 08/16.
- [20] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2007,“ Bonn, 2007. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [21] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2008,“ Bonn, 2008. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [22] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2009,“ Bonn, 2009. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [23] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2010,“ Bonn, 2010. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [24] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2011,“ Bonn, 2011. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [25] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2012,“ Bonn, 2012. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [26] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2013,“ Bonn, 2013. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [27] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2014,“ Bonn, 2014. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [28] Bundesnetzagentur, „Monitoringbericht 2015,“ Bonn, 2015. www.bundesnetzagentur.de. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [29] Bundesnetzagentur, „2. Quartalsbericht 2015 zu Netz- und Systemsicherheitsmaßnahmen: Drittes Quartal 2015,“ Bonn, 2016. <http://www.bundesnetzagentur.de>. Aufgerufen am 03.05.2016.
- [30] M. Sterner *et al.*, „Stromspeicher in der Energiewende: Untersuchung zum Bedarf an neuen Stromspeichern in Deutschland für den Erzeugungsausgleich, Systemdienstleistungen und im Verteilnetz,“ Studie, ef.Ruhr; FENES; IAEW; ISEA, Berlin 050/10-S-2014/DE, September 2014.
- [31] Benndorf *et al.*, „Treibhausgasneutrales Deutschland: im Jahr 2050,“ THGND 2050, Dessau-Roßlau, 2014.
- [32] FAO, *The State of Food and Agriculture 2008: Biofuels - Prospects, Risks and Opportunities*. Rome: FAO, 2008.
- [33] J. D. Sachs, „Surging food prices mean global instability: Misguided policies favor biofuels over grain for hungry people,“ (en), *Scientific American Magazine*, vol. May, 2, 2008.
- [34] Verband der chemischen Industrie e.V., *Chemiewirtschaft in Zahlen 2015*. <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/chemiewirtschaft-in-zahlen-print.pdf>. Accessed on: 19.07.16.

2.2 sunfire – Herstellung von Kraftstoffen aus CO₂ und H₂O unter Nutzung regenerativer Energie

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1110

Projektkoordinator: Christian von Olshausen, sunfire GmbH

Projektpartner: Universität Bayreuth, Universität Stuttgart, Forschungszentrum Jülich GmbH, ElfER Europäisches Institut für Energieforschung EDF-KIT EWIV, Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., KERAFOIL Keramische Folien GmbH

2.2.1 Ausgangslage und Stand der Technik

Das Power-to-Liquid Projekt sunfire begann im Mai 2012. Das technische und wirtschaftliche Konzept war bereits 2008 in einer internen Studie untersucht worden. Damit lag die Projektkonzeption deutlich vor der Katastrophe von Fukushima¹ und der daraufhin ausgerufenen Energiewende.

Die wesentliche Innovation des Verfahrens ist die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse. Sie ermöglicht einen elektrischen Wirkungsgrad von > 85%, ist reversibel und kohlenmonoxidkompatibel. Sie ist inzwischen ein Geschäftsschwerpunkt der sunfire GmbH.

Die Motivation des Projektes bestand Anfangs vornehmlich in der Bereitstellung von Flüssigkraftstoffen. Deren Kohlenstoff sollte nicht aus Erdöl, sondern aus CO₂ und der Energieinhalt aus erneuerbaren Quellen stammen. Neben der reinen Bereitstellung war die weltweite Lager- und Transportfähigkeit erneuerbarer Energie in Form flüssiger Brenn- und Kraftstoffe ein Argument für das Projekt sunfire.

Mit der Energiewende erweiterte sich die Motivation auf die chemische Speicherung erneuerbarer Energie.

Inzwischen ist auch die reine Speicherung von erneuerbarer Energie nicht mehr der Haupttreiber des Projektes sunfire. Vielmehr geht es darum, die Energiewende vom Strom- auf den Chemiesektor zu erweitern. Nach und nach sollen diejenigen Moleküle, die die Chemie- und Raffinerieindustrie derzeit aus Erdgas und Erdöl bezieht, durch chemisch gleiche Moleküle ersetzt werden, deren Gewinnung jedoch aus CO₂, Wasser und erneuerbarer Elektroenergie erfolgt.

Innovative Hochtemperatur-Dampfelektrolyse ermöglicht elektrischen Wirkungsgrad von >85 %

¹ 11. März 2011

Abb. 63:
Fossile Wertschöpfungskette
der Chemie- und Raffinerie-
industrie

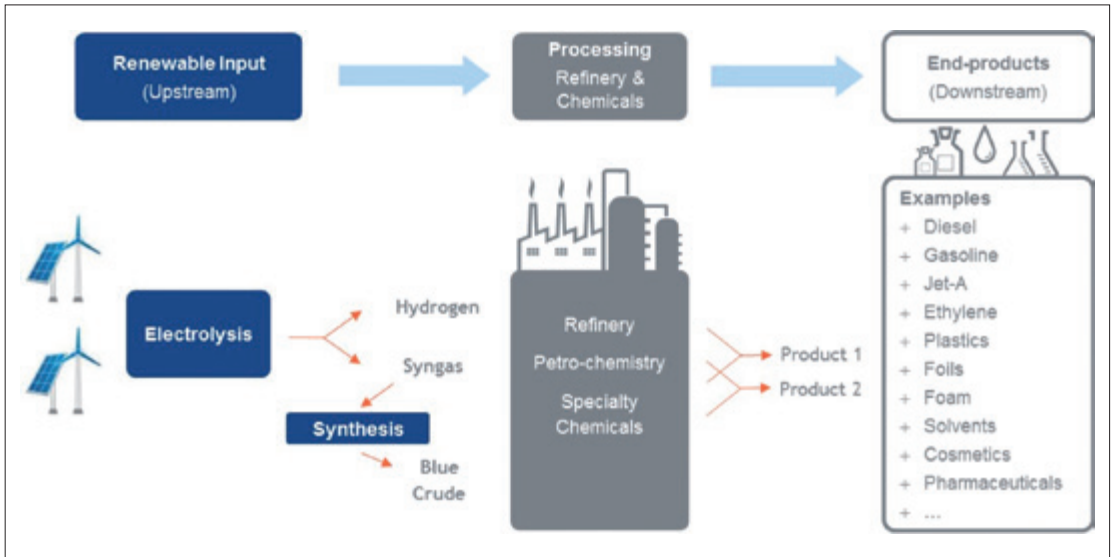
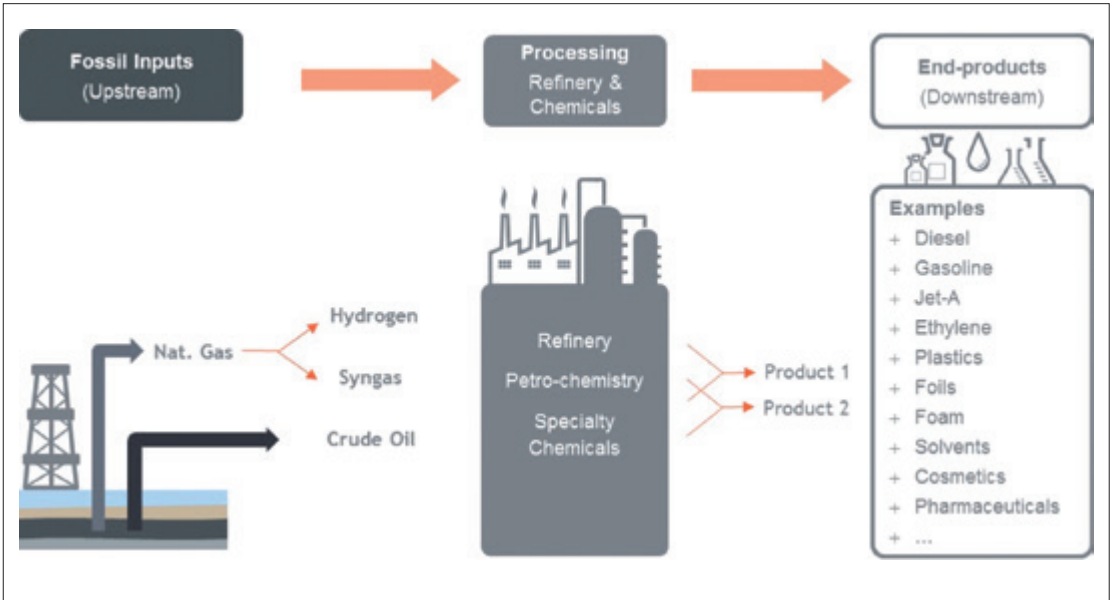


Abb. 64:
Auf CO₂ und H₂O basierende,
erneuerbare Wertschöpfungs-
kette der Chemie- und
Raffinerieindustrie

Auch geht es beim sunfire-Konzept nicht mehr um die Bereitstellung von erneuerbaren Endprodukten wie z.B. Benzin oder Diesel, sondern um die Erhaltung und Nutzung der bestehenden Raffinerie- und Chemieinfrastruktur bei gleichzeitiger Umstellung der Upstream-Feedströme auf erneuerbar gewonnene Moleküle:

- a) Aus fossilem Methan erzeugter Wasserstoff wird durch Wasserstoff aus Elektrolyseuren ersetzt.
- b) Aus fossilem Methan erzeugtes Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) wird durch Synthesegas aus Elektrolyseuren mit ggf. nachgeschalteter RWGS² ersetzt.
- c) Fossiles Erdöl wird durch Fischer-Tropsch-Produkt ersetzt, das aus Synthesegas wie unter 2.) beschrieben erzeugt wird.
- d) Weitere Pfade zu Basischemikalien wie z.B. Methanol, Ameisensäure o.ä. sind analog darstellbar.

Die Speicherung von Energie zur Rückverstromung ist weiterhin relevant, aber von untergeordneter Bedeutung. Der weitere Zubau von erneuerbaren Elektroenergiequellen und die Flexibilisierung von Lasten wird eine immer stärkere Grundlastsicherung leisten, die nur noch in wenigen Momenten aus Speichern bedient werden muss.

Die beiden folgenden Grafiken zeigen die fossile und erneuerbare Wertschöpfungskette der Chemie- und Raffinerieindustrie im Vergleich:

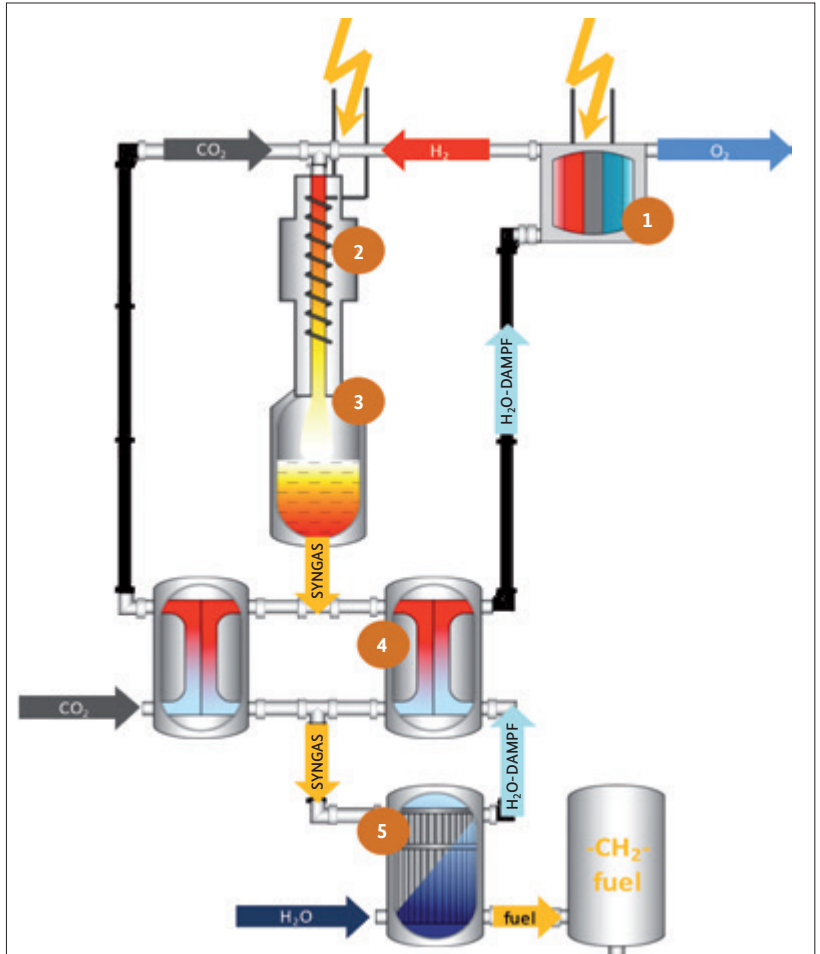
Zu Beginn des Projektes waren die Wasserdampfelektrolyse und die elektrisch beheizte reverse Wassergas-Shift-Reaktion im Labormaßstab verfügbar (Technology Readiness Level 3).

2.2.2 Projektbeschreibung

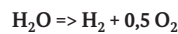
Übergeordnetes Ziel des Projektes waren der Aufbau und Betrieb einer Power-to-Liquid – Anlage nach dem sunfire-Verfahren. Vorgeschaltet waren Arbeitspakete zur Entwicklung der innovativen Komponenten *Hochtemperatur-Dampfelektrolyse (HTE)* und Reverse Wassergas-Shift-Reaktor (RWGS). Parallel dazu wurde eine Ökobilanz der Well-to-Tank Wertschöpfungskette angefertigt.

2 RWGS = Reverse Wassergas-Shift Reaktion zur Reduktion von CO_2 zu CO . Kann durch eine sogenannte Coelektrolyse von CO_2 und H_2O ersetzt werden.

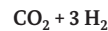
Abb. 64:
Power-to-Liquid-Verfahren



1. In der HTE wird unter Nutzung elektrischer Energie H₂ aus Wasserdampf erzeugt:



2. CO₂ & H₂ werden im Verhältnis 1:3 vermischt und mittels einer elektrischen Heizung auf ca. 1000°C erhitzt:

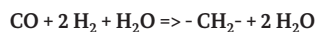


3. Im Konvertierungsreaktor wird das CO₂ mittels der reversen Wassergas-Shift-Reaktion endotherm an einem Ni-Katalysator zu CO reduziert (Synthesegas):



4. In den Rekuperatoren wird das heiße Syngas aus dem Konvertierungsreaktor abgekühlt und im Gegenstrom genutzt, um frisches CO₂ und Wasserdampf aufzuheizen.

5. Das abgekühlte Synthesegas reagiert im Synthesereaktor je nach Synthese bei ca. 200°C - 300°C an einem Katalysator exotherm zu Flüssigkraftstoff:



Die in der Synthese freiwerdende Energie wird genutzt, um frisches Wasser im siedewassergekühlten Synthesereaktor zu verdampfen. Der Dampf wird anschließend überhitzt (s. 4.) und geht in die Elektrolyse.

Das folgende Schema erklärt das sunfire Power-to-Liquid-Verfahren.

Im Folgenden wird auf die wichtigsten Arbeiten während der Projektdurchführung eingegangen:

a) Entwicklung und Test der Hochtemperatur-Dampfelektrolyse (EIFER, Kerafol, sunfire, Fraunhofer ICT)

Getestet wurden Zellen, Stacks und ein druckbetriebenes System. Dabei wurden insbesondere die Elektroden bestehender SOFC-Brennstoffzellen weiterentwickelt, um neben dem bereits nachgewiesenen Brennstoffzellenbetrieb auch Elektrolysebetrieb mit möglichst geringer Degradation zu ermöglichen. Wichtigste Meilensteine waren 200 Stunden Betrieb eines druckbeladenen 10 kW-HTE-Systems und 20.000 Stunden Betrieb einer einzelnen Zelle. Weiterhin wurden Zellen und Stacks im reversiblen Modus (rSOC) und Coelektrolysemodus getestet.³

b) Entwicklung der Synthesegaserzeugung mittels RWGS (Universität Bayreuth, sunfire)

Zunächst wurde die reverse Wassergas-Shift-Reaktion ausführlich im Labor charakterisiert, bevor das erste Reaktordesign (RWGS 1.0) konstruiert und getestet wurde. Auf Basis der Erkenntnisse des RWGS 1.0 – Testlaufs wurden verschiedene Verbesserungsbedarfe identifiziert (s.u.), die zum RWGS 2.0 – Design führten. Die Untersuchungen des RWGS 2.0 werden in einem Folgeprojekt fortgesetzt.

Parallel zur Charakterisierung der RWGS wurden auch verschiedene Fischer-Tropsch-Katalysatoren getestet. Auf Grund des hohen TRLs der Fischer-Tropsch-Synthese waren diese Versuche jedoch vor allem von wissenschaftlicher Bedeutung.

c) Aufbau und Betrieb einer industriellen Demonstrationsanlage

Am Dresdener Standort der sunfire GmbH wurde eine Anlage („Fuel 1“) nach dem in Abbildung 64 dargestellten Verfahren im Industriedesign errichtet. Die Kapazität wurde aus logistischen Gründen auf ein Barrel/Tag (159 Liter) begrenzt. Um dem zu Projektbeginn noch niedrigen TRL der HTE Rechnung zu tragen, wurde die Leistung der HTE auf 10 kW begrenzt, so dass zusätzlicher Wasserstoff aus einem separaten Tank zugespeist wird. Die Anlage wurde im November 2014 durch Bundesministerin Prof. J. Wanka in Betrieb genommen. Im April 2014 wurde der Dienstwagen der Ministerin mit sunfire-Rohdiesel betankt. Seither wurde die Anlage

³ Einige Tests fanden außerhalb, aber zeitgleich zum Projekt statt. Daher werden sie hier ebenfalls erwähnt.

genutzt, um verschiedene Betriebspunkte anzufahren und Erkenntnisse zur Prozessoptimierung zu erlangen.

d) Anfertigung einer Ökobilanz und weitere Begleitmaßnahmen

Neben der technischen Entwicklung und Betriebsdemonstration wurden verschiedene Begleitmaßnahmen durchgeführt. Die Universität Stuttgart fertigte eine Ökobilanz der PtL-Wertschöpfungskette an. Gemeinsam mit der Lufthansa, der Audi AG und der HGM Energy GmbH wurden die Nutzungspfade des Kraftstoffes nachgewiesen. Gemeinsam mit der GETEC wurden Geschäftsmodelle für PtL ermittelt. Innerhalb sunfire wurden verschiedene Skalierungen der Technologie simuliert.

Abb. 65:
Fuel 1 Anlage

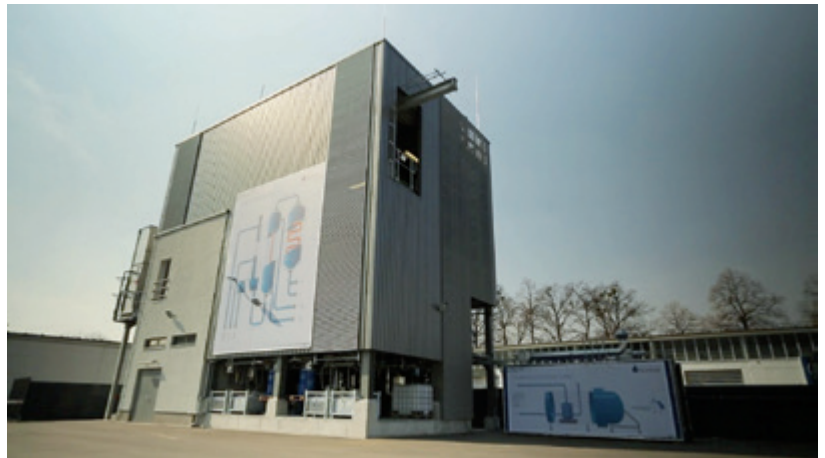


Abb. 66:
Befüllung des Ministerwagens
durch Bundesministerin
Prof. J. Wanka



2.2.3 Ergebnisse

Im Folgenden wird auf die wichtigsten Ergebnisse der o.g. Arbeiten eingegangen:

- a) Die Hochtemperaturelektrolyse wurde von TRL 2 auf TRL 5 weiterentwickelt. Sie hat den Labormaßstab verlassen und befindet sich derzeit sowohl in Entwicklungs- als auch praktischen Testanwendungen auf dem Weg der Industrialisierung.

Neben der eindimensionalen Elektrolyse von Wasserdampf zu Wasserstoff wurde die HTE zu einer reversiblen Brennstoffzellen-/Elektrolyseeinheit weiterentwickelt. Diese Weiterentwicklung geschah vor allem aus wirtschaftlichen Gründen, die im folgenden Verwertungskapitel (s.u.) erläutert werden. Ein erstes Modul im 120 kW-Maßstab wurde 2015 an die amerikanische Firma Boeing ausgeliefert.

Auch die zeitgleiche Validierung der grundsätzlichen Machbarkeit der Coelektrolyse im Labor ist von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung, da sie die Funktion der RWGS integriert. Damit wird die Herstellung von Synthesegas energieeffizienter und kostengünstiger.

- b) Die Herstellung von Synthesegas mittels RWGS wurde von TRL 1 auf TRL 4 entwickelt. Sofern die derzeit laufende Fortentwicklung der RWGS erfolgreich abgeschlossen wird, darf das Ergebnis mit TRL 6 bewertet werden.

Die Evolution von RWGS 1.0 auf RWGS 2.0 konzentriert sich auf

- ein Konzept zur Hochtemperatur-Isolierung unter Druck
- die Einbringung elektrischer Energie zum Heizen unter Druck bei $> 1000^{\circ}\text{C}$
- die Vermeidung von Russ bei der Abkühlung von Synthesegas von $\text{ca. } 1000^{\circ}\text{C}$

Alle drei Themen sind auch für die Fortentwicklung der Hochtemperaturelektrolyse sowie für diverse andere Hochtemperatur-Industrieprozesse von wesentlicher Bedeutung.

- c) Als technische Hauptergebnisse des Fuel 1 Betriebs sind vor allem die Herstellbarkeit hochqualitativen Synthesegases aus CO_2 und Wasserstoff sowie die Leistungsflexibilität des Gesamtprozesses je nach Energieange-

bot zu nennen. Damit kann zusätzlich zur nachhaltigen Herstellung von Kohlenwasserstoffen ein wesentlicher Beitrag zur Stabilität des Elektrizitätsnetzes durch Regelleistung erfolgen.

Die Gesamtprozesseffizienz im Industriemaßstab beträgt ca. 60% für Flüssigkohlenwasserstoffe (Power-to-Liquid) und ca. 70% für Methan (Power-to-Gas).

Mindestens genauso bedeutend wie die technischen Erkenntnisse des Fuel 1 - Betriebs waren Darstellung und Kommunikation der technischen Machbarkeit des Gesamtprozesses. Die Eröffnung der Anlage sowie die Betankung des Ministerwagens zog mindestens 500 Medienbeiträge auf allen Kontinenten nach sich. Dieses Momentum leistet der Diskussion um die Industrialisierung von PtX-Technologie unter Nutzung von CO₂ erheblichen Vorschub.

- d) Die Ökobilanz der Universität Stuttgart ergab je nach Strombezugsquelle eine CO₂-Reduktion von > 85% für sunfire Blue Crude gegenüber fossilem Kraftstoff.

2.2.4 Verwertung

Im Folgenden wird auf die wichtigsten Verwertungspfade eingegangen:

- a) Die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse wird inzwischen als singuläres Produkt industrialisiert. Derzeit werden mehrere Module im dreistelligen kW-Maßstab gebaut. Ziel ist die Ausentwicklung und Validierung der Technologie im industriellen Umfeld im Sinne der in Kapitel 1 beschriebenen Sektorkopplung. Von besonderer Bedeutung ist dabei der reversible Modus: Eindimensionale Wasserstoffherzeuger oder PtX-Anlagen bringen weniger Jahresvolllaststunden auf als reversible Anlagen, die in Zeiten hoher Stromkosten aus Wasserstoff oder Erdgas Strom und Wärme bereitstellen können. Damit sind reversible Anlagen ökonomisch vorteilhaft.

Bei der Verwertung der Elektrolyseentwicklung geht es zunächst um die Herstellung von Wasserstoff. Erste Anwendungen bedienen vor allem kleinere Verbraucher, deren Wasserstoffbedarf durch eine lokale Elektrolyse günstiger bedient werden kann als durch eine kostspielige Wasserstofflogistik. Größere Anlagen, z.B. für Raffinerien sind denkbar, wenn die notwendigen gesetzlichen Rahmenbedingungen geschaffen sind.

In der weiteren Entwicklung wird auch die Coelektrolyse zur direkten Herstellung von Synthesegas in der Elektrolyse zum Einsatz kommen. Erste Anwendungsfälle werden Demonstrationsanlagen, u.a. in Kooperation mit der Chemieindustrie sein. Eine Fortsetzung der Arbeiten ist auch im Rahmen des Kopernikus-Projektes geplant.

- b) Die PtX – Technologie wird in der Gesamtheit angeboten, wobei sich die Firma sunfire auf die Herstellung von Synthesegas konzentriert. Die Synthesetechnologie (Fischer-Tropsch, Methanolsynthese, Sabatier o.a.) wird von Partnern beigesteuert. Es laufen derzeit zahlreiche Gespräche mit potentiellen Kunden und Betreibern. Wesentliche Hürde auf dem Weg zu einer ersten industriellen Demonstration sind die immer noch hohen Kosten sowie die regulatorischen Rahmenbedingungen (s.u.)
- c) Die RWGS 2.0 hat wesentliche Erkenntnisse im Bereich Hochtemperaturisolierung und Hochtemperaturbeheizung unter Druck sowie die energieeffiziente Russvermeidung bei der Abkühlung von Synthesegas hervorgebracht gebracht. Neben der Verwendung in der erneuerbaren Synthesegas-Technologie können diese Kenntnisse auch bei der Herstellung von fossilem Synthesegas aus Erdgas vorteilhaft eingesetzt werden. Sunfire wird diese Kenntnisse auch in anderen Branchen verwerten.
- d) Das in Kapitel 1 beschriebene Konzept zur Sektorkopplung und die technischen Fortschritte des Projektes sunfire werden regelmäßig auf Fachveranstaltungen veröffentlicht. Die Firma sunfire arbeitet mit zahlreichen Partnern aus Industrie und Öffentlichkeit zusammen, um ein nachhaltiges Konzept zur wirtschaftlich tragfähigen Einführung von PtX zu etablieren. Dabei geht es neben der Fortführung der Technologieentwicklung um die unverzichtbaren regulatorischen Rahmenbedingungen. Nur wenn nachhaltig erzeugte Chemikalien und Kraftstoffe im Wettbewerb gegen Fossile fair behandelt werden, haben sie eine Chance, den Entwicklungs- und Demonstrationsmaßstab in Richtung industrieller Massenanzwendung zu verlassen.

2.3 CO₂RRECT – Verwertung von CO₂ als Kohlenstoffbaustein unter Verwendung überwiegend regenerativer Energie

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1006

Projektkoordinator: Dr. Stefanie Eiden, COVESTRO

Projektpartner: RWE, Siemens, COVESTRO, Bayer, Cat Catalytic Center, RWTH Aachen, TU Darmstadt, KIT, LIKAT, invite, TU Dortmund, TU Dresden, Universität Stuttgart, Ruhr Universität Bochum

2.3.1 Einleitung

Im Projekt CO₂RRECT wurde aus erneuerbaren Energien gewonnener Wasserstoff mit CO₂ umgesetzt, um daraus chemische hochwertige Produkte zu gewinnen. Eine Forschungsallianz aus Bayer, RWE, Siemens und zehn akademischen Partnern arbeitete an dieser neuen Idee.

Während sich konventionelle Kraftwerke nach der Nachfrage richten, schwankt die Produktion aus regenerativen Energiequellen wie Wind und Sonne mit der Wetterlage. Da viele Länder – etwa in der Europäischen Union – die Erneuerbaren Energien stark ausbauen wollen, können Stromspeicher eingesetzt werden, um Stromangebot und Nachfrage in Einklang zu bringen.

Für eine wirtschaftliche und ökologisch nachhaltige stoffliche CO₂ Nutzung sind regenerativ verursachte Schwankungen im Energieangebot unvermeidbar und ggf. attraktiv für die chemische Industrie. Bisher ist die chemische Produktion auf ein konstantes Energieangebot ausgerichtet und optimiert. Daher müssen neue Modelle des Zusammenwirkens von Energiewirtschaft und Chemieindustrie entwickelt werden. Einerseits werden energieseitig stoffliche und elektrische Speicher benötigt. Andererseits gibt es in der chemischen Industrie starke Bestrebungen hin zu energieeffizienten Prozessen, die modular und flexibel sind.

Damit das Konzept umgesetzt werden konnte, bedurfte es einer Verzahnung der Teilaspekte aus der Energiewirtschaft und der chemischen Industrie. Wichtig war das Verständnis des Gesamtprozesses von der Energiegewinnung und Energiebereitstellung bis hin zum Produkt. Daher wurde ein prozess- und anlagentechnischer Gesamtprozess zur Nutzung von CO₂ für die chemische Industrie erarbeitet. Das Einsatzpotenzial für die CO₂-Minderung und Nutzung wurde systematisch evaluiert.

Durch den Einsatz regenerativer Energien zur Reaktorbeheizung kann die Gesamtenergiebilanz des Prozesses weiter optimiert werden. Die derzeit bekannten Reaktionstechnologien (Katalysatoren und Reaktoren) waren allerdings für den stationären petrochemischen Betrieb ausgelegt und daher für flexible dezentrale Produktion – bedingt durch die Fluktuation regenerativer Energien – nicht geeignet. Folglich war neben offenen Katalysatorfragestellungen – Aktivität, Standzeit, Deaktivierung, Kosten, etc. – die Entwicklung einer modularen, flexiblen Reaktionstechnologie eine zentrale Fragestellung, die im Projekt beantwortet wurde.

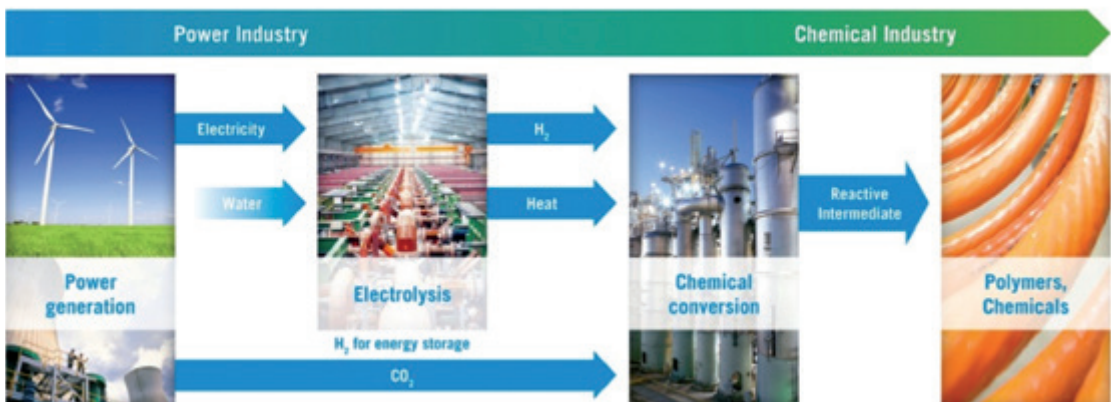
2.3.2 Projektbeschreibung

Im Rahmen von CO₂RRECT sollten für kohlestämmiges CO₂ Umzesungstechnologien unter Einsatz von regenerativem H₂ und/oder regenerativer Energie entwickelt und bis zur technischen Reife gebracht werden. Die Schwerpunkte waren dabei

- umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion, (reverse water gas shift, RWGS) zu CO
- Dry Reforming mittels regenerativer Energie und/oder Methan aus CO₂-Methanisierung zu Synthesegas
- die Hydrierung des kohlestämmigen CO₂ zu Ameisensäure.

Zur schnellen und effizienten Zielerreichung wurden im vorliegenden Projekt Arbeitspakete definiert, die entsprechend eines ausgearbeiteten Projektplans abgearbeitet wurden. Zur Überprüfung des Projektfortschritts dienen Meilensteine und Entscheidungspunkte.

Abb. 67:
Nutzung von CO₂ als Rohstoff für die chemische Industrie über die Umsetzung mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff zu Wertprodukten (© Bayer)



Zur Realisierung und Bewertung des Gesamtkonzeptes war eine Reihe **vor- und nachgelagerter Schritte** erforderlich:

- Bereitstellung von CO₂ aus dem Abgasstrom eines Kohlekraftwerks in einer Reinheit, die für den Reformprozess geeignet ist. Für die stoffliche Nutzung des C1-Bausteins CO₂ muss das Gas praktisch **frei von Katalysatorgiften** sein. Ziel war es zu ermitteln, ob das abgetrennte CO₂ ohne weitere Aufbereitungsschritte eingesetzt werden kann oder ob Reinigungsschritte notwendig sind.
- Der für die chemische Aktivierung von CO₂ benötigte Wasserstoff wird über **Elektrolyse** erzeugt. Dazu wurde Stromüberschuss als Folge der fluktuierenden Einspeisung regenerativer Energie genutzt. Herausforderung war die Entwicklung einer Elektrolyseeinheit, die entsprechend dynamisch fluktuierend betrieben werden kann.
- Ein **H₂-Speicher** bildet das Bindeglied zwischen der temporären H₂-Erzeugung in der Elektrolyse und der kontinuierlichen CO₂-Umwandlung unter Einsatz von H₂. Zu klären war, wie eine in der geforderten Menge und im Zugriff ausreichende H₂-Speicherung technisch und kosteneffizient dargestellt werden kann.
- Die nachfolgende Verwendung des Reformersproduktes ist eine wichtige Randbedingung, da dementsprechend ggf. eine Aufbereitung und Stofftrennung erfolgen muss. In die Betrachtungen wurden daher auch die verschiedenen Routen der Verwendung des Reformersproduktes einbezogen. Im Vorhaben wurde der Anschluss an die **Polymerherstellroute** für Polyurethane und Polycarbonate aus CO untersucht.
- Für eine wissenschaftlich fundierte Evaluierung der verschiedenen Alternativen war es unumgänglich, diese in ihrer Gesamtheit neutral und angemessen bewerten zu können. Dies erforderte zum einen eine valide Datenbasis, die für viele der diskutierten Optionen ermittelt werden musste, und andererseits die Weiterentwicklung oder Anpassung der LCA (**Life Cycle Assessment**)-Methoden. Eine Vergleichbarkeit der durchzuführenden Bewertungen erforderte eine genaue Festlegung der Systemgrenzen aller technologischen Optionen.

Konkret sollten im Projekt die folgenden **Ziele** erreicht werden:

Gesamtprozess

- Ideale Auslegung und die Dimensionierung der Komponenten des Gesamtprozesses

- Ableitung von dynamischen Lastprofilen als Anforderungen für die Elektrolyse
- Erstellung von Ökoeffizienzanalysen und Energiebilanzen
- Generierung eines Lastenheft für Pilotanlage

Ausgangsmaterialien zur CO₂-Umsetzung

- Qualitätsmonitoring des kohlestämmigen CO₂ für die geplanten chemischen Umsetzungen
- Nutzung der PEM-Elektrolyse als dynamische Last- und Regelungsanlage zur Erzeugung von regenerativem H₂
- Skalierung der Elektrolyse auf eine Leistung von 100 kW
- Konzeptversuche zur Einbindung der Elektrolyseabwärme in den Chemieverbund zur Effizienzsteigerung
- Entwicklung von Speicherkonzepten

CO₂-Umsetzung

- Entwicklung langzeitaktiver Katalysatorsysteme für das CO₂-Reforming und die RWGS-Technologie
- Innovativer hybrid-beheizter Reaktor
- Katalysatorentwicklung für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure

Anbindung an existierende Wertschöpfungsketten

- Qualitätssicherung CO und Gasaufbereitung für die CO-Umsetzung zu Polymeren

Demonstration im Labor-/Technikumsmaßstab

- Aufbau eines autarken Hochdruck-Elektrolysesystems (z.B. 50 bar) mit einer Nennleistung von 100 kW sowie Test unter simulierten dynamischen Lastanforderungen
- Verknüpfung von Elektrolyseeinheit und CO₂-Umsetzungseinheit (Reformer/RWGS) in modularer Bauweise im Labormaßstab sowie Erweiterung mit H₂-Speicher zur Darstellung des Einflusses der fluktuierenden Erzeugung regenerativer Energien auf das Gesamtsystem

Das Gesamtkonzept stellt daher eine hervorragende Integration von Chemieprozess (CO₂-Umwandlung) und Stromerzeugungsprozess (CO₂-Bereitstellung, Stromnetzeinbindung) dar, um CO₂-Nutzung und Klimaschutz effizient zu gestalten.

2.3.3 Ergebnisse

Alle technologischen Ziele des Projektes konnten realisiert werden. Für die stoffliche Nutzung von CO₂ zu Synthesegas unter fluktuierender Energieversorgung müssen sowohl H₂ als auch CO₂ in ausreichender Menge und Qualität geliefert werden. Deshalb wurden mehrere Transport- und Lagerungskonzepte von Wasserstoff und CO₂ vergleichend betrachtet. Grundsätzlich werden sowohl Gaspipelines (CO₂, H₂) als auch Speichersysteme (H₂) benötigt, um eine Versorgungssicherheit einer kontinuierlich laufenden Produktionsanlage zu gewährleisten.

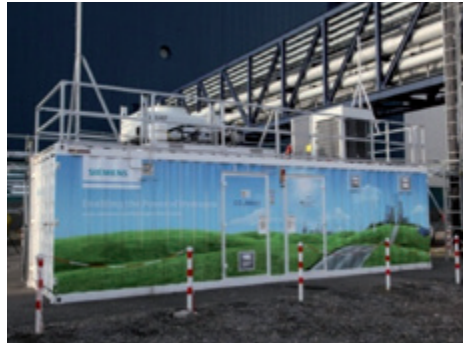


Abb. 68:
Prototyp des
Siemens-Elektrolyseurs

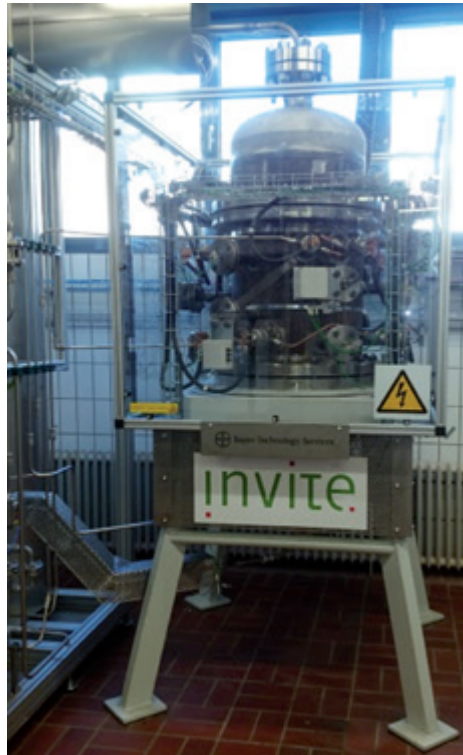


Abb. 69:
Prototyp des
Reforming Reaktors

Siemens und RWE ist es gelungen wie geplant einen autarken Hochdruck-Wasserelektrolysesystems (z.B. 50 bar) für die Herstellung von H₂ mit einer Nennleistung von 100 kW sowie Test unter simulierten dynamischen Lastanforderungen aufzubauen und auszutesten. Grundsätzlich reagierte die Elektrolyseanlage äußerst schnell und wie von Siemens spezifiziert auf Laständerungsanforderungen. Im weiteren stand die CO₂ Verwertung im Fokus, dabei sollte CO₂ unter Verwendung von regenerativ erzeugter Energie zu einem C1-Baustein reagieren. Um hohe Umsätze zu erreichen, sind hohe Reaktionstemperaturen unumgänglich, das bedeutet, dass die Entwicklung eines effizienten Katalysators nötig war, der temperaturstabil ist und eine geringe Rußbildung bedingt. Ein entsprechender Katalysator konnte von den Partner (Aachen, Bochum, Dortmund, Dresden und Stuttgart sowie die Max-Planck-Gesell-

schaft, das Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock (LIKAT), das Karlsruher Institut für Technologie und das Forschungszentrum INVI-TE) ebenfalls entwickelt werden. Um Energie einzusparen, war ein neues Beheizungskonzept notwendig, das im Rahmen des Projektes entwickelt wurde. Aufbauend darauf wurde ein Reaktor designed. Dafür waren insbesondere temperaturstabile Materialien nötig und ein thermisch effizienter Aufbau. Ein Demonstrator mit der neu entwickelten Beheizung wurde aufgebaut. Ergebnisse daraus zeigen, dass die mit Katalysator hoch beladenen Heizwendeln bei den Reforming-Prozessen eine ausgezeichnete Aktivität und sehr hohe Umsätze von 20-30% schon bei einer einzigen Wendel zeigen. Die ursprünglich geschätzten Schichtaktivitäten waren 10µm Schichtdicke bei 100% Washcoat-Efficiency. Hier konnten mit einer dickeren Schicht eine mehr als 7-fach höhere Aktivität gezeigt werden. Der Produktionsreaktor kommt daher voraussichtlich mit deutlich weniger Reaktionsstufen aus.

Eine zentrale Aufgabe war es, die entwickelten Prozesse an Hand realitätsnaher Szenarien zu bewerten (**BTS**). Als Grundlage wurde die Versorgung einer 400 kT MDI Anlage mit H₂ und CO ausgewählt. Die Realisierung der untersuchten Technologien zur Herstellung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist außerordentlich kapitalintensiv. Die Gründe hierfür sind:

- die hohe spezifischen Kosten der Wasserelektrolyse und
- die Notwendigkeit, eine sehr hohe Elektrolyseleistung zu installieren, die es möglich macht, temporär existente Energieüberschüsse zu nutzen.

Eine Amortisation dieser hohen Investitionen ist nur langfristig möglich, wenn bestimmte Preiskonstellationen für Strom und Erdgas vorliegen.

Am **ITT in Aachen** wurden die ökologischen Aspekte wie das Global warming Potenzial (GWP) und Fossil Depletion Potenzial (FDP) bewertet. Es konnte nachgewiesen werden, dass die CO₂RRECT-Prozesse das Potenzial haben, die Treibhausgasemissionen und den Verbrauch fossiler Rohstoffe gegenüber dem Benchmark zu senken. Die maximal möglichen Treibhausgaseinsparungen bei der Herstellung von 109,4 kt Synthesegas und von 161,2 GWh Strom belaufen sich auf etwa 200 kt CO₂ pro Jahr.

2.3.4 Verwertung

Eine Vielzahl von Patenten und Veröffentlichungen sind aus dem Projekt hervorgegangen, die dieses Projekt auch nach außen sichtbar machen. Teile der Ergebnisse wurden auf in- und ausländischen Konferenzen durch Vorträge und Posterbeiträge präsentiert.

Alle Partner konnten ihre Kompetenzen auf ihrem Gebiet erfolgreich ausbauen und durch das Projekt wichtige Erfahrungen mit Anwendungen in Bereich chemischer Prozesse sammeln. Diese Erfahrungen sind wichtig für weitere potentielle Projekte in diesem Bereich. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich auch für andere endotherme Prozesse im Bereich der heterogenen Katalyse anwenden, die eine effiziente Heizung und hohe Temperaturen erfordern. Es ist erklärtes Ziel solche Prozesse weiterhin im Rahmen der Programmorientierten Forschung im Programm „Energieeffizienz, Materialien und Ressourcen (EMR)“ wissenschaftlich zu untersuchen. Zusätzlich wird geprüft, ob das Reaktorkonzept für andere Reaktionen wie die Benzolherstellung oder als Ersatz für Drehrohröfen genutzt werden kann.

Aktuell bestehen aus Sicht der Partner keine wirtschaftlichen Erfolgsaussichten, aus folgenden Gründen:

- Es ist noch keine Versorgungssicherheit mit CO₂ mit den benötigten Spezifikationen gegeben
- Die Erzeugung von H₂ aus Wasserelektrolyse (PEM) ist mit sehr hohen Kosten behaftet und steht in der für eine industrielle Nutzung relevanten Größenordnung noch nicht zur Verfügung.

Aufgrund der gegebenen Kostenstrukturen (Erzeugung Wasserstoff aus Wasserelektrolyse und CO₂- Kosten) sind die Technologien derzeit nicht konkurrenzfähig zum Methan- Steam-Reformer. Seitens der Partner bestehen derzeit auf der Basis der aktuellen Preisentwicklungen für Regelenergie und regenerative Energie nur geringe Möglichkeiten der Umsetzung. Es wird aber weiterhin kritisch konstruktiv die Preisentwicklung im Umfeld der Energiewende beobachtet und im positiven Fall eine Neubewertung auf der Basis der erarbeiteten wissenschaftlichen Erkenntnisse durchgeführt.

2.4 SEE – Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1010

Projektkoordinator: Frank Graf, Felix Ortloff; DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Projektpartner: DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) (DVGW-EBI), Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie (KIT-EBI), Energie Baden-Württemberg AG (EnBW), H-TEC SYSTEMS GmbH (H-TEC), IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH (IoLiTec), Outotec GmbH

2.4.1 Einleitung

Die Erzeugung elektrischer Energie durch Wind und Sonne unterliegt starken zeitlichen Schwankungen. Da im Stromnetz zu jeder Zeit genau so viel Energie entnommen wie eingespeist werden muss, steigt mit zunehmender Nutzung erneuerbarer Energien die Notwendigkeit, große Mengen an elektrischer Energie flexibel ein- und auszuspeichern zu können. Die verfügbare Kapazität der vorhandenen Speicheroptionen **für elektrische Energie ist zur mittel- bis langfristigen Speicherung unzureichend.**

Die Speicher- und Verteilstruktur für Erdgas ist in Deutschland hervorragend ausgebaut. Die bereits vorhandenen Poren- und Kavernenspeicher für Erdgas in Deutschland haben ein Arbeitsgasvolumen von ca. 25 Mrd. m³ entsprechend ca. 275 TWh_{chem} (vgl. Pumpspeicherkraftwerke: ≈ 0,04 TWh_e). Weitere Speicher mit einem Volumen von etwa 5 Mrd.m³ sind in Planung / Bau. Insgesamt werden damit ohne Berücksichtigung des Erdgasnetzes etwa 330 TWh_{chem} Speicherkapazität zur Verfügung stehen, was etwa dem Vierfachen der 2015 insgesamt durch Windkraft erzeugten elektrischen Energie entspricht.

Im **BMBF-Forschungsvorhaben SEE „Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz – H₂O-Elektrolyse und Synthese von Gaskomponenten“** wurde im Zeitraum von Januar 2011 bis Juni 2014 ein Konzept zur chemischen Speicherung der durch Wind und Photovoltaik fluktuierend anfallenden elektrischen Energie in Form von einspeisefähigem SNG (Substitute Natural Gas) entwickelt, bei dem CO₂ als Kohlenstoffquelle dient.

Das gespeicherte SNG kann anschließend, zeitlich und räumlich entkoppelt sektor-übergreifend verwertet werden. So kann das Gas beispielsweise

se mit moderner KWK Technologie rückverstromt oder in den Industrie-, Chemie-, Wärme- oder den Verkehrssektor transferiert werden und dort zur Minderung von anthropogenen CO₂ Emissionen beitragen.

2.4.2 Projektbeschreibung

Im Projekt wurde die gesamte Power-to-Gas-Prozesskette, ausgehend von fluktuierend anfallendem Überschussstrom, über die Wasser-Druck-Elektrolyse, die CO₂-Methanisierung mit einem neuartigen 3-phasigen Reaktorkonzept und die Brennwertanpassung basierend auf einer CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese untersucht.

Der Schwerpunkt lag auf der Verfahrensentwicklung und -optimierung für die dynamische Betriebsweise der Prozesskette.

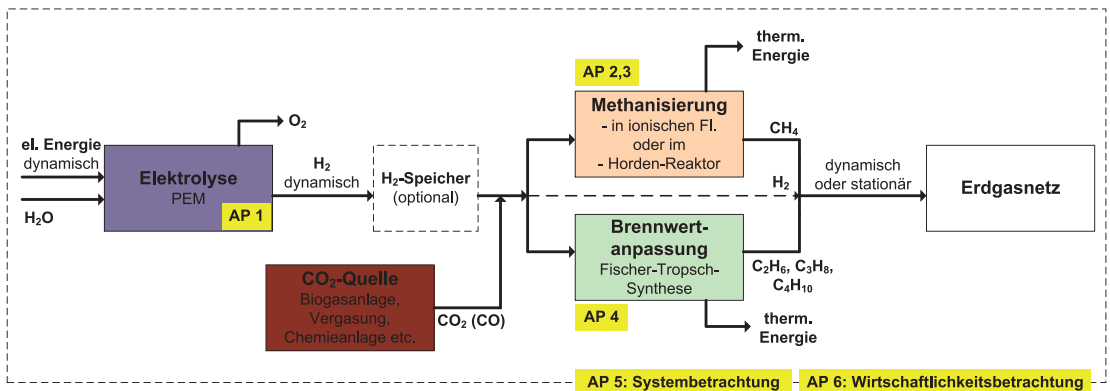
Des Weiteren sollte für die gesamte Prozesskette samt Nebenprozesse ausschließlich aus erneuerbaren Quellen gewonnene Eingangsstoffe eingesetzt werden.

Im Rahmen von 6 Arbeitspaketen wurden alle beteiligten Teilprozesse detailliert untersucht und weiterentwickelt sowie Synergien zwischen den einzelnen Verfahrensstufen identifiziert und systemanalytisch und betriebswirtschaftlich bewertet (vgl. Abb. 70). Das Projektkonsortium bestand aus drei Forschungseinrichtungen und vier Industriepartnern). Die Gesamtkoordination lag bei der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut.

2.4.3 Projektergebnisse

Abb. 70:
Die SEE Prozesskette mit Zuordnung der Arbeitspakete

In **Arbeitspaket 1a** wurde ein bei 30 bar Systemdruck betriebener Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Elektrolyseur entwickelt und für die An-



forderungen der Power-to-Gas-Prozesskette optimiert. Der Vorteil der Wasserelektrolyse unter Druck besteht darin, dass der gebildete Wasserstoff nach der Herstellung schon unter Druck vorliegt und für die weiteren Prozessschritte nicht erst energieintensiv durch einen Kompressor verdichtet werden muss. Kern des Apparats ist eine Polymerelektrolytmembran (PEM), eine mit einem Katalysator beschichtete für das Gas undurchlässige Membran, die die Erzeugung von Wasserstoff mit hohem Wirkungsgrad ermöglicht. Das Kunststoffgerüst der Membran ist für H^+ Ionen durchlässig, und ist so als sog. Festelektrolyt für die Stromleitung zuständig. Im Rahmen des Arbeitspaketes wurde bei der Stackoptimierung hauptsächlich die konstruktive Integration alternativer Materialien zur Optimierung von Wirkungsgrad, Lebensdauer, Druck und Kosten vorangetrieben.

Das **Arbeitspaket 1b** ist eng mit den Arbeiten in Arbeitspaket 1a verbunden. Basierend auf der Hardwareentwicklung in AP 1a wurde die Einbindung des Subsystems Elektrolyse in das Gesamtsystem verwirklicht. Die einzelnen Komponenten der Hardware wurden so angepasst und optimiert, dass der Elektrolyseur an der Schnittstelle zwischen der Energieerzeugung aus erneuerbaren Quellen wie Windkraft und Solarenergie und der Methanisierungsstufe zuverlässig Wasserstoff zur Verfügung stellt. Zudem wurde der Elektrolyseur weiterentwickelt, um den Erfordernissen der unterschiedlichen Dynamik der vor- und nachgelagerten Subsysteme gerecht zu werden.

Der gebildete Wasserstoff wird anschließend mit CO_2 zu Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, umgesetzt. In **Arbeitspaket 2a** wurde ein vielversprechender alternativer Reaktortyp, ein sogenannter „Slurry“-Reaktor, bei dem die Reaktion an einem festen Katalysator abläuft, der feinverteilt in einer Flüssigkeit vorliegt, entwickelt. Bei diesem Reaktorkonzept kann die bei der Reaktion entstehende Wärme durch die Flüssigkeit effizient abgeführt werden. Durch die hohe Wärmekapazität der Flüssigkeit ist ein Dreiphasen-System für eine dynamische Betriebsweise gut geeignet.

Nach einer umfassenden Literaturrecherche zur Temperaturstabilität von ionischen Flüssigkeiten und der Untersuchung der Thermostabilität bereits bei IoLiTec vorhandener sowie neu synthetisierter ionischer Flüssigkeiten wurden neue Strukturelemente und Additive entwickelt, mit denen eine Erhöhung der Temperaturstabilität von ionischen Flüssigkeiten (**Arbeitspaket 3**) erreicht wurde. Parallel zur Synthese und der Additivierung von ionischen Flüssigkeiten wurden die physikalischen Eigenschaften der neu synthetisierten ionischen Flüssigkeiten und der additivierten ionischen Flüssigkeiten bestimmt.

Als Alternative zum Slurry-Reaktor wurde in **Arbeitspaket 2b** eine Festbett-Methanisierung in einem Horden-Reaktor weiterentwickelt und ins-

besondere die Wirtschaftlichkeit bei kleinen und mittleren Anlagengrößen untersucht. Hierfür wurde ein neuer Teststand ausgelegt, aufgebaut und in Betrieb genommen, um dort die Eignung verschiedener Katalysatoren für die dynamische Betriebsführung der CO₂-Methanisierung zu untersuchen.

Die SNG-Erzeugung bedarf einer anschließenden Brennwertanpassung, die bisher mit fossilem Flüssiggas erfolgt. Um die Prozesskette unabhängig von fossilen Energieträgern zu machen, wurde in **Arbeitspaket 4** eine angepasste Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt, mit der C2 - C4-Kohlenwasserstoffe aus H₂/CO₂-Einsatzgasen erzeugt werden. Neben experimentellen Untersuchungen wurde der Prozess auch mathematisch modelliert, um durch Berechnung von Fallstudien die Arbeiten in **Arbeitspaket 5**, die u. a. auch die Betrachtung der Dynamik des Gesamtsystems enthalten, zu unterstützen. Des Weiteren wurde in Arbeitspaket 5 auch Aspekte zur Integration von Stoff- und Energieströmen in das Gesamtsystem untersucht. Erweitert wurden die Arbeiten durch Betrachtungen zu sozialen Aspekten und Abschätzungen zum Treibhausgasreduzierungspotenzial des Power-to-Gas-Prozesses.

Begleitend zu den Arbeitspaketen 1 bis 4 erfolgte unter Berücksichtigung der Ergebnisse von AP 5 die wirtschaftliche Analyse bezüglich der Potenziale der neuen Technologie für die stoffliche Nutzung aus Sicht des Energiesystems Strom in **Arbeitspaket 6**. Hierbei wurden insbesondere die entstehenden Potenziale durch steigende Einspeisung fluktuierender Energiemengen aus z.B. Onshore- und Offshorewind sowie Photovoltaik berücksichtigt. Weiterhin wurden in einem Ausblick durch den langfristigen Horizont der Betrachtung bis 2030 die Charakteristik des wirtschaftlichen Rahmens und die Erfolgchancen der neuen Technologie beleuchtet.

2.4.4 Ergebnisverwertung

Während und nach Abschluss des Forschungsprojektes wurden verschiedene Maßnahmen zur Verbreitung der Ergebnisse umgesetzt.

Durch die langjährigen Beziehungen der durchführenden Forschungsstellen zu Hochschulen und Universitäten flossen die Projektergebnisse unmittelbar in die akademische Ausbildung und Lehre ein. Basierend auf den Projektergebnissen wurden darüber hinaus neue Forschungsschwerpunkte identifiziert, neue Forschungsprojekte und Kooperationen etabliert und wissenschaftliches Personal zur Bearbeitung der neuen Fragestellungen eingestellt.

Zur Übermittlung der Projektergebnisse an die breite Öffentlichkeit wurden während der Projektlaufzeit die Websites der Projektpartner genutzt. Zudem

wurde mit Hilfe von Newslettern, Präsentationen der (Zwischen-)Ergebnisse auf nationalen und internationalen Fachtagungen, Messen (z. B. GAT) sowie wissenschaftlichen Publikationen in Fachzeitschriften das Fachpublikum und Fachfirmen angesprochen, nachfolgend ausgewählte Beispiele:

- Götz, M. et al.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *J. Ren. Energy*, 85 (2016), 1371-1390
- Lefebvre, J. et al.: Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation. *Fuel Processing Technology*, 132 (2015), 83-90
- Götz, M. et al.: Long-term thermal stability of selected ionic liquids in nitrogen and hydrogen atmosphere. *Thermochimica Acta*, 600 (2015), 82-88
- Götz, M. et al.: Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese, *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013) 7, 1-7
- Schaaf, T. et al.: Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz – Methanisierung von CO₂-haltigen Gasen, *Chemie Ingenieur Technik, Sonderausgabe Reaktionstechnik* 2014, 86 (2014), 4, 476-485
- Iglesias G. M. et al.: Chemical Energy Storage in Gaseous Hydrocarbons via Iron Fischer-Tropsch Synthesis from H₂/CO₂ – Kinetics, Selectivity and Process Considerations, *Catalysis Today*, 242 (2014), 184-192

An vielen der bearbeiteten Themen wurde über die Projektlaufzeit hinaus weiter gearbeitet. Beispielsweise wurde das Scale-up des CO₂-Methanisierungsverfahrens intensiv weiter verfolgt. Zwischenzeitlich sind die Planungen für eine Anlage im Demonstrationsmaßstab im Rahmen des KIT Projektes EnergyLab 2.0 (www.kit.edu/kit/pi_2014_15859.php) im Gange. Auch auf Seiten der Industrie fanden die Ergebnisse Einzug in die kommerzielle Verwertung, insbesondere die Hersteller von Elektrolyseuren für die Power-to-Gas Prozesskette optimieren auch nach Ablauf der Projektlaufzeit ihre Anlagen permanent weiter um den gesteigerten Anforderungen des künftigen Energiesystems in Deutschland gerecht zu werden.

2.5 iC⁴: integrated Carbon Capture, Conversion and Cycling

Ein Ansatz zu einer CO₂-basierten Energiespeichertechnologie

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1106

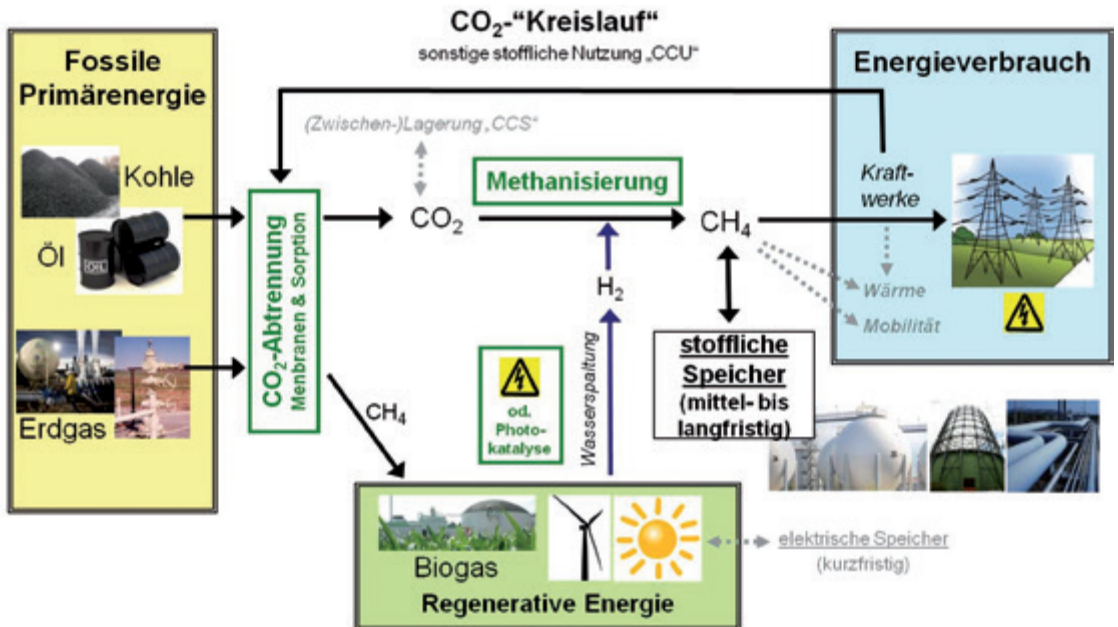
Projektkoordinator: Prof. Bernhard Rieger, Technische Universität München
 Projektpartner: MAN Diesel & Turbo SE, Wacker Chemie AG, Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Linde Aktiengesellschaft, Siemens Aktiengesellschaft, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, E.ON New Build & Technology GmbH

2.5.1 Einleitung

Das vorliegende Konzept stellt einen **integrierten Ansatz zur CO₂-basierten und -emissionsvermeidenden Energiespeicherung** vor. Eine Gesamtstrategie für ein **nachhaltiges CO₂-Management** baut auf den drei Elementen Vermeidung, Abtrennung und stoffliche Verwertung auf; alle drei Elemente werden im hier dargestellten Ansatz adressiert.

Abb. 71: CO₂-„Kreislauf“

Hervorzuheben ist, dass das vorliegende Verbundprojekt nicht nur energieeffizientere Technologieentwicklungen zur CO₂-Vermeidung und -Ab-



trennung anbietet, sondern **den Problemstoff CO₂ im großen Ausmaß als Rohstoff** zur Energiespeicherung sowie als Kohlenstoffquelle für chemische Grundstoffe nutzt. Daher verfolgen wir den Lösungsansatz, **CO₂ als Energiespeichervektor** einzusetzen. Durch die **Reduktion zu Methan** können signifikante Mengen **CO₂ der Emission entzogen** und das erhaltene Produkt „synthetisches Erdgas“ in die **vorhandene Infrastruktur** zur Energiespeicherung, -Verteilung und -nutzung eingespeist werden. Zur Reduktion soll bevorzugt regenerativ erzeugter Wasserstoff zum Einsatz kommen, wodurch gegenwärtig ungenutzte Leistungsspitzen (Wind) und Abweichungen zwischen Produktions- und Verbrauchszeiten (Photovoltaik und konventionelle Kraftwerke) ausgeglichen werden.

Dieser Ansatz hat das Potenzial, **CO₂-Emissionen nachhaltig zu vermeiden**, da der Kohlenstoff als **wiederholt zyklisierbarer Energiespeicher für regenerative Energien** dient. Für eine großvolumige Rückführung von CO₂ in den chemischen Stoffkreislauf muss zuerst eine effiziente Abtrennungstechnologie entwickelt werden. Dieser Aspekt wird in den Teilprojekten „iC⁴: COO-Mem“ Abtrennung von CO₂ über Membrantechnologie“ und „iC⁴: AdCOO“ zur Abtrennung von CO₂ über feste Sorbentien adressiert. Die Umsetzung zu Methan erfolgt in einer engen Kooperation von TUM, EON, WACKER, Südchemie, MAN und Linde „iC⁴: COOMeth“, so dass bei der Entwicklung neuer Katalysatoren die Expertise zweier Firmen der Chemischen Industrie in einem Paket komplementär genutzt wird. Neben der Verwendung von Energiespitzen müssen zukunftsweisende Konzepte entwickelt werden. Die direkte oder indirekte Nutzung der Sonnenenergie wird im Paket „iC⁴: PhotoCOO“ mittels neuartiger Konzepte zur Photokatalyse, einschließlich die integrierte photokatalytische Aktivierung von CO₂ und H₂O zu Basischemikalien, grundlegend angegangen.

2.5.2 Projektbeschreibung und Ergebnisse

Die Zielsetzung des Teilprojektes **AdCOO** war die Entwicklung neuartiger Abtrenn-Technologien, basierend auf festen Sorbentien zur CO₂-Abtrennung, sowohl für konventionelle Kohlekraftwerke (post combustion) als auch Kraftwerkstypen der nächsten Generation (pre combustion), welche im Gegensatz zu heute eingesetzten Nasswäschen (post combustion: i.d.R. Aminwäschen, precombustion: Methanol oder Polyethylenglykolether bei niedrigen Temperaturen) einen deutlich reduzierten Energieaufwand benötigen.

Parallel dazu wurde versucht den Energieaufwand in wässrigen Systemen durch entropische Effekte geeigneter Polymere zu reduzieren. Sogenannte LCST Polymere (Lower Critical Solution Temperature) zeigen oberhalb dieser Temperatur entropische Entmischung und fallen aus der wässrigen

Lösung aus. Unterhalb dieser Temperatur gehen sie wieder in Lösung. Tragen diese Polymere geeignete Substituenten lässt sich über diesen Effekt der pH Wert der wässrigen Lösung beeinflussen. Ein erniedrigter pH Wert erleichtert die Freisetzung von CO₂ aus HCO₃⁻ als das CO₂ in wässrigen aminhaltigen Substraten vorkommt. Jedoch ist die Reduktion der Wärmemenge, die für die Freisetzung des gelösten CO₂ notwendig ist („Hub“) zu gering um daraus eine neue effiziente Technologie zu entwickeln.

Für den Bereich Post combustion wurde ein grundlegendes Verständnis der für die CO₂-Abscheidung relevanten Reaktionsmechanismen für

- a) einen Einsatz verschiedener Aminreagentien, sowohl in wässriger Lösung als auch immobilisiert auf festen Trägern, sowie
- b) verschiedener Zeolithsysteme

erarbeitet und für die Eignung zum Einsatz in unterschiedlichen, technischen Prozessausführungen ökonomisch bewertet.

Im Zuge der technisch ökonomischen Machbarkeitsstudie, in Zusammenarbeit mit Siemens als Prozesspartner, wurde erkannt, dass sich für eine Prozesstechnologie, basierend auf der Verwendung fester Sorbentien, eine optimierte Wärmeintegration zur Nutzung der Exothermie des Absorptionsschrittes für den endothermen Desorptionsschritt, deutlich komplexer gestaltet und in Folge erhöhte Investitionskosten nach sich zieht, welche den Vorteil reduzierter laufender Kosten in negativer Weise überkompensiert. Für Nasswäschen gestaltet sich die Wärmeintegration deutlich einfacher. Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass feste Sorbentien besser geeignet sind für Anwendungen im Bereich pre combustion, bei welchen CO₂ unter hohen Partialdrücken anfällt und die damit im System bereits vorhandene thermodynamische Triebkraft zur Abtrennung genutzt werden kann. Das im AK Lercher entwickelte cage Konzept auf Basis von sphärischen Silikakugeln könnte dafür gut geeignet sein.

In **COOMem** gelang es, neuartige Beschichtungen zu entwickeln, die auf asymmetrischen Silicon- Matrices aufgebracht, neue Membranen ergeben, die CO₂ mit überraschend hoher Selektivität aus unterschiedlichen Gasströmen abtrennen können. Erste Versuche bei Fraunhofer zur Entwicklung von beschichteten Hohlfasermembranen waren erfolgreich, erste Module aus Membranbündeln wurden bereits bei Linde getestet. Die erhaltenen Materialien zeigten eine mit Polymeren bisher unerreichte, reversible CO₂-Aufnahmekapazität, und konnten zu defektfreien, homogenen Filmen verarbeitet werden. Mit dünnen Polyelektrolyt-Filmen beschichtete TPSE-Stützmembranen wiesen wettbewerbsfähige CO₂-Durchflussraten und ideale CO₂-N₂

Selektivitäten von bis zu = 67,7 auf. Auf dem Weg zu einem dichter gepackten selektiven Membranmaterial wurde versucht, 4-Vinylphenol stereoregulär zu polymerisieren. Jedoch konnte auch unter den mildesten Reaktionsbedingungen kein signifikanter stereoregulärer Anteil realisiert werden. Die Charakterisierung unter möglichst anwendungsnahen Bedingungen (Mischgase und Feuchtigkeit), idealerweise unter Dauerlast im Steady State wurde durch den Membranmodulbau (Fraunhofer IGB) und den Testanlagenbau (Linde AG) durchgeführt.

COOMeth stand im Zentrum des Forschungsverbunds iC⁴ und beschäftigte sich mit der Entwicklung hocheffizienter Katalysatoren sowie eines zum Prozess passenden Hydrierverfahrens. Beide Zielstellungen konnten in vollem Umfang gelöst werden. Am Ende der Arbeiten steht ein katalytischer Prozess mit optimierten Katalysatoren sowie einem abgestimmten Reaktor zur Verfügung, der es erlaubt CO₂ kontinuierlich mit Ausbeuten von über 96% bei einfachem Reaktordurchgang und hoher Selektivität, bei hohen Standzeiten zu Methan umzusetzen.

Im Rahmen des Teilprojektes gelang die Entwicklung effizienter Nickelkatalysatoren für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid, welche eine hohe Beständigkeit gegen thermische Belastung und hohe Wasserdampfkonzentrationen vorweisen. Mehr als 500 Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften unter realitätsnahen Bedingungen untersucht; die katalytischen Tests wurden mit Hilfe eines Parallelreaktorsystems der WACKER Chemie AG durchgeführt. Für die Planung und Auswertung der Experimente wurden Konzepte der statistischen Versuchsplanung (SVP) und der multivariaten Datenanalyse angewendet.

Durch verschiedene Imprägniermethoden hergestellte Nickel-Trägerkatalysatoren zeigten eine nur mäßige Aktivität in der Sabatier-Reaktion. Aus den Versuchsdaten geht jedoch hervor, dass insbesondere durch Optimierung des Calciniervorgangs Katalysatoren mit zufriedenstellender Aktivität und mit moderater Metallbelastung erhalten werden können. Durch Zusatz geringer Mengen an Promotoren kann die Aktivität der Nickel-Katalysatoren deutlich erhöht werden. Bestimmte Promotoren erhöhen zudem die Stabilität des Katalysators gegenüber harschen Reaktionsbedingungen, welche im großtechnischen Einsatz zu erwarten sind. Mit Promotoren dotierte Nickel-Vollkatalysatoren erzielten bereits bei 250 °C und einer GHSV von 35.000 h⁻¹ den höchstmöglichen Umsatz an CO₂. Die Methan-Ausbeute dieser Systeme lag stets bei über 95%.

Cobalt-Trägerkatalysatoren zeigten ähnliche katalytische Eigenschaften wie ihre nickelbasierten Gegenstücke. Aus diesem Grund wurde für beide Systeme ein vergleichendes Promotoren-Screening durchgeführt, welches eine

Ähnlichkeit zwischen den promotierenden Eigenschaften der untersuchten Elemente aufzeigte. Metallische Zusätze, welche die Methanselektivität zu Gunsten einer erhöhten CO-Produktion senken, bewirken grundsätzlich einen Rückgang der Aktivität gegenüber dem nicht promotierten Vergleichssystem.

In **PhotoCOO** wurden die Elementarschritte der CO₂ Reduktion in wässriger Phase untersucht. Insbesondere bei den homogenen Katalysatoren ergab sich ein tieferes Verständnis der niedrigen Umsatzzahlen aufgrund einer lichtinduzierten Zersetzung. Hier wurde ein vollständig neues, auf LED-Arrays beruhendes Photoreaktorsystem entwickelt, um gezielt Lichtenergie nur für die gewünschten Reaktionskanäle zur Verfügung zu stellen. Hier deuten sich enorme Entwicklungspotenziale für neue, lichtstabile Katalysatoren einerseits, andererseits aber auch für neue Reaktorsysteme an.

Ziel am Lehrstuhl für Technische Chemie 2 war die solare, einstufige Darstellung von C1-Basischemikalien und Energieträgern aus Kohlenstoffdioxid und Wasser mittels heterogener Photokatalysatoren. Nach erfolgreichem Aufbau von Versuchsanlagen zur Synthese von Photohalbleitern und deren spektroskopischen und kinetischen Charakterisierung zeigten Untersuchungen zur einstufigen photokatalytischen CO₂-Reduktion, dass diese auf Grund der großen Überpotenziale ausschließlich mit sehr kleiner Rate erfolgten. Zur Überwindung dieser kinetischen Barrieren wurde ein zweistufiger Prozess entwickelt, welcher die Wasserstoffdarstellung und die nachfolgende Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zeitlich entkoppelt. Die photokatalytische Wasserstoffherstellung kann durch Photoreformieren von polyolhaltigen Abwässern oder durch die Wasserspaltungsreaktion erfolgen. Die detaillierte Untersuchung des anodischen Reaktionsnetzwerks der C2- und C3-Polyolreformierung zu Kohlenstoffdioxid zeigte, dass die Oxidation und C-C-Bindungstrennung nach dem gleichen Reaktionsmechanismus erfolgen. In dieser Reaktion reichert sich Formaldehyd auf Grund der kleinen Adsorptionskonstante in der Flüssigphase an und wird, sobald die stärker adsorbierenden Intermediate (Glykolaldehyd oder Ameisensäure) umgesetzt wurden, in der Folge zu Ameisensäure oxidiert.

In einer Kooperation der Gruppen Krischer und Rieger wurden Si-basierte Halbleiteroberflächen mit stickstoffhaltigen organischen Resten (Pyridine) so modifiziert, dass einerseits CO₂ aus wässriger Phase absorbiert wird und andererseits ein Elektronenübertrag von der Oberfläche auf das gebundene CO₂ stattfinden kann. Derartige organomodifizierte Oberflächen wiesen eine deutlich erhöhte elektrochemische Aktivität für die Wasserstoffentwicklung und die CO₂-Reduktion zu Methanol auf und waren chemisch und elektrochemisch stabil. Parallel hierzu wurde auch der Reaktionsmechanismus der CO₂-Reduktion an Platinelektroden mit gelöstem Pyridin untersucht. Es fanden deutliche Hinweise für die Beteiligung von adsorbiertem

Pyridin, was das Konzept den Katalysator chemisch an die Siliciumoberfläche zu binden, unterstützt.

Die Arbeiten sowohl mit homogenen Katalysatoren wie auch auf Halbleiteroberflächen wurden durch theoretische Untersuchungen unterstützt. Mit Bezug auf eine heterogene Reaktionsführung konzentrieren sich die in der Gruppe Rösch durchgeführten Rechnungen zunächst auf die Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren der ersten beiden Reaktionsschritte. Die hier durchgeführten Rechnungen zeigen, dass CO_2 bevorzugt entweder über das C-Atom oder gleichzeitig über ein C- und ein O-Zentrum an eine beispielhafte Ru-Oberfläche bindet, nicht aber über ein O-Atom alleine und so ein erstes Hydrid einfach übertragen werden kann. Die Pfade zu den nächsten wichtigen Intermediaten, HCO und H_2CO gehen vom Formiat aus über eine höchste relative Barriere von 97 kJ/mol, während die höchsten Barrieren auf dem Weg über CO mit 110 kJ/mol (zu HCO) bzw. 167 kJ/mol (zu COH) deutlich höher ausfallen. Von H_2CO aus sind es zur Synthese von Methanol nur noch zwei Hydrierungsschritte, mit Aktivierungsbarrieren von 49 und 127 kJ/mol. Insgesamt betrachtet ist also der Weg über Formiat leicht bevorzugt gegenüber dem direkten Weg. Diese Resultate erklären anschaulich, warum im Experiment vor allem HCOO - und CO -Spezies auf der Oberfläche gefunden werden.

Der Lehrstuhl für Physikalische Chemie hat sich mit der Untersuchung der photochemischen Eigenschaften von Metallcluster/Halbleiter Hybrid-systemen beschäftigt. Es wurde eine Plattform entwickelt, mit deren Hilfe nanostrukturierte Halbleiter mit Metallclustern einer atomgenauen Zusammensetzung synthetisiert, charakterisiert sowie photokatalytisch untersucht werden können. Es konnte gezeigt werden, dass die Clustergröße bei gleicher Beladung einen signifikanten Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hat. Zudem wurde eine Modellvorstellung entwickelt, welche diese Effekte beschreibt und einen Beitrag zu einem gezielten Design von Photokatalysatoren liefert.

2.5.3 Verwertung

AdCOO

Eine deutlich verbesserte Wirtschaftlichkeit der adsorptiven CO_2 Abtrennung aus Kraftwerksabgasen kann gegenüber den etablierten Flüssigwäschen mit derzeit verfügbaren Adsorbentien kurz- bis mittelfristig nicht erreicht werden. Langfristig ist jedoch (bei Vorhandensein eines entsprechenden Sorbents) ersichtlich, dass Adsorptionsprozesse insbesondere durch niedrige Betriebskosten eine deutliche Senkung der Abtrennkosten für CO_2 erzielen können.

Ob ein Abtrennverfahren letztendlich an einem realen Kraftwerksstandort zur CO₂ Abtrennung eingesetzt werden kann, hängt zudem von der Entwicklung des CO₂ Preises ab. Dieser ist zurzeit so niedrig, dass CO₂ auch mit anderen Verfahren kaum abgetrennt wird. Auch politisch sind derzeit keine entsprechenden Rahmenbedingungen vorhanden, die eine Anwendung einer CCS-Technologie in näherer Zukunft wahrscheinlich werden lassen. Eine mögliche Erstanwendung der CO₂ Abtrennung aus Kraftwerksabgasen ist die Nutzung von CO₂ für die tertiäre Ölförderung, d.h. die Gewinnung von CO₂ als Wertstoff.

Sollten sich die wirtschaftlichen Randbedingungen in der weiteren Zukunft zugunsten der CCS Technologien ändern, können die erarbeiteten Erkenntnisse und die im Projekt etablierten Strukturen für eine weitere Ausarbeitung der im Projekt untersuchten Technologien genutzt werden.

COOMem

Da im Rahmen des Projektes zwar erhebliche Fortschritte bei den Einzelmaterialien für die Trenn- und Trägerschicht erreicht werden konnten, aber ein Materialverbund beider Schichten nur mit Hilfe einer zusätzlich einzubringenden Zwischenschicht gelang, ist eine direkte Verwertbarkeit der Membranmaterialien (WACKER) und damit der Einsatz für die angestrebte CO₂-Abtrennung ggw. nicht möglich und würde erhebliche weitere Entwicklungsarbeiten und Mittel für die Kommerzialisierung erfordern.

Das erarbeitete Materialverständnis der Membranmaterialien konnte aber in die Entwicklung einer nichtbeschichteten Membran für eine Konsumgüterindustrieanwendung eingebracht werden, bei der kein Verbund der (Träger-)Membran mit einer Trennschicht erforderlich ist.

COOMeth

Die Ergebnisse des COOMeth-Projekts zeigten, dass die neu entwickelten bimetalischen Katalysatorsysteme insbesondere auf Al₂O₃-Basis verbesserte Performancegrade im Vergleich zum Benchmark-System aufzeigen. Zudem wurde gezeigt, dass das von der MAN entwickelte Reaktorkonzept für die Methanisierungsreaktion geeignet ist. Somit zeigen die Ergebnisse ein Potenzial für eine mögliche kommerzielle Verwertung auf.

PhotoCOO

Forschungsansätze und Ergebnisse wurden in enger Kooperation mit der Clariant AG entwickelt. Im Bereich der homogenen sowie heterogenen Katalyse konnte ein grundlegend neues Verständnis von Deaktivierungsreaktionen erarbeitet werden, welches in die Entwicklung neuer Hochleistungskatalysatoren eingehen wird.

2.6 SolarStep – Chemicals Research and Engineering

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1103

Projektkoordinator: Stefan Brendelberger, DLR

Projektpartner: BASF SE, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

2.6.1 Einleitung

2.6.1.1 Erläuterung der Ausgangslage, Stand der Technik zu Beginn des Projektes

Das Ziel, langfristig die atmosphärische CO₂-Konzentration auf unter 450 ppm zu begrenzen, erfordert eine deutliche Minderung der weltweiten CO₂-Emissionen und den weltweiten Einsatz alternativer Technologien im industriellen Maßstab. Dabei spielen politische Rahmenbedingungen in Form von ehrgeizigen CO₂-Emissionszielen und eine gezielte Forschungsförderung eine wesentliche Rolle. Die Notwendigkeit, fossile Energieträger durch erneuerbare Ressourcen zu ersetzen, zählt zu den großen Herausforderungen unserer Zeit. Im Jahr 2010 haben nach Angaben der Internationalen Energieagentur (IEA) die weltweiten Emissionen an Kohlendioxid mit 30,6 Gigatonnen einen neuen Höchstwert erreicht. Um die globale Erwärmung im Vergleich zu vorindustriellen Werten auf zwei Grad Celsius zu begrenzen, müsste dieser Ausstoß dagegen bis 2035 auf 22 Gigatonnen sinken.

Eine entscheidende und zentrale Rolle kann hierbei Wasserstoff übernehmen, wenn er als Grundbaustein von chemischen Energieträgern für die Langzeitspeicherung von regenerativer Energie und für den Transportsektor eingesetzt wird. Zusätzlich lässt sich Wasserstoff für die Überführung von Rohstoffen auf Basis von Kohle, nachwachsenden Rohstoffen und CO₂ in Wertprodukte in großem Umfang nutzen. Derzeit wird Wasserstoff zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen und dabei hauptsächlich aus Erdgas durch Dampfreformierung oder Partialoxidation hergestellt. Die Wasserstoffherzeugung aus Kohlenwasserstoffen ist unter energetischen Gesichtspunkten weitgehend optimiert. Diese Verfahren sind mit der Emission erheblicher Mengen an CO₂ verbunden.

Eine massive Wasserstoffnutzung macht aus Klimaschutzgründen langfristig nur Sinn, wenn Wasserstoff effizient und durch die Nutzung regenerativer Energie gewonnen wird. Aktuell stellt die Elektrolyse von Wasser in

Kombination mit regenerativ erzeugtem Strom die am weitesten entwickelte Technologie zur Erzeugung von erneuerbarem Wasserstoff dar. Herausforderungen hierbei sind die Wirkungsgrade der regenerativen Stromerzeugung, die zeitlichen Schwankungen in der Bereitstellung von regenerativem Strom und die dadurch bedingten Anforderungen an den Betrieb der Elektrolyse-Anlagen.

Ein alternatives Konzept zur Wasserstoffherzeugung ist die thermochemische Wasserspaltung. Erste konzeptionelle Überlegungen zur Nutzung von Redox-Materialien für die Wasserstoffherstellung wurden im Zusammenhang mit Kernkraftwerken diskutiert [1]. Im Gegensatz dazu soll in aktuellen Ansätzen die erforderliche Hochtemperaturwärme durch konzentrierte Solarstrahlung bereitgestellt werden [2-4]. Thermodynamische Prozessanalysen deuten auf ein hohes theoretisches Potenzial dieses Ansatzes hin [5]. Erste Prozesskonzepte mit unterschiedlichen Redoxmaterialien werden in verschiedenen Studien im Labormaßstab erforscht [6-11]. An dieser Stelle setzt das Projekt SolarStep an, in dem, mit Blick auf den großskaligen Einsatz der Technologie, geeignete Materialien, Prozesskonzepte und Komponentendesigns identifiziert und entwickelt werden sollen. Das Projektkonsortium, bestehend aus BASF, DLR und KIT, bietet die dazu erforderliche Expertise in den Bereichen der Materialentwicklung und Charakterisierung, der Solartechnik und Solaren Verfahrenstechnik und der industriellen Hochskalierung chemischer Anlagen und Verfahren.

2.6.2 Projektbeschreibung

2.6.2.1 Vorhabensbeschreibung, Ziel und Umsetzung des Projektes

Materialauswahl

Die zweistufige, solar thermochemische Wasserspaltung mit Redoxmaterialien wird seit mehreren Jahren weltweit mit steigendem Interesse untersucht. Darüber hinaus wird auch vermehrt deren Einsatz für die CO_2 Spaltung, bzw. deren Kombination zur Synthesegasherstellung erprobt. Die Anzahl der mit Blick auf diese Anwendung untersuchten Materialien und Materialklassen ist in den letzten Jahren deutlich angestiegen. Dabei unterscheiden sich die untersuchten Materialien in Hinsicht auf ihre Zusammensetzung, ihr Herstellungsverfahren und ihre morphologischen Eigenschaften. Durch einen Vergleich dieser Materialien, sollen die vielversprechendsten Kandidaten identifiziert werden. Kriterien die hierbei angewendet werden sind insbesondere die mit den Materialien erzielten Ausbeuten an H_2 bzw. CO und die Langzeitstabilität der Materialien. Zudem sollen Materialien und Materialklassen ausfindig gemacht werden, die bisher zwar noch nicht für die H_2O

und CO₂ Spaltung genutzt werden, aber dennoch potentiell in Frage kommen. Hierbei sind vor allem Materialien im Fokus, die einen schnellen Sauerstofftransport im Material ermöglichen. Um aus der Vielzahl möglicher Materialkombinationen vielversprechende Kandidaten herauszufiltern, werden spezielle Softwaretools eingesetzt.

Basierend auf dieser Studie wird eine Auswahl von Materialien getroffen, die im nächsten Schritt mittels thermodynamischer Berechnungen näher untersucht werden. Zur Bewertung und Einschätzung des theoretischen Potenzials eines Materials können thermodynamische Methoden angewendet werden. Mit Hilfe dieser Methoden werden die H₂O und CO₂ Spaltreaktionen und die Reduktionsreaktion untersucht. Dadurch lässt sich abschätzen, unter welchen Bedingungen die Reaktionen thermodynamisch bevorzugt ablaufen. Kriterien für die weitere Auswahl werden insbesondere die für die Reduktionsreaktion erforderlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücke sein. Basierend auf diesen Ergebnissen werden vielversprechende Materialien synthetisiert und experimentell charakterisiert. Die experimentellen Daten erlauben letztlich die Anwendung der Materialien mit Hilfe von Reaktor- und Prozessmodellen zu simulieren und deren Potenzial zu bewerten.

Materialcharakterisierung

Neben der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften mittels gängiger Methoden, wird zur chemischen Charakterisierung der Materialien der Prozess im Labor nachgebildet. Dazu werden Teststände eingesetzt, die es erlauben, die Temperaturen und atmosphärischen Bedingungen zu erzeugen, die während der Zyklen im Reaktor herrschen. Ein hierzu verwendetes Messsystem besteht aus einem Thermogravimetrisches Analysegerät gekoppelt mit einem Massenspektrometer (TGA-MS). Damit können die Materialien unter Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von bis zu 1500 °C reduziert und die H₂O Spaltung bei Temperaturen von bis zu 1000 °C bzw. die CO₂ Spaltung bei bis zu 1500 °C getestet werden. Zur Einstellung der Atmosphärenzusammensetzung werden Massenflussregler, vorgemischte Prüfgase und eine Sauerstoffpumpe eingesetzt. Während der Untersuchung wird die Änderung der Probenmasse beobachtet und die Produktgaszusammensetzung mittels Massenspektrometer überwacht. Die kombinierte Analyse dieser Messwerte ermöglicht es, auf den Reaktionsfortschritt rückzuschließen und die zeitliche Entwicklung der Materialien beim Durchlauf der Zyklen zu erfassen. Durch eine weitgehende Standardisierung der Messmethodik und die Automatisierung des Messvorgangs eignet sich dieser Messaufbau sowohl zum Screening von Materialien als auch zu deren detaillierten Charakterisierung.

Für Langzeituntersuchungen wurde zusätzlich ein spezieller Teststand entwickelt, bei dem die Materialien unter homogenen und reproduzierbaren Bedingungen oxidiert und reduziert werden können. Dabei kommt ein

Rohrofen zum Einsatz, in dem die Materialien zyklisch auf bis zu 1500°C aufgeheizt werden. Die Zusammensetzung des Spülgases wird mit Hilfe von definierten Prüfgasen, Massenflussreglern und einer Vortrocknungsanlage eingestellt und das Produktgas mittels Lambda-Sonde und Massenspektrometer analysiert. Durch den Messaufbau kann die Entwicklung der Ausbeute über mehrere Zyklen und damit die Zyklenstabilität untersucht werden. Da sich mitunter die morphologischen Eigenschaften der Materialien in den Langzeittests ändern, werden die Materialien im Anschluss an die Messungen mit bildgebenden Verfahren analysiert.

Konzeptentwicklung

Die Materialeigenschaften bestimmen wie die Reaktionen unter den jeweiligen Bedingungen ablaufen. Damit geben die Materialien den Rahmen vor, in dem die Prozesse ausgestaltet und optimiert werden müssen. Zur Optimierung eines solchen Prozesses werden Simulationsmodelle eingesetzt. Diese werden ausgehend von groben Modellen, die beispielsweise lediglich die energetischen Bilanzen der beiden Hauptreaktionen beinhalten, nach und nach verfeinert, um letztlich alle relevanten Prozessschritte und Mechanismen zu erfassen und zu berücksichtigen. Sind alle wesentlichen Elemente erfasst, so ist mit Blick auf das Gesamtsystem unter den gegebenen Randbedingungen und Wechselwirkungen ein optimiertes Konzept zu entwickeln.

Eine wesentliche Herausforderung solarbetriebener thermochemischer Kreisprozesse zur Wasser- und CO₂-Spaltung stellen die hohen Temperaturen zur Reduktion der Redoxmaterialien dar. Typischerweise liegen die angestrebten Reduktionstemperaturen bei über 1300°C. Diese Temperaturen lassen sich durch punktkonzentrierende Solarsysteme erzeugen, allerdings schränken sie die Auswahl der Werkstoffe und Komponenten deutlich ein. Zur Einkopplung der Solarstrahlung in die chemische Reaktion werden

Abb. 72:
Testeinrichtung zur
Erprobung von
Receiversystemen
(Quelle: DLR/Ernsting)



sogenannte Receiver-Reaktoren eingesetzt. Dabei wird das Redoxmaterial typischerweise direkt der konzentrierten Strahlung ausgesetzt. Mehrere Receiver-Reaktor-Konzepte für zweistufige Kreisprozesse wurden bereits vorgeschlagen und einzelne davon entwickelt und getestet. Dabei weisen die Ansätze der Konzepte und deren Ausgestaltung deutliche Unterschiede auf, die häufig mit der Struktur der Redoxmaterialien zusammenhängen. Die generelle Machbarkeit konnte mit Tests für solche Receiver-Reaktoren bereits gezeigt werden, jedoch wurden für die betrachteten Redoxmaterialien noch keine Konzepte entwickelt, die skalierbar sind und gleichzeitig das Potenzial auf einen hohen Gesamtwirkungsgrad haben. In dieser Studie wird ein skalierbarer Ansatz gesucht, der im Speziellen unter Berücksichtigung des Gesamtsystems vielversprechend ist.

2.6.3 Ergebnisse

2.6.3.1 Welche Ergebnisse konnten erzielt werden, was sind die wichtigsten Erfolge im Vergleich zum Start des Projektes?

Redoxmaterial Ceroxid

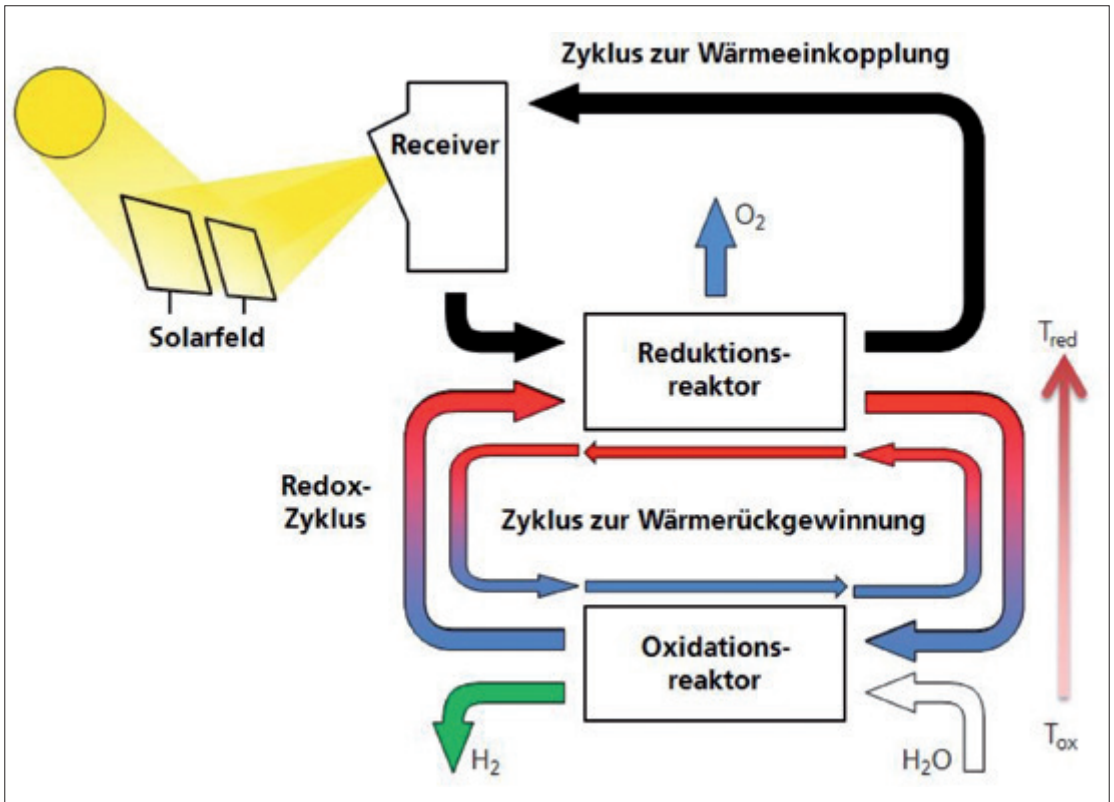
Aufgrund hoher Wasserstoffausbeuten wurden Eisenoxid- und Ferritsysteme in der Vergangenheit intensiv für die Wasserspaltung untersucht. Beim reinen Eisenoxidsystem liegt die Reduktionstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Wüstits (1370 °C). Dies führt zur Bildung einer Schmelze, verbunden mit einem schnellen Verlust der Oberfläche und einer Desaktivierung des Materials [12, 13]. Durch den Einsatz von Ferritsystemen der Form $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_4$ konnte die Reduktionstemperatur verringert werden. Außerdem wurde durch die Verwendung eines Substrates aus Zirkoniumdioxid und Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid eine Stabilisierung des Materials erreicht [14]. Aufgrund der hohen Temperaturen sind jedoch auch bei diesen Materialien Beschädigungen der Strukturen [15, 16] und Degradationseffekte [17] zu beobachten.

Weitere in der Literatur bekannte und bereits untersuchte Redoxsysteme sind Zinkoxid/Zink und Zinnoxid/Zinn [3, 11, 18, 19]. Beide Redoxpaare haben den Nachteil, dass bei der Reduktion die Reaktionsprodukte in die Gasphase übergehen. Dies macht ein schnelles Quenchen des heißen Reaktionsgases nach der Reduktion notwendig, um eine Rekombination des reduzierten Metalls und des Sauerstoffes zu vermeiden. Ein solcher Schritt ist mit hohen Exergieverlusten und damit mit Wirkungsgradverlusten verbunden.

Untersuchungen der letzten Jahre konzentrierten sich vor allem auf Ceroxid und Ceroxid-Mischsysteme, beispielsweise mit Zirkoniumdioxid oder Ei-

senoxid [7, 10]. Ceroxid zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt und eine gute Sauerstoffionenleitfähigkeit aus und ist zu einer Art Referenzmaterial für solare thermochemische Redoxprozesse geworden. Nachteilig ist, dass bei der Reduktion mit technisch umsetzbaren Temperaturen ($< 1500^{\circ}\text{C}$) und Sauerstoffpartialdrücken ($> 1\text{mbar}$) nur ein vergleichsweise geringer Reduktionsgrad erreicht werden kann. Dadurch erhöht sich die Materialmenge, die den Kreisprozess durchlaufen muss. Dies stellt vor allem mit Blick auf den Bedarf an sensibler Wärme zur zyklischen Erwärmung auf die Reduktionstemperatur eine Herausforderung für die Prozesseffizienz dar. Eine Verbesserung verspricht man sich bei Dotierungen von Ceroxid [20] und Perowskiten [21], die in aktuellen Studien erprobt werden. Erste Materialkandidaten mit erhöhtem Reduktionsgrad konnten bereits entwickelt werden. So wurde beispielsweise der Reduktionsgrad bei geeigneter Zr-Dotierung im Vergleich zu reinem Ceroxid um ca. 50% gesteigert [20]. Dieses Beispiel verdeutlicht in welchem weitem Bereich Eigenschaften von Materialien angepasst werden können. Da sich bei diesen Anpassungen allerdings auch andere Materialparameter verändern, muss das Material in der Wechselwirkung mit allen Komponenten betrachtet werden, um beurteilen zu können, ob dessen Einsatz tatsächlich zu einer Verbesserung des Gesamtprozesses führt [22].

Abb. 73: Solarbetriebener thermochemischer Kreisprozess mit indirekter Wärmeeinkopplung und Wärmerückgewinnung mittels Wärmeträgerpartikeln



Entwicklung eines neuen Prozesskonzepts

Durch die Gesamtsystembetrachtung hat sich gezeigt, dass der Einsatz von volumetrischen Receiver-Reaktoren mit den vorhandenen Redoxmaterialien bei einer Hochskalierung auf prozesstechnische Grenzen stößt. Daher wurde im Projekt ein Konzept entwickelt, das den Einsatz von partikelförmigem Redoxmaterial in Kombination mit einem ebenfalls partikelförmigen Wärmeträgermedium vorsieht [23]. Dieser Ansatz bietet vielfältige Vorteile, die vor allem auf der Entkopplung einzelner Prozessschritte und deren Anforderungen beruhen. Die Entkopplung führt zu einer größeren Flexibilität im Design und Betrieb der Prozesskomponenten. Der Einsatz von Wärmeträgerpartikeln macht es somit möglich, offene Partikelreceiver zur Absorption der Solarstrahlung einzusetzen und die dabei erhitzten Partikel zu nutzen, um die für die Reduktion der Redoxpartikeln erforderliche Hochtemperaturwärme in einem separaten Reaktor bereitzustellen. Darüber hinaus ermöglicht der Einsatz von Wärmeträgerpartikeln die Rückgewinnung der sensiblen Wärme des reduzierten Redoxmaterials [24, 25].

Zur Untersuchung der Wärmerückgewinnung wurde ein Teststand entwickelt, bei dem Wärme zwischen zwei Partikelströmen übertragen werden kann. Der Teststand wurde verwendet um den Wärmeübertrag bei Temperaturen von über 1100°C zu quantifizieren. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch die Vermischung der beiden Partikelsorten sehr hohe Wärmeübertragungsraten erreicht werden und somit nur kurze Kontaktzeiten erforderlich sind. Das Wärmerückgewinnungskonzept sieht eine geschickte Verschaltung mehrerer Stufen vor, die eine Wärmeübertragung der beiden Partikelsorten im Quasigegegenstrom und damit Wärmerückgewinnungsraten von über 50% ermöglicht [24-26].

Dieses Konzept wurde in ein Prozessmodell überführt, um den Einfluss verschiedener Prozessparameter zu testen. Dabei konnte unter anderem gezeigt werden, dass der energetische Eigenbedarf von Vakuumpumpen einen signifikanten Einfluss auf die Prozesseffizienz haben kann. Die Gesamteffizienz konnte somit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Reaktor ermittelt und optimiert werden [25].

2.6.4 Verwertung

2.6.4.1 Wie können die Ergebnisse in der Zukunft genutzt werden, was ist zu erwarten?

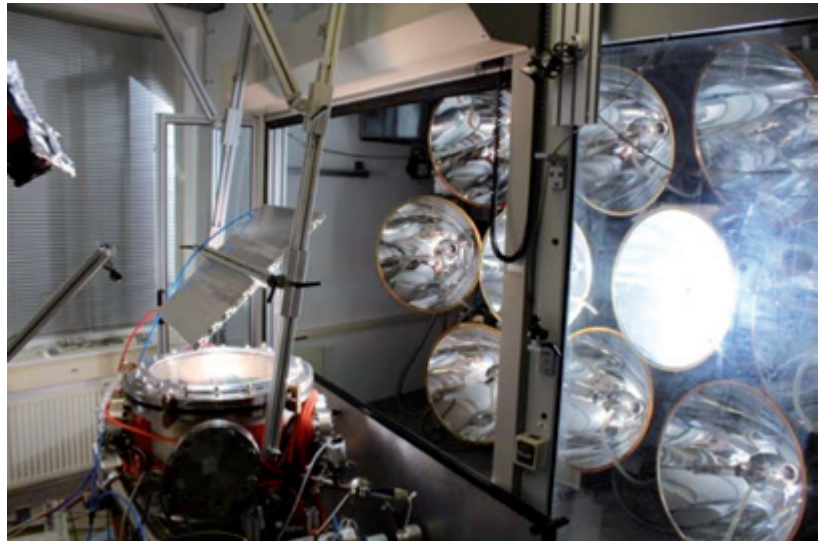
SolarStep hat wertvolle Erkenntnisse im Bereich der solar thermochemischen Kreisprozesse generiert, die durch Veröffentlichungen, Vorträge auf internationalen Konferenzen und Patente Eingang in die wissenschaftliche

Diskussion gefunden haben. Da der Ansatz der solar thermochemischen Kreisprozesse auch auf Basis der neuen Erkenntnisse vielversprechend bleibt, wird das Thema weiterhin intensiv erforscht. Die im Projekt erworbenen Informationen, Methoden, Konzepte und Teststände kommen dabei in vielfältiger Form in laufenden Projekten zum Einsatz und werden dort weiterentwickelt.

Vor allem der Einsatz partikulärer Redoxmaterialien hat sich durch das Projekt als Schwerpunktthema etabliert und wird an mehreren Stellen weiter vorangetrieben. Dabei werden Schnittstellen zu anderen Projekten genutzt, die angrenzende Fragestellungen bearbeiten, wie beispielsweise die Erforschung von Partikelreceiversystemen für Turmkraftwerke. Ein Fokus liegt auf dem Ausbau der Simulationskapazitäten für Komponenten bei denen Partikel eingesetzt werden und auf der Entwicklung und experimentellen Erprobung solcher Komponenten.

Mit Hilfe der im Projekt entwickelten Methoden konnten im Bereich der Materialien weitere interessante Kandidaten identifiziert und charakterisiert werden. Außerdem wird an weiteren Testständen gearbeitet, um neben den thermodynamischen Eigenschaften auch die Reaktionskinetiken genauer bestimmen zu können.

Abb. 74:
Testaufbau im
Hochleistungsstrahler des DLR
zur Erforschung von bestrahlten
Redoxpartikeln unter reduzierter
Atmosphäre
(Quelle: DLR/Grobbe)



Unter den laufenden Projekten, die in direktem Zusammenhang mit SolarStep stehen und von dessen Ergebnissen profitieren sind besonders die folgenden zu nennen:

SolarSynGas (DLR, Technische Universität Clausthal, KIT, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ))

In SolarSynGas ist die Materialentwicklung ein Schwerpunkt, wobei die in SolarStep entwickelten Methoden, Messinstrumente und Teststände eingesetzt werden. Dadurch konnten schon einige vielversprechende Materialkandidaten identifiziert werden, deren Einsatz mit Hilfe von Gesamtprozessmodellen bewertet wird [20, 27]. Außerdem werden innerhalb des Projekts das indirekte Prozesskonzept und dessen Komponenten weiterentwickelt und optimiert [28]. Dazu wird gegenwärtig am Design eines indirekten Partikel-Mix-Reaktors gearbeitet, der zunächst im Labormaßstab getestet werden soll.

Sun-to-Liquid (Bauhaus Luftfahrt e.V., ETHZ, DLR, Fundacion IMDEA Energia, Hygear Technology and Services BV, Abengoa Research SL, ARTTIC)

In Sun-to-Liquid wird die gesamte Prozesskette zur Erzeugung von Kerosin mit Hilfe solar thermochemischer Kreisprozesse untersucht und in einem Kraftwerk im 30 kW Maßstab demonstriert [29]. Das Kraftwerk wird speziell für die Untersuchung der zentralen Prozesskomponenten und deren Kopplung untereinander in Spanien in der Nähe von Madrid errichtet. Innerhalb des Projekts wird auf die Erfahrungen im Bereich der Prozesssimulation und der Wärmerückgewinnung aus SolarStep zurückgegriffen. Durch Verbesserungen des Receiver-Designs, der Prozessführung und durch die Hochskalierung wird eine deutliche Steigerung der Effizienz im Vergleich zum aktuellen Stand der Forschung erwartet.

Hest-Hy / DOE STCH (Sandia National Laboratories, Arizona State University, Bucknell University, Colorado School of Mines, DLR, Stanford University)

In Hest-Hy ist das DLR unter der Projektkoordination von Sandia National Laboratories in den USA für die Entwicklung und Konstruktion eines Partikel-Receiver-Reaktors zuständig [30, 31]. Das Projekt verwendet unter anderem den innerhalb von SolarStep entwickelten Ansatz einer Druckkaskade zur Reduktion des Eigenenergieverbrauchs für die Entfernung freier Sauerstoffs aus dem Reaktor [25]. Zusätzlich wird auf Knowhow im Simulationsbereich zurückgegriffen.

Literatur und Quellen:

1. Yalcin, S., *A review of nuclear hydrogen production*. Int. J. Hydrogen Energy, 1989. **14**(8): p. 551-561.
2. Fletcher, E.A. and R.L. Moen, *Hydrogen and Oxygen from Water - The use of solar energy in a one-step effusional process is considered*. Science, 1977. **197**: p. 1050-1056.
3. Steinfeld, A., *Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002. **27**(6): p. 611-619.
4. Nakamura, T., *Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures*. Solar Energy, 1977. **19**: p. 467-475.
5. Kodama, T. and N. Gokon, *Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production*. Chem. Rev, 2007. **107**(10): p. 4048-4077.
6. Roeb, M., et al., *Solar Hydrogen Production by a Two-Step Cycle based on Mixed Iron Oxides*. Journal of Solar Energy Engineering, 2006. **128**(May 2006): p. 125-133.
7. Chueh, W.C., et al., *High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using nonstoichiometric ceria*. Science, 2010. **330**(6012): p. 1797-1801.
8. Diver, R.B., et al., *Solar Thermochemical Water-Splitting Ferrite-Cycle Heat Engines*. Journal of Solar Energy Engineering, 2008. **130**(4): p. 41001-41008.
9. Ishihara, H., et al., *Two-step water-splitting at 1273-1623 K using yttria-stabilized zirconia-iron oxide solid solution via co-precipitation and solid-state reaction*. Energy, 2008. **33**(12): p. 1788-1793.
10. Abanades, S. and G. Flamant, *Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides*. Solar Energy, 2006. **80**(12): p. 1611-1623.
11. Abanades, S., et al., *Novel two-step SnO₂/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(21): p. 6021-6030.
12. Sibieude, F., et al., *High temperature experiments with a solar furnace: The decomposition of Fe₃O₄, Mn₃O₄, CdO*. International Journal of Hydrogen Energy, 1982. **7**(1): p. 79-88.
13. Kodama, T., N. Gokon, and R. Yamamoto, *Thermochemical two-step water splitting by ZrO₂-supported Ni_xFe_{3-x}O₄ for solar hydrogen production*. Solar Energy, 2008. **82**(1): p. 73-79.
14. Kodama, T., et al., *Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite*. Solar Energy, 2005. **78**(5): p. 623-631.
15. Siegel, N., et al. *Reactive structures for two-step thermochemical cycles based on non-volatile metal oxides*. in *Proceedings of the ASME 2009 3rd International Conference of Energy Sustainability (ES2009)*. 2009. San Francisco, California, USA.
16. Gokon, N., et al., *Thermochemical two-step water-splitting reactor with internally circulating fluidized bed for thermal reduction of ferrite particles*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(9): p. 2189-2199.
17. Roeb, M., et al., *Operational strategy of a two-step thermochemical process for solar hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(10): p. 4537-4545.
18. Vishnevsky, I. and M. Epstein, *Tin as a Possible Candidate for Solar Thermochemical Redox Process for Hydrogen Production*. Journal of Solar Energy Engineering, 2009. **131**(2): p. 21007-21007.
19. Loutzenhiser, P.G., et al., *CO₂ Splitting via Two-Step Solar Thermochemical Cycles with Zn/ZnO and FeO/Fe₃O₄ Redox Reactions II: Kinetic Analysis*. Energy & Fuels, 2009. **23**(5): p. 2832-2839.

20. Call, F., et al., *Ceria Doped with Zirconium and Lanthanide Oxides to Enhance Solar Thermochemical Production of Fuels*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(13): p. 6929-6938.
21. Scheffe, J.R., D. Weibel, and A. Steinfeld, *Lanthanum–Strontium–Manganese Perovskites as Redox Materials for Solar Thermochemical Splitting of H₂O and CO₂*. Energy & Fuels, 2013. **27**(8): p. 4250-4257.
22. Bulfin, B., et al., *Solar thermochemical hydrogen production using ceria zirconia solid solutions: Efficiency analysis*. International Journal of Hydrogen Energy.
23. Brendelberger, S. and C. Sattler, *Concept analysis of an indirect particle-based redox process for solar-driven H₂O/CO₂ splitting*. Solar Energy, 2015. **113**(0): p. 158-170.
24. Felinks, J., et al., *Heat recovery concept for thermochemical processes using a solid heat transfer medium*. Applied Thermal Engineering, 2014. **73**(1): p. 1004-1011.
25. Brendelberger, S., et al. *Solid Phase Heat Recovery and Multi Chamber Reduction for Redox Cycles*. in *Proceedings of the ASME 2014 8th International Conference on Energy Sustainability*. 2014. Boston.
26. Felinks, J., et al., *Particle–particle heat transfer coefficient in a binary packed bed of alumina and zirconia-ceria particles*. Applied Thermal Engineering, 2016. **101**: p. 101-111.
27. Bulfin, B., et al., *Oxidation and Reduction Reaction Kinetics of Mixed Cerium Zirconium Oxides*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(4): p. 2027-2035.
28. Brendelberger, S., et al., *Particle Conveyer for Solar Thermo-Chemical Processes and Related Solid Heat Recovery Systems*. ASME 10th International Conference on Energy Sustainability, 2016. **ES2016-59577**: p. 1-9.
29. Sizmann, A., et al., *Producing Sustainable Fuels for Aviation with Concentrated Solar Energy*, in *Energetica International 2016*: Spain. p. 48-49.
30. Ermanoski, I., et al., *Design and Construction of a Cascading Pressure Reactor Prototype for Solar-Thermochemical Hydrogen Production*. SolarPACES 2015 AIP Conference Proceedings, 2016. **1734**: p. 1200011-1200018.
31. Brendelberger, S., et al., *Counter flow sweep gas demand for the ceria redox cycle*. Solar Energy, 2015. **122**: p. 1011-1022.

2.7 HyCats – Neue Katalysatoren und Technologien für die solarchemische Wasserstofferzeugung

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1012

Projektkoordinator: Dr. Sven Albrecht, H.C. Starck GmbH

Projektpartner: H.C. Starck GmbH, Universität Bonn, Leibniz Universität Hannover, Leibniz Institut für Katalyse, DLR Köln, ODB-Tec GmbH & Co. KG, Zinsser Analytic GmbH

2.7.1 Einleitung

Die solarchemische Wasserstofferzeugung bietet prinzipiell die Möglichkeit, mit Hilfe von Sonnenlicht direkt den Brennstoff Wasserstoff zu erzeugen. Dies stellt einen sehr eleganten Weg dar, regenerative Energie zu speichern und transportabel zu machen. Die photokatalytische Wasserstoffentwicklung bietet gegenüber dem System Photovoltaik/Wasserelektrolyse den Vorteil einer prinzipiell wesentlich einfacheren Systemtechnik und hat dadurch ein höheres Kostensenkungspotenzial. Zudem hat die Photokatalyse eine deutlich höhere potentielle Lebensdauer, da keine korrosiven Elektrolytlösungen notwendig sind.

Um Wasserstoff nachhaltig zu erzeugen, müssen erneuerbare Primärenergien eingesetzt werden. Hierzu ist insbesondere der Einsatz von Sonnenenergie als größte verfügbare Energieressource sinnvoll. Da es eine Reihe von Möglichkeiten gibt, Sonnenenergie in Wasserstoff umzuwandeln, gilt es zu ermitteln, welche in der Anwendung die größten Vorteile besitzt. Die entscheidenden Faktoren sind dabei die Effizienz der Energieumwandlung, die Standzeit des Systems und die Kosten für Investition, Betrieb und Wartung der Anlagen. Betrachtet man diese Faktoren so erscheint es, analog zur Photovoltaik, besonders praktikabel vergleichsweise einfache Reaktoren bei niedrigen Temperaturen zur Wasserstofferzeugung einzusetzen.

Die derzeit bekannten Photokatalysatoren zeigen für eine wirtschaftliche Wasserstofferzeugung entweder eine zu geringe Effizienz oder eine deutlich zu kurze Lebensdauer. Durch eine Verbesserung von Effizienz und Lebensdauer bei gleichzeitiger Senkung der Material- und Herstellkosten für die Photokatalysatorsysteme kann die solare Wasserstofferzeugung wirtschaftlich werden. Die Markteinführung einer solaren Wasserstofferzeugung ermöglicht dann nicht nur erhebliche Einsparungen an Kohlendioxid-

Emissionen sondern bietet auch die Möglichkeit, CO₂ mit regenerativ gewonnenem Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen umzusetzen. Auch für die dezentrale Hausenergieversorgung wird dann eine vor-Ort-Erzeugung von Wasserstoff attraktiv. So könnten Brennstoffzellen in Wohnhäusern ideal mit Wasserstoff versorgt werden bei gleichzeitiger Vereinfachung der notwendigen Infrastruktur

2.7.2 Projektbeschreibung

Das Projekt HyCats sollte eine skalierbare Technologie für eine wirtschaftliche solarchemische Herstellung von Wasserstoff bereitstellen.

Durch Zusammenarbeit von Industrie, angewandter Forschung und Grundlagenforschung wurden neue Photokatalysatoren für die Wasserspaltung und die zugehörige Reaktortechnik entwickelt und erprobt. Am Ende des Projektes sollte so den Industriepartnern eine Toolbox bestehend aus Katalysatoren, Entwicklungswerkzeugen und Reaktoren zur photoelektrochemischen Wasserstofferzeugung zur Verfügung stehen, die eine zügige zielgerichtete Entwicklung zur Marktreife ermöglicht.

Die Ausrichtung der Materialentwicklung richtete sich dabei nach folgenden Kriterien:

- maximale Effizienz
- maximale Lebensdauer
- möglichst geringe Materialkosten
- langfristige Verfügbarkeit der eingesetzten Rohstoffe

Mittels Parallelsynthesen wurden neue Halbleitermaterialien in großer Anzahl in variiertem Zusammensetzung hergestellt und in Schnelltests aktive Materialien identifiziert. Die neu entwickelten Schnelltests bildeten dabei – im Gegensatz zu bisher beschriebenen High-Throughput-Systemen – alle Teilreaktionen der photochemischen Wasserspaltung ab, was eine Analyse der gebildeten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen beinhaltete. Mit der Aktivität als Leitparameter wurden die Katalysatorzusammensetzung, Co-katalysatoren, Synthese- und Kalzinierparameter optimiert. Durch weitere Iterationen bzw. Katalysatorgenerationen wurde eine gezielte Entwicklung der Photokatalysatormaterialien auf eine effiziente Nutzung der Solarenergie zur Wasserstofferzeugung hin verfolgt.

Die rationale Synthesepaltung erfordert ein grundlegendes Verständnis der Prozesse. Ausgangspunkt war die Beschreibung eines Stammsystems mittels theoretisch-chemischer Modelle, an dem die Aufklärung der tatsächlich stattfindenden Reaktionsschritte erfolgte. Zur Kalibrierung bzw. Verifizierung der Modelle wurden neben den Aktivitätsdaten auch physikalisch-chemische Parameter der Photokatalysatoren wie etwa die Lebensdauern der angeregten Zustände nach der Lichtabsorption, Bandkantenpotenziale u. a. ermittelt. Aus der Modellbildung wurde die industrielle Entwicklung gezielt unterstützt durch die zu erarbeitende Möglichkeit eines rationalen Designs bspw. von Cokatalysatoren oder Partikelgrößen, um gezielte Einschränkungen der Parameter bei der weiteren Entwicklung mittels Parallelsynthese und Optimierung mittels genetischer Algorithmen zu ermöglichen.

Für eine optimale Anwendung der neuen Photokatalysatoren mussten angepasste Reaktorkonzepte entwickelt und im Hinblick auf ihre Wirtschaftlichkeit bewertet werden. Hierzu war die Entwicklung neuer Solarreaktoren erforderlich, die mit mäßig konzentriertem Sonnenlicht eine möglichst homogen verteilte Bestrahlungsstärke der Photokatalysatoren ermöglichen, um eine erhöhte Produktivität zu erzielen. Grundlage aller Arbeiten zur Entwicklung neuer Materialien und Reaktorkonzepte ist die Skalierbarkeit hinsichtlich einer späteren großtechnischen Verwertung.

2.7.3 Ergebnisse

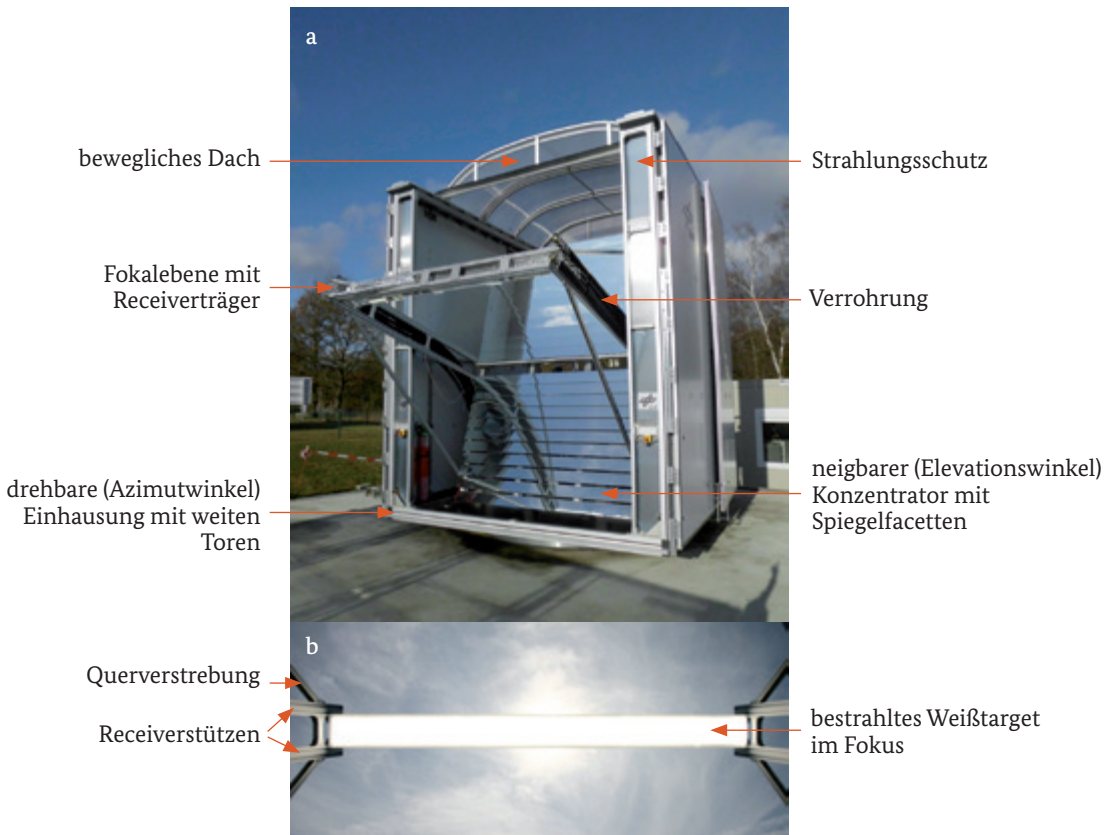
Unterschiedliche Synthesemethoden für Halbleiter und ihr Einfluss auf physikalische Eigenschaften, wie die BET-Oberfläche aber auch die Phasereinheit wurden untersucht. Dabei wurde ein tiefergehendes Verständnis über die Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität über die Halbleitersynthese entwickelt.

Es wurden zahlreiche Tantal- und Niob-Verbindungen im Rahmen des Projektes HyCats synthetisiert und charakterisiert, wie z.B. Phosphate, Nitride u.a., die auch für andere Anwendungen wie zur Katalyse von organischen Reaktionen, als Pigmente und als Elektrokeramiken von Interesse sind. Daher können die dabei gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse auch für andere Forschungsprojekte für neue Anwendungen von Ta- und Nb-Verbindungen genutzt werden.

Innerhalb des Projekts HyCats konnte die Effizienz der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung deutlich gesteigert werden, die höchsten Wasserstoffbildungsraten wurden für ein C-modifiziertes Titanoxid sowie für ein Zinnniobat mit ca. 40 $\mu\text{mol/h}$ bei $>420\text{nm}$ gemessen und reproduziert.

Die bisher identifizierten photokatalytischen Systeme sind jedoch noch nicht wirtschaftlich. Durch die Zusammenarbeit von Grundlagenforschung, angewandter Forschung und Industrie konnte jedoch eine Toolbox zur Verfügung gestellt werden, die eine zügige zielgerichtete Entwicklung der photoelektrochemischen Wasserstoffherzeugung hin zu einer wirtschaftlichen Wasserstoffherzeugung ermöglicht. Diese Toolbox umfasst zum Einen quantenchemische Simulationsmethoden zur Berechnung von Bandlücken, Dotiereffekten, Oberflächenreaktionen sowie Mechanismusaufklärungen mittels spektroskopischer Methoden, die durch ein tiefgehendes Verständnis der photokatalytischen Wasserspaltung in Zukunft Effizienzerhöhungen möglich machen. Zum Anderen wurden Hochdurchsatzsynthesen und -aktivitätsmessungen mit einem in einen Syntheseroboter integrierten Schnellscreeningsystem sowie Produktionsverfahren zum Upscale von Photokatalysatorsynthesen entwickelt, die ebenfalls die Entwicklung der photokatalytischen Wasserspaltung zu einer Marktreife beschleunigen werden. Der Aufbau des solaren Konzentratorteststands SoCRatus (Solar Concentrator with a Rectangular Flat Focus) im Zusammenhang mit der Entwicklung von Methoden zur Photokatalysator-Elektrodenherstellung wird

Abb. 75: Aufgebauter, zweiachsig nachgeführter solarer Teststand (a) und bestrahltes Weißtarget (b)



ebenfalls die Effizienzerhöhung durch Evaluierung der Laborergebnisse in Feldtests beschleunigen. Die Toolbox wird weiter genutzt werden und so zur Erreichung der Klimaschutzziele der Bundesregierung beitragen.

Im Zuge der Entwicklungsarbeiten zu den anorganischen Photokatalysatoren für die Wasserstofferzeugung wurden zahlreiche Erkenntnisse zu Halbleitersynthesen und zur Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften durch die Herstellparameter gewonnen. Darüber hinaus konnten Korrelationen zwischen der katalytischen Aktivität einerseits und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Photokatalysatoren andererseits abgeleitet werden. Diese Ergebnisse lassen nutzbringende Rückschlüsse für eine gezielte Eigenschaftseinstellung von Photokatalysatoren auch für andere Anwendungen, wie beispielsweise photochemische Synthesen und die photochemische Wasserreinigung zu.

2.7.4 Verwertung

Die im Projekt gewonnenen Ergebnisse wurden im Rahmen von Dissertationen, Publikationen in Fachzeitschriften oder Fachvorträgen verwendet. Sie werden zudem für die weitere Entwicklung von Photokatalysatoren genutzt werden. Dabei soll ebenfalls durch bilaterale Zusammenarbeit zwischen den HyCats-Projektpartnern auf die im Projekt entwickelte Toolbox zurückgegriffen werden, beispielsweise im Rahmen von Photokatalysator-Tests im solaren Konzentratorteststand SoCRatus des DLR. Für eine wirtschaftliche Nutzung der solarchemischen Wasserstofferzeugung sind die bisherigen Effizienzen jedoch noch zu gering, so dass eine direkte Vermarktung von Katalysatoren für die Photokatalyse derzeit noch nicht möglich ist.

Im Projektverlauf wurde jedoch zahlreiche Ta- und Nb-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, die für weitere Anwendungen interessant sind. Diese Ergebnisse werden daher für andere Forschungsprojekte genutzt werden. Für einige der synthetisierten Ta/Nb-Verbindungen in Kombination mit den neuen Syntheserouten wird eine Verwendung für andere kommerzielle Anwendungen geprüft. Beispiele für diese Anwendungen sind Industriekatalysatoren für organische Synthesen, Pigmente sowie Elektrokeramiken, wie bleifreie Piezokeramiken. Insbesondere die Syntheserouten, bei denen hohe BET-Oberflächen erzielt wurden, sind hier von Interesse.

Mit der errichteten Apparatur zum schnellen katalytischen Screening wurde die Möglichkeit geschaffen, weitere Reaktionen zu untersuchen. Die Erkenntnisse und Erfahrungen können in solche Forschungsvorhaben einfließen, die ähnliche umweltrelevante Problemstellungen behandeln. Insbesondere Themen wie die photokatalytische Reinigung von Wasser und

von Luft können auf diese Weise bearbeitet werden. Auch die spektroskopische Untersuchung in Hochdurchsatztechnologie kann auf eine Vielzahl von Substanzklassen angewendet werden und ist damit ein Arbeitsinstrument von universellem Charakter. Die erarbeiteten Synthesemethoden und insbesondere die Polymerisationsmethode werden künftig auch für die Hochdurchsatz-Präparation von Mischoxidkatalysatoren für andere heterogen katalysierte Reaktionen, z.B. Selektivoxidationen, eingesetzt. Es lassen sich so Mischkatalysatoren mit einer sehr homogenen Verteilung der Elemente erzeugen.

Unter der Annahme von 20 Sonnenleistungen (20000 W/m^2) ist bei einem Quadratmeterpreis von 900 EUR (Katalysatorelektrode + Reaktorkosten) und einer Haltbarkeit von 15 Jahren, Netzparität bei einer Effizienz der Wasserstoffherzeugung von ca. 10% erreichbar. Mit einem der gefundenen Katalysatoren konnten in Suspension solare Effizienzen von ca. 0,78% erreicht werden.



3.1 CO₂-Abtrennung

*Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner
Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik
und Anlagentechnik (LUAT)*

3.1.1 Einleitung

Der drohende Klimawandel und der Verbrauch von endlichen, fossilen Rohstoffen stellen globale Herausforderungen für unsere Gesellschaft dar. Der Klimawandel wird im Wesentlichen hervorgerufen durch anthropogen verursachte Emissionen von Kohlendioxid (CO₂) und anderen klimarelevanten Gasen, wodurch infolge eines Temperaturanstiegs in der Erdatmosphäre auch der Wasserdampfhaushalt der Atmosphäre verändert wird. Daher müssen die CO₂-Emissionen drastisch reduziert werden. Neben einem Umbau des auf fossilen Energieträgern basierenden Energiesystems auf erneuerbare Energien aus Wind und Sonne können die Abscheidung und die langfristige Bindung oder Kreislaufführung des abgeschiedenen CO₂ einen wichtigen Beitrag leisten. Die Kreislaufführung bzw. stoffliche Nutzung von CO₂ hat den Vorteil, dass fossile Rohstoffe eingespart werden können. Die Unter-Tage-Speicherung von CO₂ findet in Deutschland keine gesellschaftliche Akzeptanz, wird aber global als wichtiger Beitrag zum Klimaschutz angesehen

(IEA, siehe [1]). Die CO₂-Abtrennung oder -Abscheidung und die langfristige Speicherung werden im allgemeinen Sprachgebrauch als CCS-Technologien (Carbon Capture and Storage) bezeichnet und stehen für CO₂-Abtrennung und -Speicherung. CCU steht für CO₂-Abtrennung und -Nutzung (Carbon Capture and Utilisation), hierbei wird die gesamte Verfahrenskette bestehend aus einer CO₂-Abtrennung, einer Verdichtung auf einen höheren Druck, um das CO₂ transportieren zu können, und einer Nutzung, z.B. zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Stoffen wie Methan, Methanol oder Chemikalien. Somit gehören Power-to-X(P2X)-Technologien, bei denen aus Strom über Elektrolyse und eine CO₂-Einbindung Produkte hergestellt werden, zum CCU-Portfolio. Anhand der Abbildung 76 lässt sich dies graphisch verdeutlichen. Wird in der linken Abbildungshälfte die Abtrennung von CO₂ im Vordergrund gesehen, handelt es sich um die CCU-Kette. Steht der Einsatz von Strom im Vordergrund (links unten), spricht man von P2X-Technologien, die wiederum in P2G (Power-to-Gas), P2F (Power-to-Fuel) und P2C (Power-to-Chemicals) unterschieden werden können. Power-to-Heat, das ebenfalls zu den P2X-Technologien zählt, wird in diesem Zusammenhang nicht weiter betrachtet, da hiermit keine Nutzung von CO₂ verbunden ist.

Zentraler Verfahrensschritt all dieser Ketten ist die CO₂-Abtrennung, die im Folgenden näher beschrieben werden soll. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf weiterführende Literaturstellen wie [1, 2, 3].

3.1.2 Einteilung und Einsatz der verschiedenen Abscheideverfahren

3.1.2.1 Einteilung der Abscheideverfahren

Für die Abscheidung von CO₂ aus einem Rauchgas-/Abgas-Strom können unterschiedliche physikalisch-chemische Verfahren bzw. Prozesse eingesetzt werden.

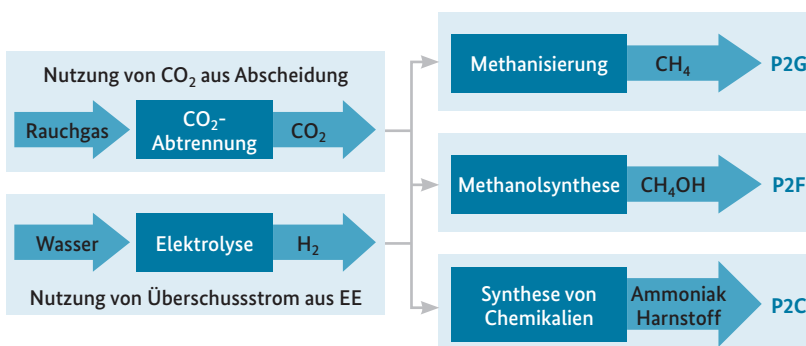


Abb. 76:
CCU und P2X-Technologien

Diese sind:

- Absorptionsverfahren,
- Verfahren mit Gas-Feststoff-Reaktionen,
- Adsorptionsverfahren,
- Kryogenverfahren,
- Membranverfahren und
- Verfahren mit einer natürlichen Einbindung.

Eine weitere Untergliederung nach physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, eingesetzten Waschmitteln bzw. Ab- und Adsorbentien und/oder speziellen Verfahren kann aus Abbildung 77 entnommen werden.

Verfahren mit Gas-Feststoff-Reaktionen

Bei dieser Verfahrensgruppe wird das CO₂ durch eine Gas-Feststoff-Reaktion an einen Feststoff (meist feste Metalloxide) gebunden. Dabei wird das CO₂ als Karbonat gebunden. Der Apparat, in dem diese Reaktion abläuft, ist der Karbonator. Als Feststoff wird oft das kostengünstige Kalziumoxid (CaO)

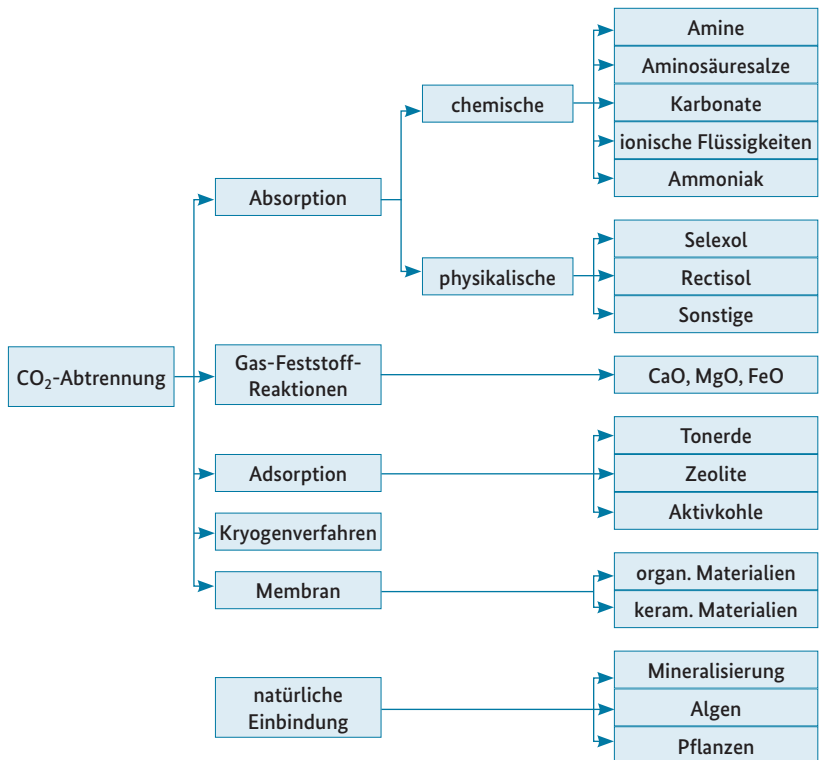


Abb. 77: Verschiedene physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten bzw. Prozesse und zugehörige Waschmittel, Ab- und Adsorbentien bzw. Verfahren für eine CO₂-Gaswäsche [1]

verwendet, das unter Aufnahme von CO₂ zum Kalziumkarbonat (CaCO₃) reagiert. Nach der Trennung des CO₂-abgereicherten Rauch-/Abgases und des Karbonats wird Letzteres im Calcinator durch Zufuhr von thermischer Energie wieder in CO₂ und CaO aufgetrennt und das hochreine CO₂ gewonnen und einer weiteren Nutzung zugeführt. Das CaO wird wieder in den Karbonator zurückgeführt.

Adsorptionsverfahren

Bedingt durch van-der-Waals-Kräfte (physikalische Kräfte) haften Moleküle auf der Oberfläche (Grenzfläche) eines Stoffes. Es handelt sich dabei um keine chemischen Bindungen, weshalb dieser Prozess auch als physikalische Adsorption oder Physisorption bezeichnet wird. Das CO₂ wird bei diesem Verfahren an der Oberfläche des Adsorbens angelagert. Die CO₂-Moleküle haben aber auch ein Bestreben, wieder desorbiert zu werden, wobei beide gegenläufigen Prozesse durch ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption beschrieben werden. Die Lage dieses Gleichgewichts wird durch den Druck bzw. die Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes, die Temperatur und die Eigenschaften und Größe der Grenzfläche bestimmt.

Kryogenvverfahren

Bei Kryogenvverfahren wird der Umstand genutzt, dass verschiedene Gas-komponenten unterschiedliche Kondensations- und Sublimationstemperaturen aufweisen. Das Kryogenvverfahren ist ein physikalisches Abtrennverfahren. Meist werden Rauchgaskomponenten wie Wasserdampf auskondensiert. Voraussetzung dabei ist allerdings, dass keine weiteren Gas-komponenten mit niedrigeren Kondensationstemperaturen vorliegen. Daher kommt dieses Verfahren beim Oxy-Fuel-Prozess zum Einsatz, bei dem durch Verbrennung mit reinem Sauerstoff verhindert wird, dass sich z.B. der niedrigsiedende Stickstoff auch im Rauch-/Abgas befindet.

Membranverfahren

Bei dieser Verfahrensgruppe wird eine Membran zur Trennung vom Atomen und/oder Molekülen genutzt. Diese werden aufgrund ihrer Größe durch die Poren der Membran transportiert oder zurückgehalten oder sie unterliegen unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten. Das Trennverfahren ist ein rein physikalisches. Es wird keine thermische Energie benötigt, was meist energetisch günstiger ist als andere Verfahren. Nachteilig ist der sehr hohe Membranflächenbedarf, was zu sehr großen Apparaten bzw. Anlagen führt.

Physikalische Absorptionsverfahren

Werden Atome oder Moleküle in Flüssigkeiten gelöst, so spricht man von Absorption. In diesem Fall wird das CO₂ durch intermolekulare Kräfte (in der Regel van-der-Waals-Kräfte) an dem absorbierenden Stoff gebunden. Das sich einstellende Gleichgewicht kann bei niedriger Konzentration und

einer idealen Lösung durch das Henry'sche Gesetz, bei hoher durch das Raoult'sche Gesetz beschrieben werden.

Chemische Absorptionsverfahren

Bei chemischen Absorptionsverfahren wird das CO₂ intermediär chemisch an einem Waschmittel gebunden, Waschmittel und Rauchgas werden getrennt und das CO₂ wird wieder durch eine thermisch induzierte Desorption freigesetzt. Dieser Teilstrom kann dann einer weiteren Nutzung zugeführt werden. Diese Verfahren sind die technisch am häufigsten eingesetzten.

Für die Auslegung und den technischen wie wirtschaftlichen Betrieb sind 3 Teilbereiche zu betrachten, die auch entsprechende Ansätze für eine Adaption des Verfahrens an den Prozess und eine Optimierung bieten:

- Wahl des Waschmittels (siehe auch Kapitel 3.1.3.1),
- Auslegung des eigentlichen Abscheideprozesses (siehe auch Kapitel 3.1.3.2) und
- Integration in den Prozess (Kraftwerk, industrieller Produktionsprozess; siehe auch Kapitel 3.1.3.3).

3.1.2.2 Einsatz in verschiedenen Prozessen (Kraftwerk, Thermoprozessanlage o.a.)

Der Einsatz der CO₂-Abtrennung erscheint wegen der emittierten Mengen in der Energiewirtschaft am zielgerichtetsten. Hierbei sind große zentrale Kraftwerke mit entsprechend großer Punktquelle an CO₂ im Fokus.

Diese Kraftwerke arbeiten mit einer Verbrennung des Brennstoffs, meist fossiler Provenienz, und nutzen die im Rauchgas enthaltene Energie zur Erzeugung von Dampf, der in der Dampfturbine Strom erzeugt. Das Rauchgas ist dabei Träger des CO₂. Eine CO₂-Abtrennung setzt an dieser Stelle an, d.h., sie trennt das CO₂ nach der Verbrennung ab – im Angelsächsischen wird die als Post-Combustion Capture PCC bezeichnet. Bei vielen Thermoprozessanlagen ist die Verbrennung ebenfalls der erste Verfahrensschritt, oft zur Erzeugung eines heißen Abgases, sodass das PCC-Verfahren darin ebenfalls zum Einsatz kommen kann.

Grundsätzlich entwickelt, aber nicht großtechnisch eingesetzt, ist die Vergasungstechnologie. In der Kraftwerkstechnik unter Einsatz von Kohle nennt man diesen Typus IGCC-Kraftwerk, was für Integrated Gasification Combined Cycle steht. Dies ist ein kombinierter Gas- und Dampfturbinenprozess, bei dem das Verbrennungsgas für die Gasturbine in einer in den

Prozess integrierter Vergasungseinheit erzeugt wird. Hierbei werden der Kohlenstoff bzw. seine Verbindungen wie CO und CO₂ aus dem Brenngas des Vergasers abgeschieden, bevor das Gas verbrannt wird. Daher heißt dieses Abtrennverfahren Pre-Combustion Capture.

Beim Oxy-Combustion-Capture-Verfahren erfolgt die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, also ohne den in der Atmosphäre enthaltenen Stickstoff. Daher besteht das Rauchgas aus diesem Verfahren im Wesentlichen aus Wasserdampf, H₂O und CO₂. Durch Abkühlung des gesamten Rauchgasstroms kann der Wasserdampf auskondensiert werden und es bleibt der CO₂-Strom übrig. Dieser ist allerdings noch mit einer nicht unerheblichen Anzahl an Spurenkomponenten verunreinigt.

Die drei verschiedenen Verfahren sind in Abbildung 78 dargestellt.

Kraftwerk mit einer CO₂-Abtrennung vor der Verbrennung (Pre-Combustion Capture)

Bei diesem Verfahren werden kohlenstoffhaltige Brennstoffe, z.B. Kohle, Biomasse oder Abfälle, bei Temperaturen von 1.000 °C bis 1.700 °C unter Zugabe von Sauerstoff und Wasserdampf (unterstöchiometrische Verbrennung) unter hohem Druck in einem Vergasungsreaktor in ein Synthesegas umgewandelt. Zur Erzeugung des notwendigen Sauerstoffs ist meist direkt eine Luftzerlegungsanlage integriert. Das Synthesegas besteht überwiegend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Es wird dann weiter gereinigt und unter Zugabe von Wasserdampf in einer CO-Shift-Einheit zu CO₂ und H₂ umgewandelt. An dieser Stelle, also noch vor einer weiteren Verbrennung des H₂, wird der CO₂-/H₂-Strom getrennt. Für die Trennung werden nasse Gaswäschen eingesetzt oder es werden die beiden Komponenten über Mem-

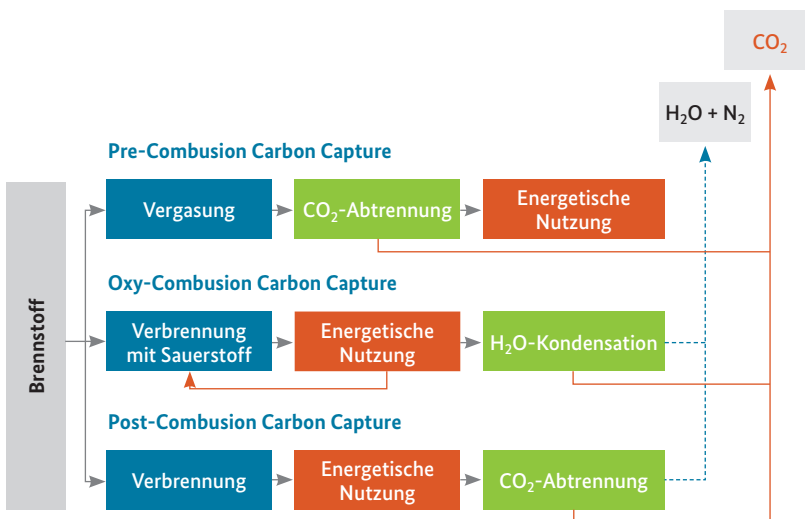


Abb. 78: Vereinfachte Schemata zur Einbindung eines CO₂-Abtrennverfahrens [1]

branen getrennt. H₂ als Energieträger kann z.B. in hocheffizienten Gas- und Dampfturbinen-Kombikraftwerken zur Elektrizitätserzeugung, als Brennstoff für Brennstoffzellen oder auch als Erdgasersatz und für synthetische Kraftstoffe verwendet werden (Abbildung 79a).

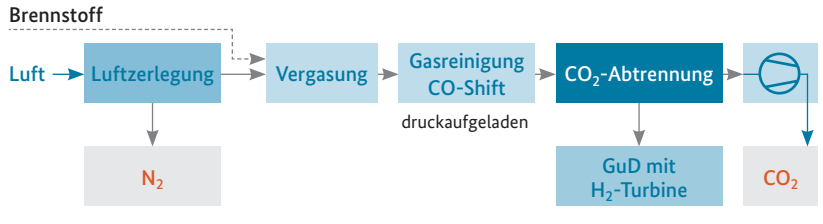


Abb. 79a: Vereinfachtes Schema eines Pre-Combustion-Capture-Verfahrens

Wird eine solche Vergasungseinheit in ein Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerk (CC Combined Cycle) integriert, spricht man von der IGCC-Technik (Integrated Gasification Combined Cycle). Sie wird – ohne CO₂-Abscheidung – seit den 80er Jahren in Kraftwerken in den USA sowie in Buggenum (NL) und in Puertollano (ES) betrieben.

Abbildung 79b zeigt die dazu eingesetzte CO₂-Abtrennung in einem höheren Detaillierungsgrad.

Oxy-Fuel-Kraftwerk mit einer CO₂-Abtrennung bei einer Verbrennung mit Sauerstoff (Oxy-Combustion Capture)

Wird ein fossil befeuertes Kraftwerk, z.B. auf Kohlebasis, nicht mit normaler Verbrennungsluft, sondern mit reinem Sauerstoff betrieben, dann entsteht damit der Oxy-Combustion-Prozess. Eine andere Bezeichnung ist auch Oxy-Fuel-Prozess oder -Kraftwerk. Für die Erzeugung des Sauerstoffs wird wieder eine Luftzerlegungsanlage eingesetzt.

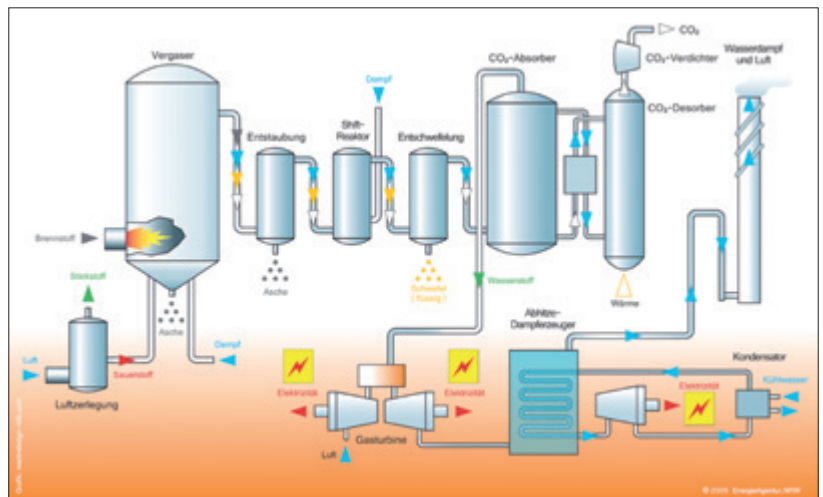


Abb. 79b: Prozessschema einer CO₂-Abtrennung für ein Kombikraftwerk mit vorgeschalteter Vergasung [1]

Beim klassischen Verbrennungsprozess mit Luft besteht das Rauchgas – neben weiteren Spurenstoffen – aus CO₂, H₂O und dem inerten Stickstoff N₂ aus der Verbrennungsluft. Beim Oxy-Combustion-Prozess nur aus CO₂ und H₂O.

Daher lässt sich jetzt durch ein Kryogenverfahren (Abkühlung des Rauchgases unter die Kondensationstemperatur des Wasserdampfs) das Wasser kondensieren und somit bei dieser Temperatur leicht das gasförmige CO₂ gewinnen. Da eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff zu unzulässig hohen Temperaturen führen würde, muss ein Großteil des gereinigten und abgekühlten Rauchgases rückgeführt werden (Abbildung 80a). Daher reichern sich Komponenten wie SO₂ u.a. im CO₂-Strom an und müssen aufwändig abgereinigt werden, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens negativ beeinflusst.

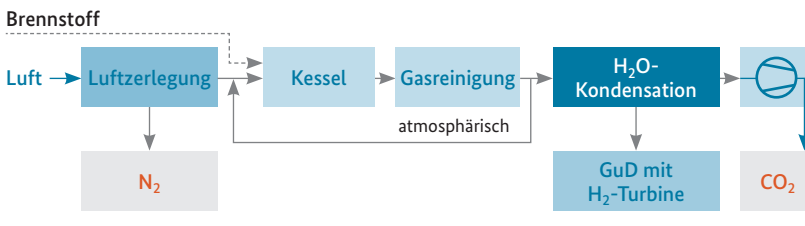


Abb. 80a:
Vereinfachtes Schema eines Oxy-Combustion-Capture-Verfahrens

Ein vereinfachtes Prozessschema für die CO₂-Abtrennung und Gasreinigung ist in Abbildung 80b dargestellt.

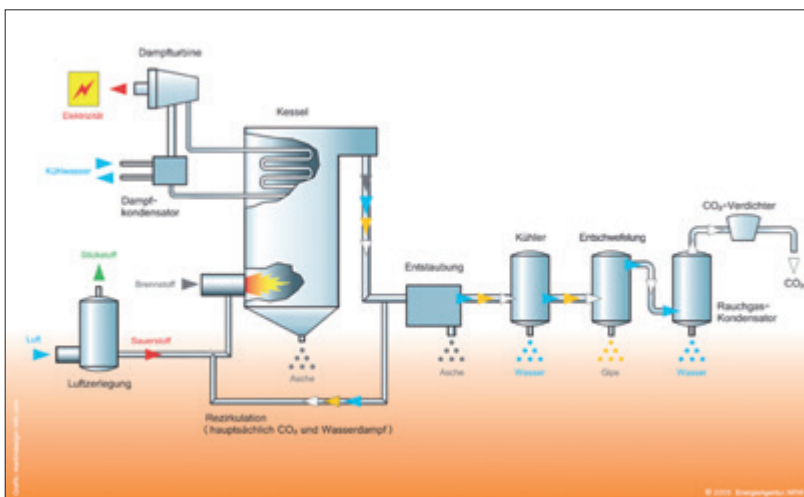


Abb. 80b:
Prozessschema einer CO₂-Abtrennung für ein Oxy-Fuel-Dampfkraftwerk [1]

3.1.2.3 Kombinationsmöglichkeiten von Abscheideprozess und zugrunde liegendem Grundprozess

In Kapitel 3.1.2.1 wurden verschiedene Abscheideverfahren und in Kapitel 3.1.2.2 verschiedene zugrundeliegende Prozesse für deren Einsatz angerissen. Zu diesen können der Literatur [4, 5, 6, 7] weiterführende Informationen entnommen werden. Welche CO₂-Abtrennverfahren sich grundsätzlich für welchen Prozess eignet, kann Tabelle 1 entnommen werden. Hierin wurde versucht, eine Verknüpfung zwischen beiden herzustellen. Sie kann lediglich zu einer ersten Orientierung dienen.

Tab. 1: Zuordnung von Abscheideprinzipien und Prozessvariante des Grundprozesses

Verfahrensprinzip	Pre-Combustion Capture	Oxy-Combustion Capture	Post-Combustion Capture
Chemische Absorption	Yellow	Light Blue	Green
Physikalische Absorption	Green	Light Blue	Red
Adsorption	Red	Light Blue	Red
Kryogen	Red	Light Blue	Red
Membran	Yellow	Light Blue	Yellow
Natürliche Einbindung	Yellow	Light Blue	Yellow
Kondensation einer Komponente	Light Blue	Green	Light Blue

- Verfahren der Wahl
- Verfahren möglich, aber eher unwirtschaftlich
- Verfahren in der Entwicklung
- Verfahren nicht relevant

Aus dieser Übersicht kann entnommen werden, dass sich für:

- Pre-Combustion-Capture-Verfahren (wegen des erhöhten Druckes, bei dem das erzeugte Synthesegas anfällt) bevorzugt eine physikalische Wäsche,
- Oxy-Combustion-Capture-Verfahren ein Kryogenvorverfahren (Kondensation von Wasserdampf) und
- Post-Combustion-Capture-Verfahren nahezu alle Verfahren (mit der Präferenz für eine chemische Wäsche)

eignen bzw. eine solche Kombination den derzeitigen Stand der Technik widerspiegelt.

Für jeden realen Einsatzfall muss natürlich eine Bewertung aufgrund einer individuellen Wichtung von Einzelfaktoren – technischer wie ökonomischer Natur – vorgenommen werden. Damit kann diese Matrix lediglich für eine Erstauswahl eines Abscheideprozesses für einen Einsatz für einen speziellen Anwendungsfall dienen.

In thermischen, fossil befeuerten Kraftwerken und Thermoprozessanlagen erfolgt die Umsetzung des Primärenergieträgers mit einem klassischen Verbrennungsverfahren. In diesem Zusammenhang werden im folgenden Kapitel die Auswahl und der Einsatz eines chemischen Waschverfahrens auf Basis von Aminen dargestellt und einige Auslegungsparameter erläutert.

3.1.3 Chemischer Waschprozess als Post-Combustion Capture für ein Kraftwerk

3.1.3.1 Wahl des Waschmittels

Für eine chemisorptive CO₂-Abtrennung in einem Post-Combustion-Prozess kommen im Wesentlichen die folgenden Substanzklassen in Frage:

- Alkanolamine,
- Alkalicarbonate,
- Aminosäuresalze,
- ionische Flüssigkeiten sowie
- Ammoniak.

Die wichtigsten Kriterien für die Auswahl eines Waschmittels sind die beiden Eigenschaftswerte:

- Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Aufnahme und
- Energiebedarf für die (Ab- bzw.) Desorption des gebundenen CO₂.

Dabei sollte natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst hoch und der Energiebedarf möglichst niedrig sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt letztendlich die notwendige Höhe einer Washkolonne und über den Energiebedarf die Kosten für die CO₂-Abtrennung.

Weitere stoffliche Eigenschaften des Waschmittels wie

- die Beladungskapazität mit CO₂,
- das Degradationsverhalten,
- das Korrosionsverhalten
- u.v.a.m.

sind für einen technischen wie wirtschaftlichen Betrieb ebenfalls von Wichtigkeit. Kriterien für ihre Auswahl sind in [1] detailliert dargestellt.

Die am meisten eingesetzte Substanzklasse bei den chemisorptiven Waschmitteln sind die Amine. Dabei hat sich Monoethanol-Amin (MEA) in einer Konzentration von 30 % in wässriger Lösung als Referenzwaschmittel etabliert, an dem andere Amine oder andere Waschmittel in ihrem reaktionskinetischen und energetischen Verhalten gemessen werden.

Die Auswahl eines Amins aus dieser sehr großen Substanzklasse erfolgt nach den Kriterien:

- chemische Reaktionskinetik
 - Stofftransport
 - Reaktionssystem und Phasengleichgewicht
- Aufnahmekapazität
- Absorptionsenthalpie

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ausschlaggebend (Gleichung R1):

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = \frac{dc_{Sorbens}}{dt} = k \cdot c_{CO_2} \cdot c_{Amin} \tag{R1}$$

Für k sind in Tabelle 2 einige Werte zusammengetragen [1].

Tab. 2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für 3 Amine und Piperazin [1]

Waschmittel (Sorbens)	k [m ³ /mol·s] bei angegebener Temperatur
MEA – Monoethanol-Amin	7,7 (30 °C)
DEA – Diethanol-Amin	3,2 (25 °C)
EDA – Ethylen-Diamin	15,1 (25 °C)
PZ – Piperazin	53,7 (25 °C)

Ein Beispiel für die Absorptionenthalpie von drei Aminen (MEA, DEA und MDEA) gibt Tabelle 3.

Tab. 3: Absorptionenthalpien für 3 Amine [1]

Amin	MEA Monoethanol-Amin	DEA Diethanol-Amin	MDEA Methyl-Diethanol-Amin
$\Delta H_{\text{abs}} (20 \text{ °C}) [\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}]$	1.9	1.6	1.1
$\Delta H_{\text{abs}} (80 \text{ °C}) [\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}]$	2.1	1.7	1.2

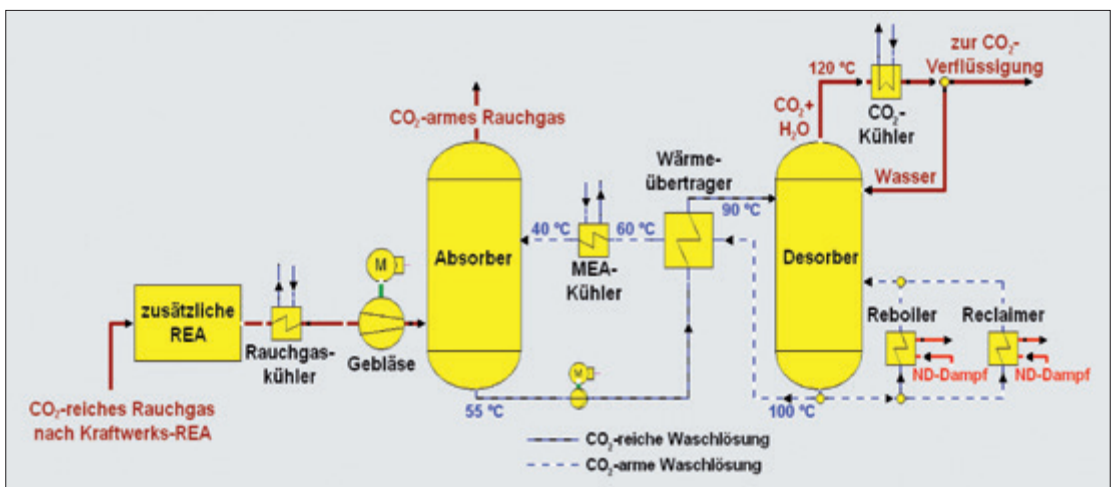
Weitere Werte sind in [1] zu finden.

3.1.3.2 Abscheideprozess

Das Grundprinzip einer chemischen Wäsche ist in Abbildung 81 dargestellt: Absorber- und Desorber-Kolonnen sind dabei die zentralen Apparate. Ein etwas detaillierteres Schema ist in Abbildung 8 als vereinfachtes R+I-Fließbild zu sehen. Darin sind insbesondere die Rauchgaskonditionierung (Vorwäsche mit NaOH) und der Hauptprozess abgegrenzt.

Der eigentlichen Abscheideeinheit vorgeschaltet ist ein Vorwäscher (zusätzliche REA), in dem das in der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) gereinigte Rauch-/Ab-Gas nachgereinigt wird, um den SO₂-/SO₃-Gehalt auf eine zulässige Konzentration (max. 10 mg SO₂/m³) zu reduzieren. Ohne diese Vorreinigung würde das SO₂/SO₃ am verwendeten Waschmittel chemisch gebunden und dieses damit degradieren. Der zwischen Vorwäscher und Absorber angeordnete Rauchgaskühler bringt den Gasstrom auf eine Temperatur zwischen 35 und 50 °C, abhängig vom verwendeten Waschmittel und anderen Prozessbedingungen in der Wascheinheit. Ebenfalls vor dem Ab-

Abb. 81:
Vereinfachtes Schema einer
CO₂-Wäsche [1]



sorber angeordnet ist ein Gebläse, das den Druckverlust der Gesamtanlage ausgleicht.

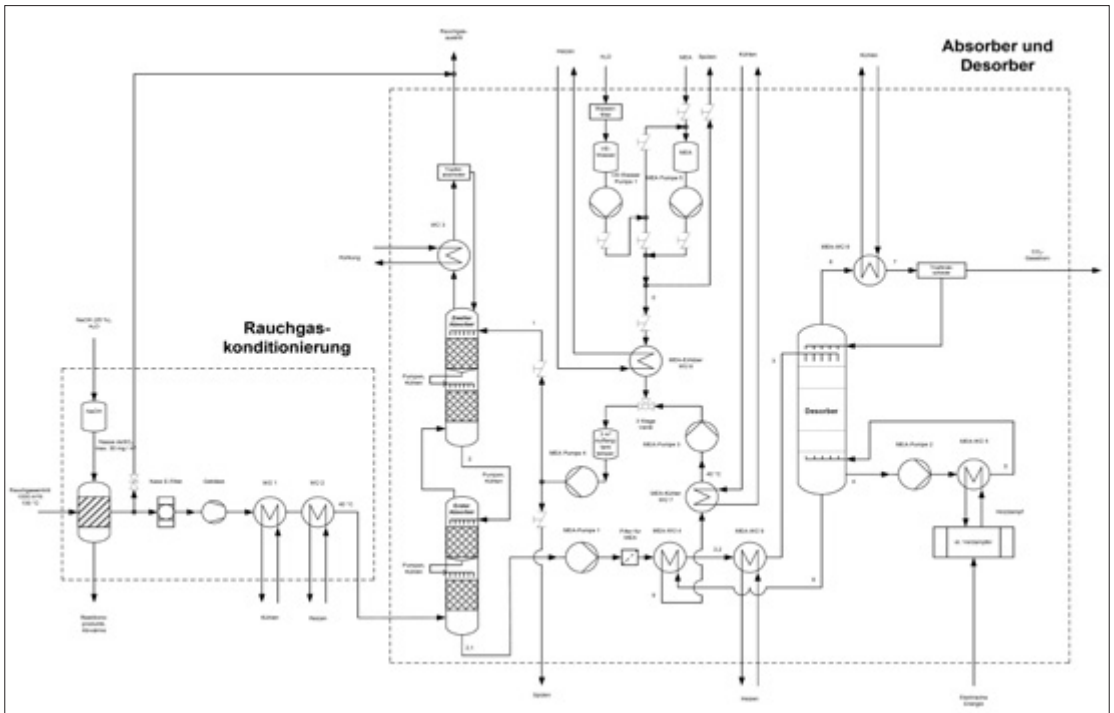
Der Absorber kann als

- Sprühabsorber oder
- Packungskolonne

ausgeführt werden.

Für Sprühabsorber ist ein breites Know-how aus der Rauchgasentschwefelung vorhanden. Für die CO₂-Abtrennung ist jedoch oft die Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Einbindung zu gering, so dass dies zu sehr hohen Kolonnen führen würde. Daher wird meist eine Packungskolonne verwendet, die wiederum mit einer strukturierten Packung oder einer Füllkörperschüttung ausgeführt werden kann. Bei beiden Varianten strömt das zu reinigende Rauch-/Ab-Gas von unten nach oben, das Waschmittel im Gegenstrom von oben nach unten durch die Kolonne. Dabei nimmt das schwach beladene (lean-loaded) Waschmittel das CO₂ aus dem Gasstrom auf, der Gasstrom wird CO₂-abgereichert, das Waschmittel reichert sich mit CO₂ an, es wird zu einem höher beladenen (rich-loaded) Solvent.

Abb. 82:
Vereinfachtes R+I-Schema
einer CO₂-Wäsche mit einer
zweigeteilten Absorberkolonne
und darin integrierter,
jeweiliger Zwischenkühlung



Zur Regenerierung des Waschmittels wird dieses über einen Wärmeübertrager in den Desorber geleitet. Dort wird es wieder oben eingedüst und strömt nach unten, einem Strippdampfstrom entgegen. Dieser Dampfstrom wird im Sumpf der Kolonne durch Wärmezufuhr (meist durch Dampf) aus der wässrigen Waschmittellösung erzeugt. Durch diese Temperaturerhöhung wird das CO₂ wieder aus dem Waschmittel desorptiv freigesetzt und am Kopf der Kolonne abgesaugt. Der Kopfkühler fungiert als Kondensator für den Dampfstrom, so dass relativ reines CO₂ anfällt, das dann für den Transport verdichtet werden kann. Das Waschmittel wird wieder auf die Lean-Konzentration abgereichert und über den Wärmeübertrager dem Absorber zugeführt, wodurch der Waschmittelstrom geschlossen ist.

In Abbildung 82 nicht dargestellt ist die Verdichtungseinheit, in der das CO₂ auf einen Druck von 100 bis 120 bar komprimiert wird. Die Verdichtung erfolgt mehrstufig mit entsprechenden Zwischenkühlungstufen, in denen der noch enthaltene Wasserdampf auskondensiert wird.

Das Wasser aus dem Kondensator und der Zwischenkühlung wird in den Waschmittelkreislauf zurückgeführt und damit im Wesentlichen die Wasserbilanz im Gesamtkreis geschlossen.

Ansatzpunkte für Auslegung und Betrieb

In Abbildung 83 sind die wichtigsten Ansatzpunkte für die Auslegung, den Betrieb und die Optimierung der CO₂-Abtrennanlage dargestellt. Sie können untergliedert werden in:

- Anlagendaten, wie Art und Aufbau der Kolonnen und deren Verschaltung,
- Basisdaten für die Abscheideanlage, die im Wesentlichen geometrische und strömungstechnische Informationen beinhalten,
- thermodynamische Daten für das Waschmittel und seine thermische Behandlung und
- kinetische Daten des Waschmittels.

Im Folgenden sind einige Anlagen-, Prozess- und Medien-Eigenschaften beispielhaft herausgestellt und beschrieben.

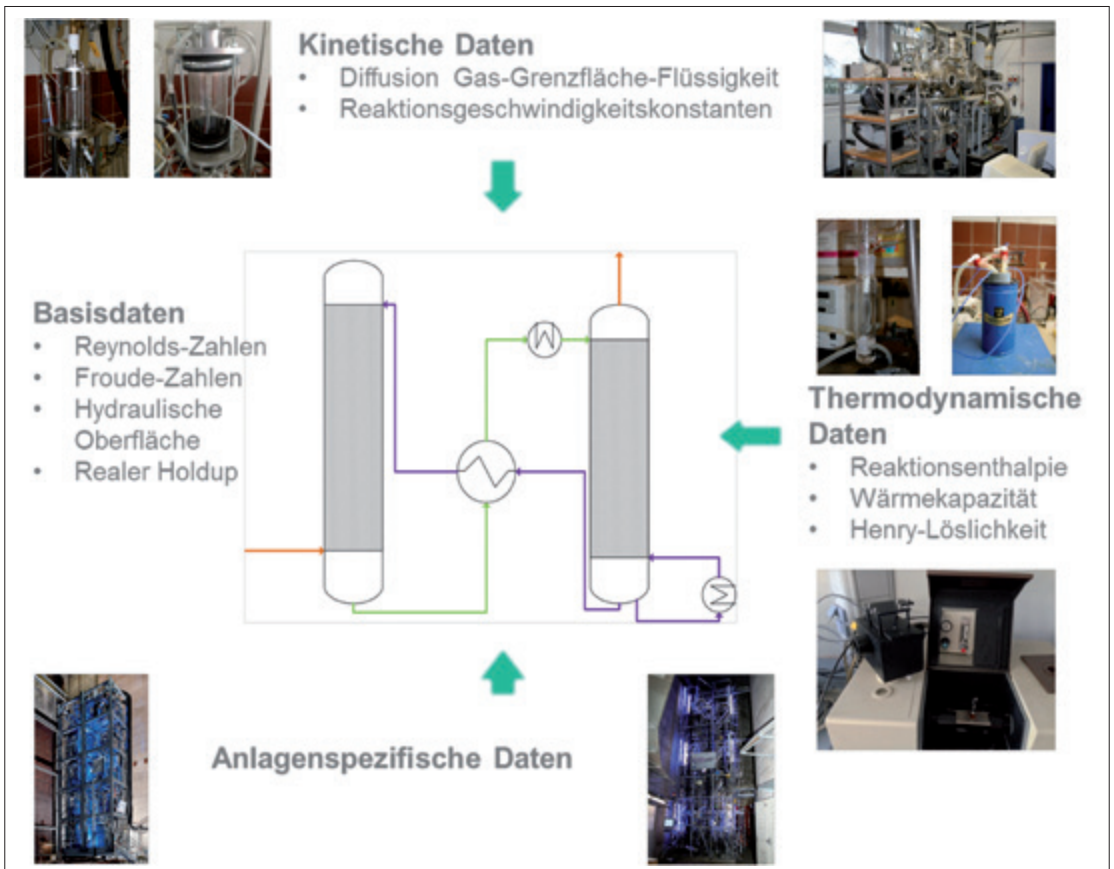
Temperaturen und deren Verläufe im Absorber

Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Flüssigphase als auch die Lage des Gleichgewichtszustandes werden durch die Festlegung der Rauchgas- und Waschmitteltemperatur am Absorbereintritt beeinflusst. Im Absorberkopf wird das regenerierte Waschmittel (Lean-Solvent) mit ca. 40 °C

zugeführt. Entlang des Weges bis zum Kolonnensumpf geht aufgrund des Konzentrationsgradienten ein CO_2 -Stoffstrom von der Gas- in die Flüssigphase über. Die dabei frei werdende Absorptionenthalpie wird im Wesentlichen vom fluiden Waschmittelstrom aufgenommen, der sich hierbei in Abhängigkeit der CO_2 -Absorptionenthalpie und der Vorbeladung bei binären Aminlösungen bis zu ca. 70 bis 80 °C erwärmt. Im Absorbersumpf weist das beladene Waschmittel (Rich-Solvent) eine Temperatur von ca. 55 ± 5 °C auf. Der Temperaturverlauf für das Waschmittel ist in Abbildung 10 dargestellt. Die horizontalen Balken geben den Phasenwechselstrom über der Kolonnenhöhe wider. Um die ausgeprägte Temperaturerhöhung im mittleren Teil der Kolonne zu vermindern und damit den Stoffübergang über der Höhe zu vergleichmäßigen, werden üblicherweise eine oder mehrere Zwischenkühlungsstufen integriert (vergleiche Abbildung 82).

Bei der Festlegung und Einstellung der Prozesstemperaturen muss stets die Gesamtwasserbilanz im System erfüllt werden. Darüber hinaus ist der Temperaturbereich nach oben durch die abnehmende Gleichgewichtsbeladung und nach unten durch die Verlangsamung der Reaktionskinetik begrenzt.

Abb. 83:
Ansatzpunkte zur
Auslegung und Optimierung
des Abscheideprozesses

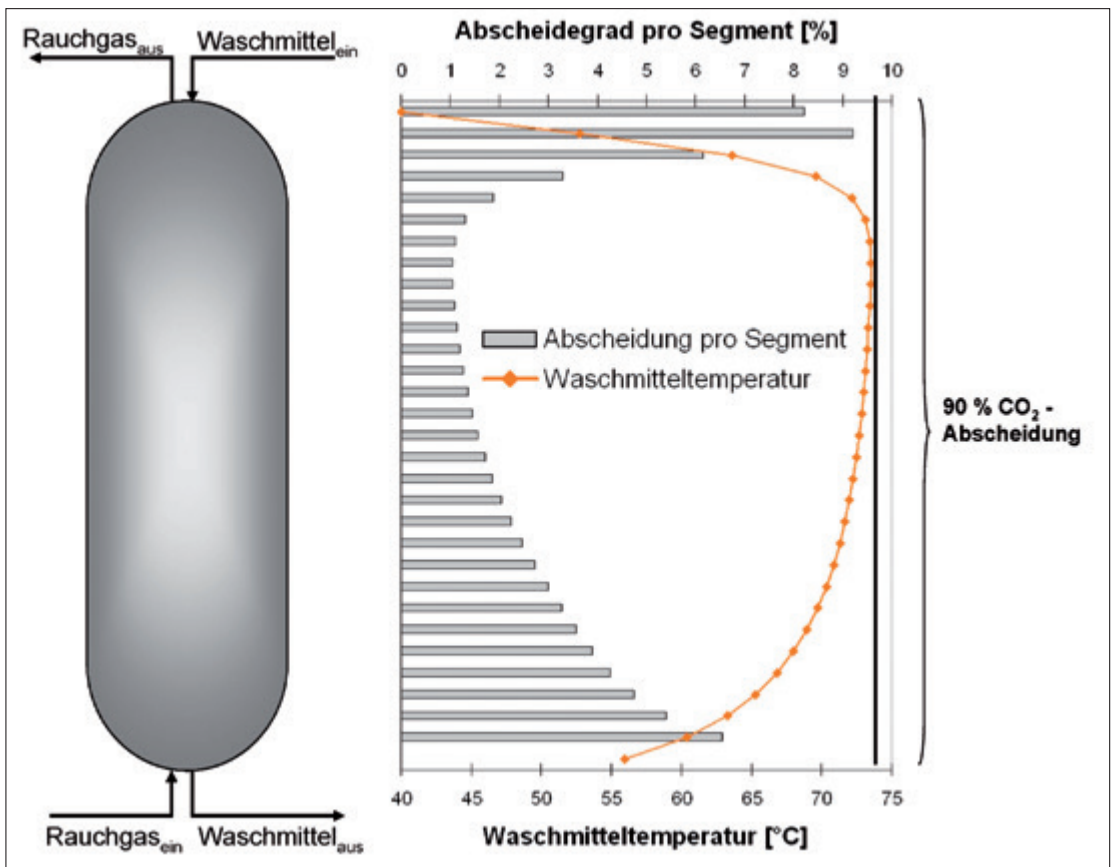


Temperaturen im Desorber

Die maximal erreichbare Desorber-Temperatur ist durch den Druck und die Verdampfungstemperatur der niedrigsiedenden Komponente festgelegt. Will man das chemische Gleichgewicht verschieben, um die Waschmittelregeneration durch Beschleunigung der Desorptionskinetik zu beschleunigen, so ist eine Temperatursteigerung bei höheren Drücken vorzunehmen. Diese ist aber begrenzt durch hierbei verstärkt ablaufende Waschmittelzersetzung und Korrosion. Für Prozesse mit wässrigen Aminlösungen werden typische Desorberdrücke von 1 bis 3 bar bei Sumpftemperaturen von 120 bis 135 °C eingestellt.

Entsprechend ihrem Dampfdrucks werden auch Amine im Abgasstrom am Kolonnenkopf vorliegen. Um deren Emission zu vermeiden, ist am Desorberkopf ein weiterer Wäscher vorgesehen. Die Reinheit des CO₂-Stroms nach diesem Wäscher beträgt – je nach Prozessbedingungen – zwischen 95 % und 99,99 %.

Abb. 84:
Temperaturverlauf des
Waschmittels in der
Absorberkolonne



Waschmittelstrom

Verfahrenstechnisch wichtig und gleichzeitig sehr einfach zu beeinflussen und zu optimieren ist der Waschmittelstrom. Er legt direkt den Energieaufwand im Verdampfer des Desorbers fest. Dieser steigt mit zunehmendem Massenstrom. Weiterhin bestimmt er über die Mengenbilanz die Konzentrationsdifferenz zwischen „rich loading“ und „lean loading“. Bei gleichbleibendem Abscheidegrad führt die Abnahme des Waschmittelstroms zu einem niedrigeren „lean loading“. Für ein vorgegebenes Waschmittel, einen konstanten CO₂-Abtrenngrad (meist wird 90 % gewählt) und ansonsten konstanten Prozessbedingungen lässt sich über eine Variation des Waschmittelstroms bei gleichzeitiger Anpassung des Energiebedarfs das energetische Minimum ermitteln.

Weitere Prozessparameter, die auf die Performance des Prozesses wirken, sind:

- Waschmittel-Stabilität und -Korrosionsbeständigkeit,
- thermische Degradation,
- oxidative Degradation,
- Reaktion mit anorganischen und organischen Säuren,
- irreversible Nebenreaktionen mit CO₂,
- Korrosion von Anlagenteilen
- u.v.a.m.

3.1.3.3 Integration in den Kraftwerksprozess

Wird eine CO₂-Abscheideanlage z.B. in einen Kraftwerksprozess integriert, dann ist natürlich die rauchgasseitige Verbindung erforderlich. Zusätzlich wird jedoch Dampf für die Regeneration des Waschmittels im Desorber benötigt. Dieser wird typischerweise aus der Überstromleitung zwischen MD- und ND-Dampfturbinenteil entnommen (siehe Abbildung 85; „Dampfauskopplung“). Dieser Dampf steht dann allerdings nicht mehr zu Stromerzeugung zur Verfügung, der Nettostromerzeugungswirkungsgrad des Kraftwerks sinkt. Gleichzeitig wird elektrische Energie für den Antrieb der Pumpen und Gebläse im Abscheideprozess benötigt. Dieser wird dem Generator entnommen, wodurch dieser Wirkungsgrad weiter sinkt. Um die Temperaturen im Abscheideprozess einzustellen, wird zusätzlich Kühlleistung aus dem Kühlturm benötigt. Über alle drei Stoff- bzw. Energieströme besteht eine starke Kopplung, die aber andererseits ein Potenzial für eine energetische Optimierung des Gesamtprozesses darstellt.

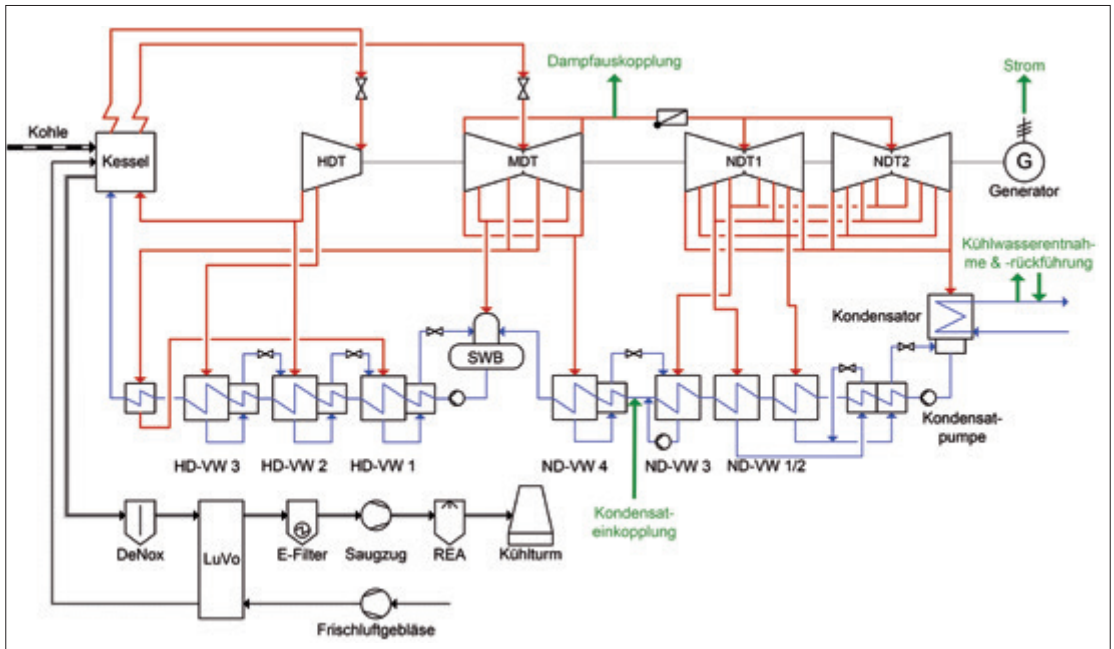


Abb. 85:
Vereinfachte Darstellung
eines Kraftwerksprozesses;
die Schnittstellen mit der
CO₂-Wäsche bzw. dem
CO₂-Verdichter sind mit
grünen Pfeilen dargestellt

In Tabelle 4 sind übersichtlich die Energieform, die entsprechende Anlagenkomponente und der Einsatzzweck dargestellt.

Tab. 4: Verschiedene Energieformen und ihr Verwendungszweck [1]

Energieform	Komponenten	Einsatzzweck
Elektrische Energie	<ul style="list-style-type: none"> • modifizierte REA • zusätzliches Gebläse • CO₂-Wäsche • CO₂-Verdichter 	<ul style="list-style-type: none"> • Reduktion des SO_x-Anteils < 10 ppm • Kompensation der Druckverluste im Absorber • Waschmittelumlauf • Verflüssigung des CO₂
Thermische Energie (zuzuführende Wärme)	<ul style="list-style-type: none"> • Reboiler • Reclaimer 	<ul style="list-style-type: none"> • Regenerierung des Waschmittels • Aufkochen des Waschmittels
Thermische Energie (abzuführende Wärme)	<ul style="list-style-type: none"> • Rauchgaskühler • Waschmittelkühler • Zwischenkühler der CO₂-Verdichtung 	<ul style="list-style-type: none"> • Verbesserung der Absorption und Reduzierung des Eigenbedarfs für das zusätzliche Gebläse • Verbesserung der Absorption • energetische Optimierung der CO₂-Verdichtung sowie Abscheidung von Wasser

Auch für die Einbindung ins Kraftwerk stehen verschiedene Ansatzpunkte für eine Optimierung zur Verfügung, die nur stichpunktartig werden sollen:

- Wärmebedarf von CO₂-Wäsche und CO₂-Verdichter,
- Kühlbedarf von CO₂-Wäsche und CO₂-Verdichter,
- Integration der CO₂-Wäsche und des CO₂-Verdichters in das Kraftwerk
- u.v.a.m.

Für weitere Details wird auf weiterführende Literatur verwiesen [1].

3.1.4 Resümee

Die CO₂-Abtrennung ist ein technisch weit entwickelter Prozess, der aber unter vornehmlich energetischen und damit wirtschaftlichen Gesichtspunkten noch Optimierungspotenziale aufweist.

Er wird bei der Erdgasaufbereitung und dem sogenannten Enhanced Gas and Oil Recovery seit vielen Jahren – z.B. in Kanada – erfolgreich eingesetzt.

Das jeweilige Abtrennverfahren muss an die Erfordernisse und Gegebenheiten des CO₂-emittierenden Hauptprozesses angepasst werden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere fossil befeuerte Kraftwerke und Thermoprozessanlagen zu nennen.

Der Einsatz von abgetrenntem CO₂ unter Nutzung von Strom aus erneuerbaren Quellen zur Herstellung von Gasen, Brennstoffen und/oder Chemikalien (CCU bzw. P2X) ist eine Möglichkeit, die Emission aus unvermeidlichen CO₂-Quellen zu reduzieren.

Forschungsprogramme zur stofflichen Nutzung von CO₂ und deutlich sichtbares Engagement von zahlreichen Unternehmen aus der chemischen Industrie unterstreichen die Notwendigkeit für die Weiterentwicklung der vorgestellten CO₂-Abscheidungstechnologien.

In Deutschland ist die CO₂-Speicherung gesellschaftlich nicht gewollt. Weltweit gesehen stellt sie jedoch ein immens wichtiges Werkzeug zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen dar.

Die CO₂-Abtrenntechnologie sollte daher in Forschung und Entwicklung weiter vorangetrieben werden.

Formelzeichen und chemische Abkürzungen

c [mol/m ³]	Konzentration
k [1/s]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
t [s]	Zeit

DEA	Diethanol-Amin
DETA	Diethyl-Amin
MEA	Monoethanol-Amin
MDEA	Methyl-Diethanol-Amin
EDA	Ethylen-Diamin
PZ	Piperazin

Literatur und Quellen:

- [1] Fishedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M. (Hrsg.): CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [2] Stolten, D.; Scherer, V. (Eds.): Efficient Carbon Capture for Coal Fired Power Plants. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [3] Kuckshinrichs, W. et al.: Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂. Schriftenreihe des Forschungszentrums Jülich Band 60, 2010.
- [4] Görner, K.: Technische Verbrennungssysteme – Grundlagen, Modellbildung und Simulation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
- [5] Strauß, K.: Kraftwerkstechnik. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [6] Effenberger, H.: Dampferzeugung. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [7] Rebban, E.: Energiehandbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

3.2 EffiCO₂ – Neue Absorbentien zur effizienteren CO₂-Abtrennung

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1003

Projektkoordination: Frank Hellmers, Evonik Creavis GmbH

Projektpartner: Universität Erlangen-Nürnberg, Universität Duisburg-Essen

3.2.1 Einleitung

Die weltweite jährliche anthropogene CO₂-Emission durch die Nutzung fossiler Rohstoffe betrug im Jahr 2011 rund 34 Gt. (BMW, 2013). Auch in Zukunft wird ein Großteil der benötigten Energie durch fossile Energieträger bereitgestellt werden (BP, 2013). Um den notwendigen Energiebedarf auch in Zukunft zu decken, bei gleichzeitiger Reduzierung der CO₂-Emissionen sind Technologien notwendig, die eine effiziente Abtrennung des CO₂ aus Industrie- und Abgasen ermöglichen. Größere Punktemissionsquellen CO₂-haltiger Industrie- und Abgase treten in vielen Industriebereichen auf, wie z. B. in der chemischen Produktion, Zement und Kalkherstellung, Kraftwerkswirtschaft, oder auch der Eisen und Stahlverhüttung. In den meisten industriellen Abgasströmen ist CO₂ in nur geringer Konzentration oder in verunreinigter Form vorhanden. Um das CO₂ zu verwerten anstatt zu emittieren, ist eine CO₂-Abtrennung und Aufreinigung erforderlich. Die derzeit verfügbaren Verfahren haben allerdings den erheblichen Nachteil, dass neben dem hohen Energiebedarf für die Regeneration des Absorptionsmittels auch ein hoher Verbrauch an Absorbentien die Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt. Es besteht somit ein Bedarf an deutlich besseren, effizienteren Absorbentien für die CO₂-Abtrennung. Erst damit kann die notwendige Wirtschaftlichkeit zur CO₂-Abtrennung und -Verwertung erzielt werden.

Im Rahmen des Verbundprojektes „Neue Absorbentien zur effizienteren CO₂-Abtrennung – EffiCO₂“ wurden sowohl neue Absorbentien zur CO₂-Abtrennung, als auch ein Gesamtprozess zur effizienteren CO₂-Abtrennung entwickelt. Die Technologie sollte hierbei in möglichst vielen Bereichen anwendbar sein (Chemische Industrie, Zement und Kalkherstellung, Eisen und Stahlverhüttung, Kraftwerksbereich etc.) und im Anschluss an das öffentlich geförderte Projekt zur Marktreife gebracht werden.

3.2.2 Projektbeschreibung

Das Ziel des Verbundprojekts war die Erforschung neuer, universell einsetzbarer Absorbentien für eine energiesparende und ressourcenschonende CO₂-Abscheidungstechnologie auf Basis neuer und erheblich verbesserter Absorbentien. Die Kernpunkte der Aufgabenstellung umfassten hierbei:

- Verbesserung der Wirksamkeit und der Stabilität der Absorbentien.
- Die Reduzierung des Absorbensverbrauchs.
- Reduzierung des Energiebedarfs für die Regenerierung.

Zur Erforschung und Entwicklung sollten vielversprechende Absorbentien aus verschiedenen Stoffklassen für die CO₂-Abtrennung maßgeschneidert synthetisiert werden. Sowohl Amine und Aminosäuren als auch ionische Flüssigkeiten sollten für eine möglichst breite und detaillierte Evaluierung herangezogen werden. Eine Untersuchung der Wirkmechanismen der Absorbentien sollte dabei helfen, durch gezielte chemische Modifikationen maßgeschneiderte Substanzen entwickelt zu können. Für Absorbentien, die sich hierbei als besonders vielversprechend erwiesen, sollten effiziente Syntheseverfahren ausgearbeitet werden. Die entwickelten Strukturen sollten anschließend zunächst nach Ausschlusskriterien (wie z.B. Toxizität, Preis, CO₂-Kapazität) gescreent und die aussichtsreichen Kandidaten umfangreich nach Lastenheftkriterien experimentell evaluiert werden. Zur Untersuchung der Absorbentien im realen Rauchgas, sollte für das Projekt eine Versuchsanlage im Schornsteinfuß des Kraftwerkes Herne gebaut werden. Mit Hilfe einer Abbildung des Gesamtprozesses durch Simulation, sollten die Ergebnisse der Laborevaluierung und der Experimente in der Versuchsanlage zusammengeführt werden. Auf Basis dieser Simulationen sollte der neue Gesamtprozess hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit bewertet werden. Dabei sollten nicht nur die erwartenden Prozesskosten, sondern auch die Apparatedimensionen und die damit verbundenen Investitionskosten berücksichtigt werden. Abschließend sollte mit Hilfe eines Life-Cycle-Assessment Ökobilanzen für die aussichtsreichsten Absorbentien erstellt werden.

3.2.3 Ergebnisse

Im Projekt EffiCO₂ wurden CO₂-Absorbentien mit deutlichen Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik entwickelt und im Labor sowie im realen Rauchgas getestet. Darüber hinaus wurden Gesamtprozesse simuliert und dabei die wirtschaftlichen und ökologischen Auswirkungen bei einem

Einsatz dieser Absorbentien im Kraftwerksbereich evaluiert. Erkenntnisse hinsichtlich der Strukturwirkungsbeziehungen über die verschiedenen Substanzklassen hinweg und die Auswirkungen der CO₂-Wäsche auf der Anwenderseite im Energiebereich konnten gewonnen werden.

Im Verlauf des Projektes wurden insbesondere zwei vielversprechende Absorbentien gefunden, wobei es sich zum einen um eine Aminosäure und zum anderen ein Amin handelt. Diese Moleküle wurden ausgiebig charakterisiert, um Kenntnisse über die chemische Stabilität, die CO₂-Löslichkeit, die Wärmekapazität, die Absorptionenthalpie sowie die Reaktionskinetik zu erhalten. Zudem wurde experimentell der CO₂-Hub zwischen zwei definierten Temperaturen ermittelt. Im Vergleich zum Stand der Technik

(MEA) konnte der CO₂-Hub signifikant verbessert werden. Des Weiteren wurden neue Stoffsysteme identifiziert, die als Kinetikpromotoren eingesetzt, die Absorptionsrate deutlich steigern können.

Um diese Neuentwicklungen nicht nur unter idealisierten Laborbedingungen zu untersuchen, sondern auch unter realen Bedingungen, wurde zudem eine Versuchsanlage entwickelt. Diese wurde im Schornsteinfuß des Heizkraftwerkes in Herne errichtet und in Betrieb genommen (Abbildung 86).

Zur Simulation eines gesamten Kraftwerksprozesses mit nachgeschalteter CO₂-Abtrennung wurden die Stärken der Simulationsprogramme Aspen und EBSILON kombiniert. Hierzu wurden Schnittstellen identifiziert und eine Kommunikation beider Programme ermöglicht, um den Gesamtprozess optimal abzubilden.



Abb. 86:
Versuchsanlage im Schornsteinfuß des Heizkraftwerkes in Herne bestehend aus einer Waschkolonne, einer Absorptionskolonne sowie einer Desorptionskolonne.

Die Stromgestehungskosten können mit dem CO₂-Waschmittel amino-säurebasierten Waschmittel um ca. 3 % gegenüber MEA reduziert werden, obwohl die Investitionen und die variablen Betriebskosten für die CO₂-Wäsche größer sind. Diese negativen Effekte werden durch den besseren Anlagen-Nettowirkungsgrad (ca. 2 Prozentpunkte) überkompensiert. Dieser höhere Nettowirkungsgrad bewirkt eine Reduktion der CO₂-Emissionen von etwa 120 kgCO₂/tCO₂.

3.2.4 Verwertung

Die im Projekt neu entwickelten Absorbentien wurden durch die folgenden Patentanmeldungen geschützt:

- „Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung“.
DE102012200566A1.
- „Verfahren und Absorptionsmedium zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung“ DE102012200907A1.
- „Absorptionsmedium und Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung“. DE102013010035.A1
- „Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung“
DE102012222157.A1

Im Anschluss an das öffentlich geförderten Projektes sollen die neu entwickelten Absorbentien zur Marktreife gebracht werden. Als Zielmarkt kommt nicht nur der Rauchgasmarkt sondern auch der Erdgasmarkt und verschiedene andere Industriebereiche in Frage. Die Absorbentien müssen auf die Anforderungen in den verschiedenen Anwendungen allerdings weiter getestet und optimiert werden.

3.3 CO₂-Kompressor – Entwicklung eines miniaturisierten, ölfreien CO₂-Kompressors mit integriertem, CO₂-gekühltem Elektromotorantrieb für CO₂-Großwärmepumpen

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1014

Projektkoordination: Dr. Gerd Janson, KSB AG

Projektpartner: Universität Stuttgart, Hochschule Mannheim, Technische Universität Kaiserslautern

3.3.1 Erläuterung der Ausgangslage

Die Europäische Wärmepumpenvereinigung geht davon aus, dass mit Wärmepumpen 20 % der gesamten europäischen Reduktionsziele für CO₂-Emissionen bestritten werden können. Wenn von Wärmepumpenmärkten gesprochen wird, dann spricht man oft nur von Märkten der Kleinwärmepumpen (bis Leistungen von 40 kW thermisch). Die Märkte der Großwärmepumpen (ab Leistungen von 40 kW thermisch) sind viel weniger weitentwickelt als bei Kleinwärmepumpen. Als Einstiegsmarkt für CO₂-Wärmepumpen ist die Bereitstellung von Warmwasser und Heizwasser für Gebäude besonders interessant. Bei einem Einsatz von CO₂ als Kältemittel in Wärmepumpen verhindert die bisher notwendige Ölschmierung aus thermodynamischen Gründen (Vermischung von CO₂ und Öl und damit Veränderung der Eigenschaften des Arbeitsmediums CO₂) die Erreichung der angestrebten Wirkungsgrade und somit die Verbreitung von CO₂ als Kältemittel. CO₂ hat gegenüber den heute verwendeten, nichtnatürlichen Kältemitteln den Vorteil, dass es bei der Freisetzung ein- bis zweitausend Mal weniger zum Treibhauseffekt beiträgt als chlorfreie Fluorkohlenwasserstoffe. Unter den natürlichen Kältemitteln ist CO₂ als einziges weder toxisch (wie Ammoniak) noch brennbar (wie Propan und Butan). Dies alles sind Gründe, dass natürliche Kältemittel nur selten eingesetzt werden. Der Wärmepumpentechnologie fehlen hierzu effiziente, ölfreie Hochdruck-Kompressoren für CO₂-Wärmepumpen.

3.3.2 Projektbeschreibung

3.3.2.1 Ziel des Vorhabens

Ziel des Vorhabens waren Entwicklung, Bau und Test des Versuchsträgers eines ölfreien CO₂-Kompressors mit integriertem, CO₂-gekühltem Motor-

antrieb für CO₂-Kompressions-Wärmepumpen. Der Versuchsträger sollte im thermischen Leistungsbereich von ca. 80 kW und mehr mit einem hohen Verbreitungspotenzial z.B. zur Erwärmung von Brauch- und Heizwasser in gewerblichen Anlagen (Wohnanlagen, Wäschereien, Bäder) geeignet sein. Die Entwicklung eines neuartigen, miniaturisierten, ölfreien CO₂-Kompressors mit integriertem, CO₂-gekühltem Elektromotorantrieb sollte den Bau von CO₂-Großwärmepumpen ermöglichen, um somit bisher ungenutzte Potenziale der Niedertemperaturwärme zu erschließen. Hierbei soll CO₂ als Prozessmedium innerhalb der Großwärmepumpe genutzt werden, da es sich durch hervorragende Eigenschaften bzgl. Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit eignet. Für eine effiziente Gestaltung des Verdichtungsprozesses ist auf Seite des Antriebssystems, der Rotordynamik, der Lagerungssysteme und bei der aerodynamischen Gestaltung der miniaturisierten Verdichterkomponenten in technisch bisher noch nicht erforschte Bereiche vorzustoßen. Die Aussichten versprechen einen effizienten CO₂-Verdichter, der durch Verwendung des Treibhausgases CO₂ mit seiner Funktionsweise, seinen umwelttechnischen Vorteilen und seiner Effizienz einen bedeutsamen Beitrag zur Erschließung des Niedertemperaturwärmepotenzials beitragen kann.

3.3.2.2 Umsetzung des Projektes: stoffliche Eignung

Die genannten Zielsetzungen haben u.a. insofern wissenschaftlichen Neuheitscharakter, als z.B. die erforderliche CO₂-Druckerhöhung vom subkritischen in den überkritischen Zustand, v.a. sehr kleiner CO₂-Mengen in sehr kleinen Turboverdichtern mit Laufraddurchmessern von ca. 20 mm, noch nicht mit hinreichender Genauigkeit modelliert werden konnte. Des Weiteren waren ölfreie, gasdynamische Lagersysteme für derartige Anwendungen und Randbedingungen noch nicht entwickelt. Der erforderliche Hochdrehzahl-Elektroantrieb sowie die unabdingbare Leistungselektronik samt Mess-, Steuer- und Regelungstechnik konnten ebenfalls nicht durch den Stand der Technik dargestellt werden und waren daher ebenso zu entwickeln. CO₂ ist wegen seiner hohen volumetrischen Heizleistung ein überaus effizientes Arbeitsmittel zur Erzeugung von Hochtemperaturwärme in Wärmepumpen. Es ist aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften dazu geeignet, in Wärmepumpen hohe Vorlauftemperaturen zu liefern, wie sie z.B. für Heizsysteme im Altbau typisch sind. CO₂ ist allgemein verfügbar, da es bei der energetischen Nutzung fossiler Energieträger in großen Mengen anfällt.

3.3.2.3 Umsetzung des Projektes: energetische Eignung

Bei CO₂-Wärmepumpen ist zur Erreichung ausreichend hoher Leistungsziffern eine transkritische Prozessführung unabdingbar. Mit transkritisch wird

der Übergang vom überkritischen in den subkritischen Zustand und umgekehrt beschrieben. Damit findet die Wärmeabgabe nicht wie bei konventionellen Wärmepumpen unter konstanter Temperatur, sondern bei einer gleitenden Temperatur auf einer Isobaren statt.

3.3.2.4 Umsetzung des Projektes: technische Eignung/ Machbarkeit

Wird in Kompressions-Wärmepumpen CO₂ als Arbeitsmedium eingesetzt, muss der Enddruck im Verdichter auf 80 bar und mehr angehoben werden. Derartig hohe Drücke werden für den betrachteten Leistungsbereich (thermische Leistung ≥ 50 kW) in bis heute ausgeführten Anlagen mit Kolben- oder Schraubenverdichtern realisiert. Beide Verdichter-Technologien haben den inhärenten Nachteil, Öl in das Arbeitsmedium einzutragen. Auch nachgeschaltete Ölabscheider können dieses Öl nicht völlig entfernen. Die Folge ist eine Minderung der Leistungsziffer, eine Verschlechterung des Wärmeübergangs in Verdampfer und Kondensator durch den sich auf den Wärmeübertrager niederschlagenden Ölfilm und – daraus resultierend – die Notwendigkeit, die Flächen der beiden Wärmeübertrager zu vergrößern. Wünschenswert wären daher Verdichter bei denen kein Öl in das Arbeitsmedium eingetragene wird. Eine Möglichkeit, der Einsatz von Radialverdichtern, deren Rotoren in CO₂ gasgelagert sind. Die angestrebte Leistungsziffer von 4 in Kombination mit Bauraum- und Kostenrestriktionen und der angestrebten thermischen Leistung von 80 kW führt dabei zu mehrstufigen Hochdrehzahlkonzepten mit gekapselten elektrischen Antrieb und sehr kleinen Laufraddurchmessern (ca. 20mm). Solche mehrstufigen CO₂-Kompressoren und ihre hochdrehenden gekapselten Elektroantriebe sind aktuell nicht am Markt verfügbar. Die Entwicklung sollte im unteren Bereich des Baugrößenspektrums erfolgen, da hier die Wirkungsgradminderungen durch Strömungsgrenzschicht- und Verlusteffekte am stärksten ausgeprägt sind.

3.3.3 Ergebnisse des Vorhabens

Arbeitspaket 1: Entwicklung Hochdrehzahl-Lagerung und -Abdichtung des CO₂-Kompressors

Die erforderlichen kleinen CO₂-Volumenströme bedingen eine miniaturisierte Kompressorbauweise, welche wiederum Drehzahlen von bis zu 180.000 U/min erfordert. Dafür waren mit dem Prozessmedium CO₂ geschmierte Gaslager zu entwickeln. Dies sollte durch die Erarbeitung einer Theorie für die bislang vorliegenden weitgehend empirischen Kenntnisse über Gaslager geschehen, um grundsätzliche Zusammenhänge über Gasmenigen, -Druck und -Geschwindigkeiten im Gaslager darstellen zu können.

Arbeitspaket 2: Aerodynamische und hydrodynamische Auslegung des CO₂-Kompressors

Die Strömung in den Kompressorstufen war in Folge der Dominanz der Grenzschichten in miniaturisierten Strömungsführungen durch existierende Theorien nicht hinreichend beschreibbar. In Simulationen sollten daher zuerst die Stufen-Druckziffern, -Schluckziffern und Wirkungsgrade der zu entwickelnden Kompressorstufen analysiert werden. Darüber hinaus waren grundsätzliche Zusammenhänge des während des Verdichtungsprozesses auftretenden Übergangs vom aerodynamischen (gasförmigen) zum hydrodynamischen (überkritischen) Zustand von CO₂ zu untersuchen und in Modellen zu beschreiben.

Arbeitspaket 3: Modellierung und experimentelle Untersuchung der Mechanik, v.a. Rotordynamik und gasdynamische Scherkraftverluste im Hochdrehzahl-Elektroantrieb

Die Modellierung der Rotordynamik eines Rotors, bestehend aus gasgelagerter Welle, Anker des Elektromotors und einer noch zu bestimmenden Zahl von Kompressorstufen (>1) war Gegenstand dieses Arbeitspaketes. Dabei mussten die kritischen Drehzahlen dieses Systems einen genügend großen Abstand zu allen potenziellen Betriebspunkten des Kompressors aufweisen. Mit dem in diesem Arbeitspaket entwickelten Modell sollten im Arbeitspaket 5 die Komponenten des Rotors entwickelt werden. Durch den Reibungswiderstand des mit hoher Drehzahl (>100.000 U/min) im umgebenden Gas rotierenden Ankers im Motor entstehen Reibungs- und somit Druckverluste. Im Falle eines gasförmigen Mediums spricht man von aerodynamischen Verlusten. In Simulationen sollten Modelle und Werte generiert werden, die eng mit den dazu bestehenden Theorien abgeglichen werden können. Damit sollten diese Theorien verifiziert bzw. bestätigt werden, um im Arbeitspaket 5 mit deren Hilfe die Scherkraftverluste im Motor zu minimieren.

Arbeitspaket 4: Grundlagenforschung zur Entwicklung des Hochdrehzahl-Elektroantriebs

Der Motor des miniaturisierten CO₂-Kompressors muss im Drehzahlbereich von ca. 80.000-180.000 U/min betrieben werden, um alle notwendigen Betriebsbereiche des Kompressors anfahren zu können. Um dies zu realisieren, war eine hierfür geeignete Leistungselektronik zu entwickeln. Dabei wurde ein nahezu konstantes Antriebsmoment über den ganzen Drehzahlbereich angestrebt. Die Leistung ändert sich daher etwa proportional zur Drehzahl. Im Motor entstehen v.a. Kupferverluste in den Kupferwicklungen des Stators sowie Eisenverluste in den Motorblechen. Diese waren in Simulationen für die Steuerfrequenz im Einzelnen nachzuweisen, um grundsätzliche Zusammenhänge zwischen Hysterese- und Wirbelstromverlusten sowie Frequenzen im vorliegenden Kilohertz-Bereich herzustellen. Für die Regelfrequenz

waren darüber hinaus gehende Simulationen durchzuführen, um grundsätzliche Zusammenhänge zwischen hochfrequenter Anregung und Dämpfung zu untersuchen und in Modelle darzustellen.

Arbeitspaket 5: Entwicklung und Test der Schlüsselkomponenten und Teilsysteme

Bzgl. der notwendigen Prüfung ihrer System-Funktionalität sollten ursprünglich die Kombinationen folgender Teilsysteme untersucht werden: Elektroantrieb-Gaslager, Elektroantrieb-Scherkraftminderungshülse und Elektroantrieb-Gaslager-Kompressoreinzelstufe sowie die Leistungselektronik für die Versorgung, Messung, Steuerung und Regelung.

Arbeitspaket 6: Entwicklung, Bau und Test des Funktionsmusters

Die in den Entwicklungsschritten für die Einzelkomponenten erhaltenen Ergebnisse mussten in das Funktionsmuster-Gesamtsystem zusammengeführt werden. Dabei beeinflussten sich die Einzelkomponenten zwangsweise gegenseitig (z.B. Schwingungserregung). Bzgl. der Anforderungen an den CO₂-Kompressor waren Versuche zur Aspekten Baubarkeit, Gesamtfunktionalität und Leistungsdaten (Druck, Temperatur und Wirkungsgrad) durchzuführen. Die Herstellung und Montage des Funktionsmusters war konzeptionell so durchzuführen, dass alle Schritte einzeln bewertet und dokumentiert werden konnten. Dies war erforderlich, da für derlei miniaturisierte Kraft- und Arbeitsmaschinen der angestrebten Leistungsklassen (bis 50 kW elektrische bzw. 200 kW thermische Leistung der Wärmepumpe) keine gesicherten Kenntnisse über Baubarkeit und Montage existierten. Weiterhin war sicherzustellen, dass alle erkannten Fehlentwicklungen als solche kenntlich gemacht werden und dass die Funktionsmuster reproduziert werden können.



Abb. 87:
Prüfling in seiner
Entlüftungsbox
im CO₂-Kreislauf

3.3.4 Verwertung

3.3.4.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Erkenntnisse aus dem Projekt können derzeit nicht direkt wirtschaftlich erfolgreich genutzt werden, da die einzelnen technologischen Perspektiven sich noch nicht als marktreif erwiesen haben. Mögliche Anwendungen der Ergebnisse sind Gaslager, Turbogeneratoren, Hochdrehzahlanwendungen im Allgemeinen. Der Zeithorizont beträgt 5 Jahre, weitere Transfer-Forschungsprojekte sind notwendig.

3.3.4.2 Wissenschaftliche Erfolgsaussichten

In dem Forschungsvorhaben wurden an vielen Stellen die bestehenden Theorien analysiert, ergänzt und experimentell überprüft. Die Nutzung der Theorien zum Beispiel über Reibungsverluste bei hohen Drehzahlen lassen sich direkt in anderen Forschungsprojekten verwenden. Die Abweichungen der bisherigen Theorie zu den Berechnungen und Experimenten des Projektes stellen grundsätzlich die bestehenden Erfahrungswerte in ähnlichen fluiddynamischen Umgebungen in Frage, hierzu werden weitere Forschungen angestrebt. Ähnliche Strömungssituationen sind beispielsweise bei Schwungradspeichern, Pumpen und Turbinen bekannt, deren Verhalten meist durch tradierte Annahmen beschrieben wird. Durch die Ergebnisse des Verbundes können diese Annahmen nun systematisch in Frage gestellt und überprüft werden. Die Ergebnisse der Teilprojekte werden von den Hochschulen in weiteren Publikationen der Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt. Einige Ergebnisse, wie die Laufradauslegung und die Antriebseinheit werden im Projekt HDTG (Hochdrehzahl-Turboexpander-Generator) im Programm ATEM weiter erforscht und auf andere Anwendungsfelder angepasst. (Projektpartner: KSB AG, TTI Turbo Technik GmbH, Ruhr-Uni Bochum, Technische Universität Kaiserslautern)

3.4 InnovA² – Innovative Apparate- und Anlagenkonzepte zur Steigerung der Effizienz von Produktionsprozessen

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1013

Projektkoordination: Prof. Dr. Stephan Scholl, TU Braunschweig

Projektpartner: Universität Kassel, Helmut-Schmidt-Universität – Universität der Bundeswehr Hamburg, Technische Universität München, Universität Paderborn, Bayer Technology Services GmbH, DEG Engineering GmbH, Evonik Industries AG, LANXESS Deutschland GmbH, Linde, Merck, Wieland-Werke Aktiengesellschaft

3.4.1 Einleitung

Die Steigerung der Energieeffizienz von Produktionsverfahren der Prozessindustrie leistet einen erheblichen Beitrag zur Erreichung der von der Bundesregierung angestrebten Klimaschutzziele. Die Wärmeintegration stellt dabei ein bewährtes Mittel dar, prozessinterne Wärmebedarfe mit ebensolchen Wärmeangeboten zu kombinieren und so den Primärenergiebedarf eines Prozesses zu reduzieren. Dies ermöglicht gleichzeitig eine Reduzierung der Betriebsmittel auf der Heiz- wie auf der Kühlseite. Für die erfolgreiche Umsetzung einer Wärmeintegrationsmaßnahme muss diese

- apparate- und anlagentechnisch machbar,
- prozesstechnisch in allen geforderten Betriebs- und Lastzuständen betreibbar sowie
- wirtschaftlich vorteilhaft

sein. Die Machbarkeit von Wärmeintegrationsmaßnahmen wird oft durch die zur Verfügung stehende Temperaturdifferenz zwischen wärmeabgebender und wärmeaufnehmender Seite begrenzt. Hier sind apparative Lösungen gesucht, die bei kleinen Temperaturdifferenzen sicher und stabil Wärme

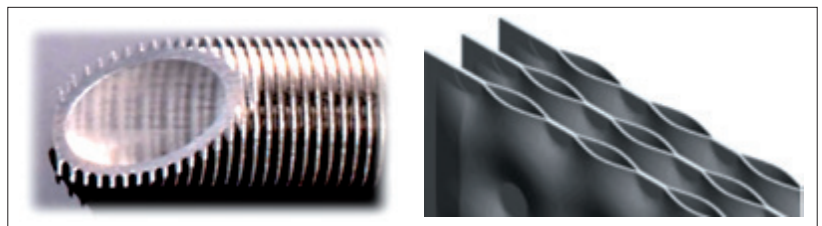


Abb. 88:
Berippte Rohre
(links, Fa. Wieland AG)
und Kissenplatten (rechts,
Fa. DEG Engineering GmbH)

übertragen können. Besonders vorteilhaft geschieht dies bei Verdampfungs- oder Kondensationsvorgängen, da hier bei (nahezu) konstanter Temperatur große Wärmeströme übertragen werden. Dabei müssen die zur Wärmeintegration eingesetzten Apparate ein besonders verlässliches Betriebsverhalten aufweisen, da sie gleichzeitig zwei Verfahrensfunktionen – Wärmeabfuhr aus dem heißen und Wärmezufuhr zu dem kalten Strom – erfüllen. Zusätzlich müssen die Apparate kostengünstig in ihren Investitionen und Betriebskosten sein. Die Betreiber von Produktionsanlagen sind daher an dieser Stelle besonders zurückhaltend beim Einsatz noch nicht oder wenig erprobter Apparatebauformen, da potentiell technologische Risiken für gleich zwei Verfahrensfunktionen bestehen.

Gleichzeitig sind auf dem Markt innovative Apparatebauformen verfügbar, die potentiell die geforderten Wärmeübertragungseigenschaften aufweisen – stabile Wärmeübertragung bei kleinen treibenden Temperaturdifferenzen –, für die jedoch noch keine – oder nur sehr wenige – entsprechenden Referenzanwendungen vorliegen. Aufgrund fehlender Anwendungsreferenzen und öffentlich verfügbarer orientierender Auslegungsgrundlagen ist diesen innovativen Apparatetechnologien der Marktzugang erschwert. Zwei solcher innovativer Wärmeübertragerbauformen wurden im InnovA²-Verbundprojekt sowohl als Verdampfer wie als Kondensator untersucht: berippte Rohre und Kissenplatten, siehe Abb. 88. Zusätzlich wurde das Konzept eines Multistream-Kondensators zur getrennten Enthitzung, Kondensation und Unterkühlung eines Brüdenstromes betrachtet. Dadurch ist eine exergetisch vorteilhafte Kondensation durch gezieltere Temperaturführung des Kühlmediums möglich.

Berippte Rohre sind zwar im Bereich der Kälte-, Heizungs- und Klimatechnik vielfach eingesetzt, werden dort jedoch fast immer aus Kupfer oder entsprechenden Legierungen hergestellt. In der Prozessindustrie kommen in der Regel Apparate aus Normal- oder Edelstahl zum Einsatz. Dafür waren zu Beginn von InnovA² in der öffentlichen Literatur keine Leistungsdaten oder Auslegungsgrundlagen verfügbar. Gleiches galt für den Einsatz von Kissenplattenapparaten als Naturumlaufverdampfer. Naturumlaufverdampfer sind besonders kostengünstig, da sie geringe spezifische Investitionen [€/m²] mit minimalen Betriebskosten vereinen. Für Kissenplattenapparate als Kondensatoren existierten erste Berechnungsansätze, die jedoch nur auf einer sehr eingeschränkten Datenbasis abgesichert waren.

3.4.2 Projektbeschreibung

Im Rahmen von InnovA² sollten für diese innovativen Wärmeübertragerbauformen daher

- das Wärmeübertragungsverhalten für unterschiedliche Stoffsysteme und Betriebsbedingungen untersucht,
- darauf aufbauend experimentell abgesicherte Berechnungsansätze zur orientierenden Auslegung derartiger Apparate sowie
- Methoden und Ansätze zur Potenzialabschätzung zur Steigerung der prozesslichen Energieeffizienz bei Einsatz dieser Apparatetypen entwickelt und schließlich
- Methoden zur ökonomischen und ökologischen Bewertung von Prozessen sowie Prozessalternativen unter Einsatz der Apparatebauformen etabliert

werden. Dies wurde durch ein koordiniertes Zusammenwirken experimenteller und theoretischer Arbeiten erreicht. In Laboranlagen bei den fünf akademischen Forschungspartnern erfolgten Laboruntersuchungen zur experimentellen Charakterisierung und Leistungsbewertung der fünf Wärmeübertragertypen. Diese wurden an reduzierten Apparategeometrien (Einzelrohr, Rohrbündel, Einzelplatte, Plattenpaket) sowie mit festgelegten Modellstoffsystemen durchgeführt. Ebenso wurde eine einheitliche Vorgehensweise zur Ermittlung der experimentellen Rohdaten, zur Erstellung von Stoff- und Wärmebilanzen, zur fluiddynamischen und wärmetechnischen Auswertung und Datenverdichtung sowie zur Etablierung von Kennzahlbeziehungen zur orientierenden Leistungsbewertung der untersuchten Bauformen vorgenommen. Diese sollten insbesondere mit dem apparativen Stand der Technik, nämlich den Einsatz zylindrischer Glattrohre aus Normal- oder Edelstahl, verglichen werden können.

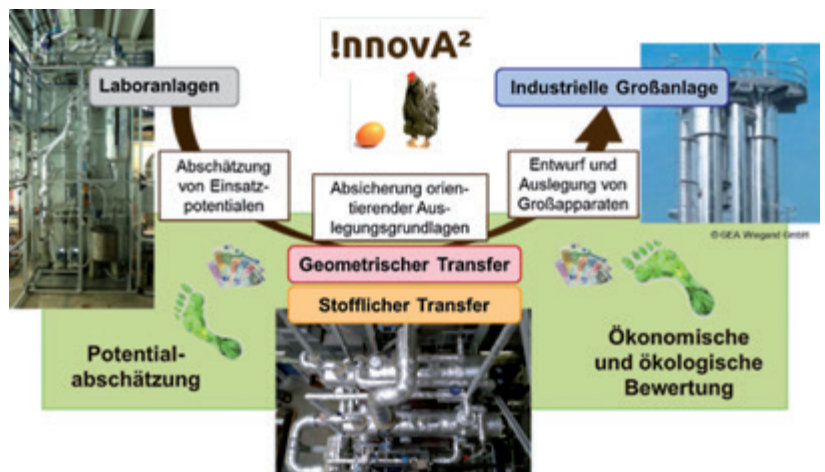


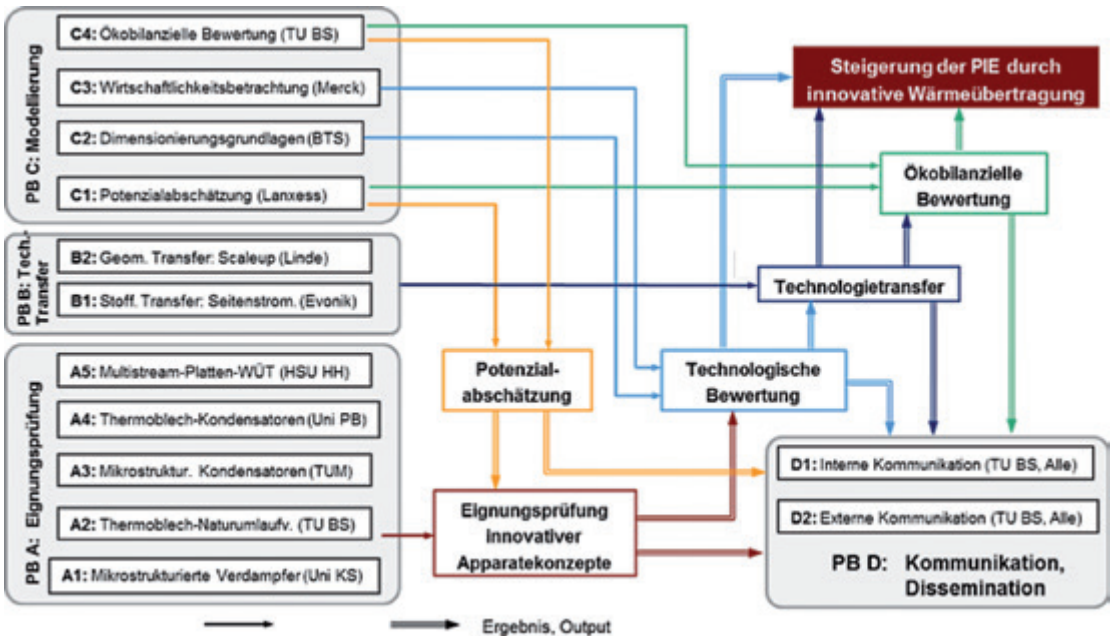
Abb. 89:
Zugrunde liegender
Forschungsansatz
von InnovA²

Auf Basis dieser Laboruntersuchungen konnten vorteilhafte Einsatzbereiche und Anwendungen identifiziert und in entsprechende Entscheidungshinweise umgesetzt werden.

Der Transfer der Laborergebnisse und die Überprüfung ihrer Tauglichkeit auch für großtechnische Anlagen erforderte einen parallelen Ansatz auf zwei Wegen, siehe Abb. 89: einen geometrischen Transfer durch experimentelle Untersuchungen an größerskaligen Technikumsanlagen sowie einen stofflichen Transfer durch Einsatz typischer industrieller Stoffsysteme. Bezogen auf die Wärmeleistung wie die wärmeübertragende Fläche wurde dabei etwa eine Größenordnung überbrückt: Labor ca. 1 m² und 10 ... 30 kW, Technikum ca. 10 m² und 100 ... 300 kW. Die Versuche zur Verdampfung und Kondensation an berippten Rohren erfolgten im Technikum der Linde Engineering in Höllriegelskreuth, die Versuche am Kissenplattenverdampfer und -kondensator im Technikum der Bayer Technology Services GmbH in Leverkusen.

Die experimentelle Leistungscharakterisierung der neuen Bauformen und ihre Bewertung relativ zum zylindrischen Glattrrohr als Stand der Technik ermöglichte die vergleichende ökonomische und ökologische Bewertung von Apparate- und Prozessalternativen. Dazu wurde insbesondere für die ökologische Bewertung von energie- und stoffwandelnden Prozessen ein neuer Modellierungsansatz, das sog. 3-Ebenen-Modell, entwickelt. Dies erlaubt die modulare und strukturierte Abbildung eines verfahrenstechnischen Prozesses sowie seiner Einbettung in eine betriebs-, energie- und versorgungstechnische Infrastruktur.

Abb. 90: Struktur des Verbundprojektes mit Projektbereichen PB und zugehörigen Teilprojekten



Zur Erreichung dieser Ziele wurde das Verbundprojekt InnovA² in vier Projektbereiche mit jeweils bis zu fünf Teilprojekten gegliedert, siehe Abb. 90. Darin ist auch die Verknüpfung der einzelnen Projektbereiche, Teilprojekte und Bearbeitungsinhalte dargestellt.

3.4.3 Ergebnisse

Für alle untersuchten Apparatebauformen konnte aus den Experimenten eine umfangreiche, öffentlich verfügbare Datenbasis zur fluiddynamischen und thermischen Leistungsbewertung gewonnen werden. Ziel war es, insbesondere Anwendern aus der Prozessindustrie Auslegungsgrundlagen zur orientierenden Bewertung der untersuchten Apparatebauformen speziell in Relation zum zylindrischen Glattrohr als Referenz zur Verfügung zu stellen. Von besonderem Wert ist dabei, dass diese Daten nach einer einheitlichen, transparenten und dokumentierten Vorgehensweise für alle Experimente ermittelt werden. Dazu war es z. B. auch erforderlich, Festlegungen zur

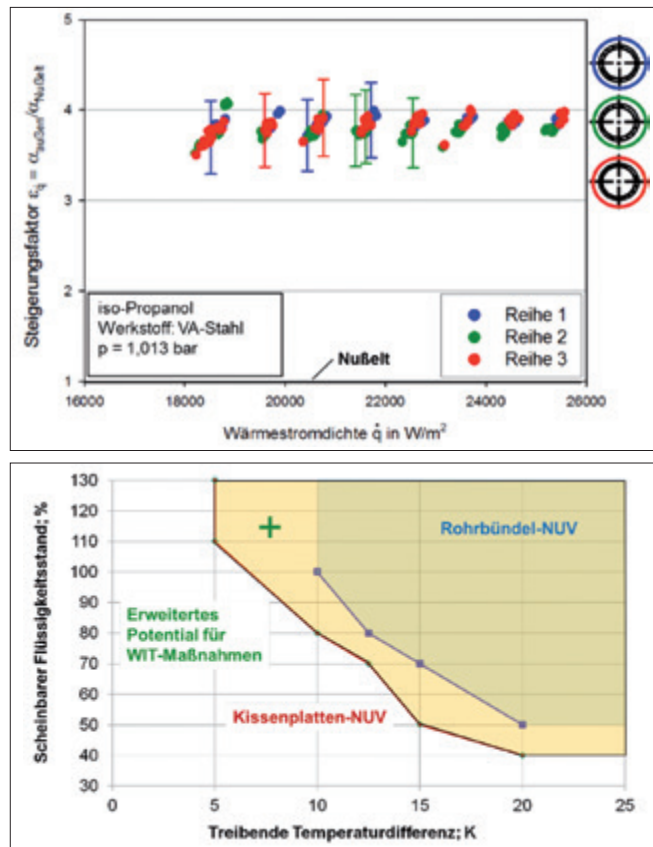


Abb. 91: Beispielhafte Ergebnisse aus InnovA². Oben: Erhöhung des Wärmeübergangs an berippten Rohren im Vergleich zum Glattrohr; Unten: Betriebsfenster für Naturumlaufverdampfer in Kissenplatten- vs. Rohrbündelbauweise für Wasser bei $p_{\text{abs}} = 200 \text{ mbar}$

Ermittlung der relevanten wärmeübertragenden Fläche eines Rippenrohr- oder Kissenplattenwärmeübertragers zu treffen.

Stellvertretend zeigt Abb. 91 Ergebnisse zur Kondensation von Isopropanol an drei übereinander angeordneten Rippenrohren aus Edelstahl sowie zum Betriebsverhalten eines Naturumlaufverdampfers in Kissenplattenbauweise. Für die Rippenrohre ist die Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten bei der Kondensation an den Rippenrohren gegenüber der Berechnung nach der Nusseltschen Theorie für das Glattrohr dargestellt. Man erkennt einen um den Faktor 3,5 bis 4 höheren Wärmeübergangskoeffizienten. Ferner ist zu erkennen, dass der Wärmeübergang von der obersten ersten Rohrreihe zur untersten dritten Rohrreihe abnimmt. Diese als Inundationseffekt bezeichnete Abnahme des Wärmeübergangs ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als bei einem äquivalenten Glattrohrbündel. Grund hierfür ist die verbesserte Drainagewirkung von Rippen gegenüber einer ebenen Oberfläche: vom oberen Rohr abtropfendes Kondensat wird schneller abgeleitet und führt nicht – oder nur in geringem Maße – zu einer Erhöhung der Kondensat-schichtdicke der darunter liegenden Rohre.

Abb. 91 unten zeigt einen Vergleich für das Betriebsfenster eines Naturumlaufverdampfers in Kissenplattenbauweise im Vergleich mit einem Standard-Glattrohrbündel für Wasser bei $p_{abs} = 200$ mbar. Charakteristische Betriebsparameter sind der scheinbare Flüssigkeitsstand, i. e. der Flüssigkeitsstand im zugehörigen Brüdenabscheider bezogen auf die Rohrlänge bzw. Plattenhöhe, sowie die treibende Temperaturdifferenz zwischen Heiz- und Verdampfungsseite. Letztere ist bei Wärmeintegrationsmaßnahmen prozessbedingt festgelegt. Das für eine Wärmeintegration erschließbare Potenzial ist umso größer, je kleiner die benötigte Temperaturdifferenz zwischen wärmeabgebender und wärmeaufnehmender Seite ist. Man erkennt, dass in dem gesamten untersuchten Bereich das Betriebsfenster des Kissenplattenapparates deutlich größer ist als das eines Rohrbündelapparates. Insbesondere bei hohen scheinbaren Flüssigkeitsständen beträgt die erforderliche treibende Temperaturdifferenz des Kissenplattenapparates nur ca. 60 % des Rohrbündels. Damit können Wärmeintegrationspotenziale bei kleinen treibenden Temperaturdifferenz erschlossen werden, die bei Einsatz eines Glattrohrbündelapparates nicht zugänglich wären. Analoge Ergebnisse wurden für die Verdampfung an berippten Rohre, die Kondensation in Kissenplattenkondensatoren sowie für einen Multistream-Plattenkondensator erzielt.

Die aus den Experimenten abgeleiteten Berechnungsansätze folgen dem etablierten Konzept von Kennzahlbeziehungen und erlauben die Berechnung flächenermittelter Wärmeübergangskoeffizienten für die verschiedenen Konfigurationen. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine geeignete Rückführung eines Apparates mit Kissenplatten oder berippten Rohren auf

eine äquivalente Ausführung als zylindrische Glattrohre auch eine Einbindung der Berechnungsansätze in gängige kommerzielle Simulationsprogramme für Wärmeüberträger möglich ist.

3.4.4 Verwertung

Die Ergebnisse können von verschiedenen Akteuren entlang der Wertschöpfungskette für Wärmeübertrager, Prozess- und Anlagendesign genutzt werden. Betreiber von Produktionsprozessen können als Anwender der entsprechenden apparativen Technologien potentielle Anwendungsfälle identifizieren und eine vergleichende Bewertung der technologischen Tauglichkeit wie wirtschaftlichen Vorteilhaftigkeit gegenüber Glattrohren vornehmen. Für Wärmeintegrationsmaßnahmen können die erforderliche treibende Temperaturdifferenz reduziert und damit bisher nicht zugängliche Energieeffizienzpotenziale erschlossen werden. Auf Basis der Projektergebnisse kann eine orientierende Dimensionierung von Verdampfern oder Kondensatoren mit berippten Rohren oder Kissenplatten vorgenommen werden. Diese kann als Basis einer Wirtschaftlichkeitsbewertung der Wärmeintegrationsmaßnahme herangezogen werden. In analoger Weise können Ingenieurdienstleister, welche das Design von Wärmeübertragern oder auch konzeptionelle Verfahrensentwürfe anbieten, dies in ihr Berechnungsportfolio aufnehmen. Sie können so erweiterte Möglichkeiten für Wärmeintegrationsmaßnahmen identifizieren, bewerten und im Vorteilsfalle die erforderlichen Apparate orientierend dimensionieren. Die finale Gestaltung und Dimensionierung soll weiterhin bei den Anbietern der entsprechenden apparativen Technologien angesiedelt sein. Schließlich können Apparate- und Anlagenbauer auf eine referenzierbare Datenbasis für diese Technologie verweisen, die sie bei der Vermarktung dieser innovativen Bauformen auch für neue Anwendungsgebiete unterstützen wird. Gleichzeitig können sie dies als Ausgangspunkte für weiterführende anwendungsnahe Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten z. B. zur Geometrieoptimierung eigener Produkte nutzen. Die Geometrieoptimierung von Rippenrohren und Kissenplatten kann insbesondere auf die Erhöhung der thermohydraulischen Effizienz abzielen, d.h. auf eine Steigerung des Wärmeübergangs bei konstantem oder nur unterproportional ansteigendem Druckverlust. Diese Aspekte wurden aus Gründen der Vorwettbewerblichkeit in InnovA² bewusst nicht adressiert. Und nicht zuletzt definieren die in InnovA² erzielten Ergebnisse einen neuen Stand des Wissens auf diesem Gebiet, an welchen akademische und industrielle F & E-Einheiten und Institutionen anknüpfen können. Die Arbeiten und Ergebnisse von InnovA² sind in dem Themenheft „Innovative Apparate zur Effizienzsteigerung“ der Zeitschrift *Chemie Ingenieur Technik* in 03/2015 sowie unter www.innova2.de dokumentiert.

3.5 Abwärme – Nutzung von Nieder- temperaturwärme durch Absorptions- kreisläufe zur Kälteerzeugung und Wärmetransformation – Einsatz neuartiger Arbeitsstoffpaare

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1017

Projektkoordinator: Nina Merkel, KIT

Projektpartner: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK), BASF SE; API Schmidt-Bretten GmbH, Ionic Liquids Technologies GmbH (IoLiTec)

3.5.1 Einleitung

Abwärmeströme in der Industrie, die im Temperaturbereich zwischen 80 und 120°C anfallen und bisher ungenutzt an die Umgebung abgeführt werden, bieten ein erhebliches Potenzial zur Primärenergieeinsparung. Gegenstand des Vorhabens waren Untersuchungen zur Abwärmennutzung durch Absorptionskreisläufe mit neuartigen Arbeitsstoffpaaren, insbesondere Arbeitsstoffpaaren mit ionischen Flüssigkeiten. Hierzu bieten sich sowohl die Kälteerzeugung in Absorptionskältemaschinen (AKM) als auch die Aufwertung von Abwärme in Absorptionswärmetransformatoren (AWT) an. Im Fokus standen dabei Abwärmeströme im Leistungsbereich oberhalb von 10 MW, wie sie in vielen Industriezweigen anfallen.

Die Wärmetransformation ermöglicht es, einen Teil der anfallenden Wärme (30 – 40%) ohne nennenswerten Einsatz von weiterer Primärenergie (bzw. Exergie) auf ein höheres Temperaturniveau anzuheben, um beispielsweise Dampf zu erzeugen und diesen in ein vorhandenes Dampfnetz einzuspeisen oder direkt im jeweiligen Produktionsprozess einzusetzen. Obwohl die seit langer Zeit bekannte Wärmetransformation [1,2] vom Standpunkt der Thermodynamik aus gesehen überzeugende Perspektiven zur Energieeinsparung bietet, wurden bislang nur vergleichsweise wenige Anlagen im industriellen Maßstab realisiert. Hierfür sind zwei wesentliche Gründe zu nennen: Die überwiegend in den 80er Jahren realisierten Anlagen im Leistungsbereich zwischen 50 kW bis 11 MW erwiesen sich einerseits unter den damaligen energiepolitischen Rahmenbedingungen als nicht ausreichend wirtschaftlich. Andererseits traten erhebliche betriebstechnische Probleme mit dem fast ausschließlich verwendeten Arbeitsstoffpaar LiBr-H₂O infolge von Korrosionsschäden auf. Andere Arbeitsstoffpaare konnten sich bisher nicht durchsetzen [3].

Absorptionskältemaschinen (AKM) bestehen aus den gleichen Apparaten wie Wärmetransformatoren, arbeiten aber auf niedrigeren Temperaturniveaus. Abwärme wird bei einem hohen Temperaturniveau eingespeist, um Prozesskälte zu erzeugen. Hier gibt es eine Reihe von ausgeführten Anlagen im Leistungsbereich von 10 kW bis 1 MW – meist für die Klimatisierung von Gebäuden [4]. Von einem Durchbruch dieser Technik kann allerdings auch dort keine Rede sein. Auch bei diesen Anlagen wird nahezu ausschließlich das Arbeitsstoffpaar LiBr-H₂O verwendet, das entsprechende Korrosionsprobleme verursachen kann, die allenfalls durch Zusatz toxischer Inhibitoren gemildert werden können.

Durch die Vereinbarungen der Klimakonferenzen zur Senkung des CO₂-Ausstoßes hat sich eine neue Situation ergeben, die zu einer Renaissance der Absorptionstechnik führen kann. Darüber hinaus stehen seit wenigen Jahren alternative Arbeitsstoffpaare mit ionischen Flüssigkeiten zur Verfügung [5], deren prinzipielle Eignung für die Absorptionstechnik kurz vor Beginn des Vorhabens experimentell am Beispiel der Absorptionskältemaschine nachgewiesen werden konnte [6]. Ionische Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur flüssige Salze ohne nennenswerten eigenen Dampfdruck, deren Eigenschaften durch die Wahl der Kationen und Anionen in weiten Bereichen variiert werden können. Sie eröffnen für die Absorptionstechnik neue Perspektiven hinsichtlich Betriebssicherheit und Wirtschaftlichkeit.

3.5.2 Projektbeschreibung

Gesamtziel des Verbundvorhabens war die Entwicklung von energieeffizienten Absorptionskreisläufen für Leistungen größer 10 MW, die eine Transformation von Abwärme auf ein höheres, nutzbares Temperaturniveau unter Einsatz von neuartigen Arbeitsstoffpaaren mit ionischen Flüssigkeiten ermöglichen. Abweichend vom ursprünglichen Plan wurde der Fokus der Untersuchungen auf den AWT gelegt und weniger in Richtung AKM vertieft, da bei Projektbeginn keinerlei Arbeiten zum Einsatz von alternativen Arbeitsstoffpaaren mit ionischen Flüssigkeiten für AWT existierten. Für Betriebsbereiche bis 160°C sollten geeignete Arbeitsstoffpaare identifiziert, ihre Stoffdaten vermessen und in Laboranlagen getestet werden. Ein Schwerpunkt der Arbeiten lag in der Entwicklung neuer Konzepte für die Stoffaustauschapparate, die an die Gegebenheiten der neuen Arbeitsstoffpaare angepasst werden müssen und die insbesondere zur Übertragung großer Leistungen geeignet sind. Letztendlich sollten wichtige Grundlagen zur Auslegung von Wärmetransformatoren bereitgestellt und eine Gesamtbewertung an einem typischen Beispiel vorgenommen werden. Zur Umsetzung des Vorhabens war ein breites Spektrum von Untersuchungen erforderlich, die in enger Kooperation der Projektpartner durchgeführt wurden.

Auswahl geeigneter ionischer Flüssigkeiten

Aus einer Datenbasis von mehr als 2000 ionischen Flüssigkeiten (ILs) wurden von IoLiTec geeignet erscheinende ILs zur weiteren Untersuchung ausgewählt und synthetisiert. Aus Vorgängerarbeiten war zwar bereits eine Reihe hygroskopischer ILs bekannt, die aber kaum das Kriterium der thermischen Stabilität erfüllen konnten. Nach einer groben Vorauswahl wurden schließlich 6 ILs zur Ermittlung der für die Wärmetransformation relevanten Stoffdaten ausgewählt.

Stoffdatenuntersuchungen

In umfangreichen Untersuchungen wurden am ITTK alle relevanten Stoffdaten der 6 ausgewählten Stoffe recherchiert, größtenteils an vorhandenen Apparaturen gemessen und mittels Korrelationsgleichungen beschrieben. Folgende Stoffdaten wurden ermittelt: Dampfdrücke der Mischungen mit Wasser, Dichten, spez. Wärmekapazitäten, Exzessenthalpien, Viskositäten, die Temperaturbeständigkeit sowie vereinzelt Diffusionskoeffizienten. Als entscheidende Kriterien zur Eignung in Wärmetransformatoren erwiesen sich das Phasengleichgewicht und die Temperaturbeständigkeit. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien konnten zwei für AWT geeignete ILs identifiziert werden, nämlich [EMIM][OMs] und [E3MPy][OMs].

Prozesssimulation

Zur Dimensionierung des Prozesses und zum Vergleich verschiedener Arbeitsstoffpaare wurden mehrere Simulationsprogramme mit MATLAB entwickelt. Ein einfaches Gleichgewichtsstufenmodell ermöglicht die Berechnung von COP-Werten (coefficient of performance) in Abhängigkeit der Nutzttemperatur bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Der COP-Wert gibt das Verhältnis von Nutzwärme (bei hohem Temperaturniveau) zu zugeführter Wärme (bei mittlerem Temperaturniveau) an. Ein weiteres Gleichgewichtsstufenmodell erlaubt die Berechnung zweistufiger Prozesse. Zur Dimensionierung von Plattenabsorbern wurde ein Programm entwickelt, das auf der Modellierung der Wärme- und Stofftransportvorgänge basiert. Weiterhin wurde ein alternatives Absorberkonzept bestehend aus Packungskolonnen mit Zwischenkühlung modelliert und untersucht.

Neue Apparatekonzepte

In bisher realisierten Anlagen zur Wärmetransformation bzw. in kommerziell verfügbaren Absorptionskältemaschinen wurden/werden überwiegend waagrecht liegende Rohrbündelapparate als Absorber und Ausstreiber eingesetzt. Der Schwachpunkt dieser Apparate ist die gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung zur Gewährleistung einer vollständigen Benetzung der Rohre, die insbesondere dann schwierig wird, wenn das Arbeitsstoffpaar eine erhöhte Viskosität aufweist, wie dies bei ionischen Flüssigkeiten der Fall ist. Deshalb wurde von der Firma API Schmidt-Bretten in Kooperation mit

dem ITTK ein neuartiger Plattenabsorber entwickelt, der als wesentliches Merkmal eine neuartige Flüssigkeitsverteilung beinhaltet. Zu diesem Apparatkonzept wurde ein Patent angemeldet. Ein Prototyp wurde in die am ITTK neu aufgebaute Technikumsanlage eingebaut.

Technikumsanlage zur Wärmetransformation

Am KIT wurde eine Pilotanlage für eine Nutzwärmeleistung von 4 kW inklusive der erforderlichen Peripherie aufgebaut und erfolgreich über einen längeren Zeitraum erprobt. Absorber, Desorber, Verdampfer, Kondensator und Lösungsmittelwärmeübertrager sind als Plattenapparate ausgeführt. Die Auswertung und graphische Darstellung der Messdaten erfolgt über ein LabView basiertes Auswertungsprogramm. Die Anlage wird mit dem Arbeitsstoffpaar Wasser – [EMIM][OMs] betrieben. Das Temperaturniveau der zugeführten Wärme lag bei 95°C, die Kühlwassertemperatur bei 25°C. Die unter diesen Bedingungen maximal erreichte Nutztemperatur betrug 135°C. Eine detaillierte Bewertung der Leistungsfähigkeit des neuartigen Plattenabsorbers erwies sich allerdings als nicht möglich, da in der Technikumsanlage Massen- und Wärmeströme nur in einem beschränkten Intervall variiert werden konnten.

Versuchsanlage zur Untersuchung der Absorption und Desorption in einem Fallfilmapparat

Das Konzept des Fallfilmapparats mit senkrechten Röhren hat sich in der Verfahrenstechnik vielfach bewährt. Dies gilt insbesondere auch für große Massendurchsätze. So erschien es naheliegend, diese als eine mögliche weitere Alternative zu Plattenapparaten für Absorber und Desorber zu untersuchen. Bei der BASF wurde eine entsprechende Versuchsanlage in einem Technikum aufgebaut und mit den Arbeitsstoffpaaren Wasser - [DEMA][OMs] und Wasser - [EMIM][OMs] betrieben. Bei den Messungen wurde die Absorption priorisiert, da der Absorber hinsichtlich einer Kostenschätzung wesentlich mehr ins Gewicht fällt. Basierend auf den Messergebnissen konnten Wärmedurchgangswiderstände bei verschiedenen Betriebsbedingungen ermittelt werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung auf der Basis eines konkreten, in einer Anlage der BASF anfallenden Abwärmestroms erwies sich als schwierig, da aufgrund oft sehr spezieller Randbedingungen eine Verallgemeinerungsfähigkeit fragwürdig wäre. Deshalb wurde von BASF eine vom Einzelfall losgelöste Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt vor dem Hintergrund einer Anwendung im Umfeld der Großchemie. Der Analyse liegen folgende Randbedingungen zugrunde:

- Die Abwärme fällt isotherm (mit zunächst unbekannter Leistung und Temperatur) an.
- Die Nutzwärme wird nach externer Überhitzung in ein Niederdruckdampfnetz (4 bar(g)) eingespeist.
- Die Restwärme wird in ein Kühlwassersystem (Flusswasser) abgegeben.

Zur Dimensionierung der Apparate und des zugehörigen Equipments wurden die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Arbeiten benutzt.

Ökologische Betrachtungen

Im Hinblick auf Ökonomie und Nachhaltigkeit ist es sinnvoll, die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bei einsetzendem Leistungsverlust zu regenerieren. Hierfür wurde von der Firma IoLiTec eine Prozedur am Beispiel von [DEMA][OMs] entwickelt, die auf Trocknung und Adsorption an Aktivkohle beruht und mit der es gelingt, ionische Flüssigkeiten aufzuarbeiten.

3.5.3 Ergebnisse

Es konnten die zur Auslegung von Wärmetransformatoren erforderlichen Stoffdaten der Mischungen aus Wasser und ionischen Flüssigkeiten in Form von Tabellen, Diagrammen und Korrelationsgleichungen bereitgestellt werden. Diese wurden publiziert [7, 8, 9].

Die Untersuchungen zur Prozessoptimierung zeigten, dass als Absorber und Desorber Plattenapparate und Fallfilmapparate mit senkrechten Rohren für größere Leistungen am besten geeignet sind.

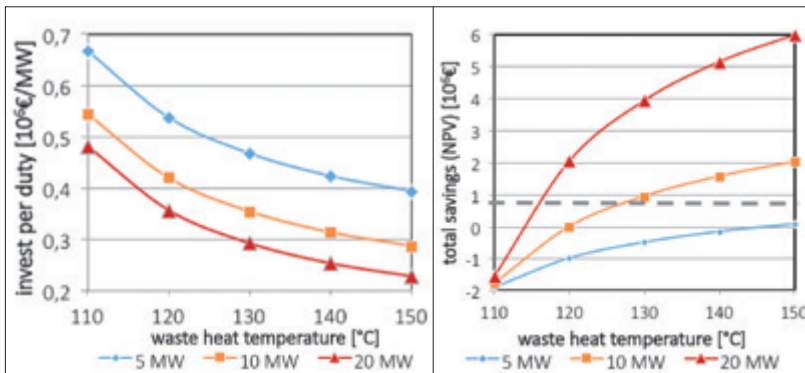


Abb.92: Gesamtkostensparnis (Investitions- und Betriebskosten) bei verschiedenen Abwärmertemperaturen und Abwärmeströmen

Abb.93: Spezifische Investitionskosten bei verschiedenen Abwärmertemperaturen und Abwärmeströmen

Es konnte erstmals nachgewiesen werden, dass ein Wärmetransformator mit einem Arbeitsstoffpaar Wasser – ionische Flüssigkeit ([EMIM][OMs]) betrieben werden kann. Es wurde ein maximaler Temperaturhub von 40 K erreicht. Die gemessenen COP-Werte lagen zwischen 0.2 und 0.3. Die Simulation ergab – allerdings unter optimalen Bedingungen für den Wärmeübergang - COP-Werte zwischen 0.4 und 0.5.

In Abb. 92 und 93 sind Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen dargestellt. Es zeigte sich, dass unter den in Kapitel 2 spezifizierten Randbedingungen erst bei einer Abwärmtemperatur von 115°C eine Gesamtkostenersparnis erwartet werden kann, wenn ein Abwärmestrom von 20 MW angenommen wird.

3.5.4 Verwertung

Die wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse ist momentan bestenfalls für große Kapazitäten und Abwärmtemperaturen oberhalb des ursprünglich angestrebten Bereichs zu erwarten, wenn man die Nutzwärme in Niederdruckdampfnetze einspeisen will. Mit einem kurzfristigen Durchbruch der Technologie der Wärmetransformation ist somit nicht zu rechnen. Mittel- und längerfristig können jedoch steigende Energiekosten sowie eine erfolgreiche Weiterentwicklung der plattenbasierten Filmabsorption und gegebenenfalls - desorption zu einer deutlichen Verschiebung der ermittelten Wirtschaftlichkeitsgrenzen führen. Auf der Suche nach geeigneten Arbeitsstoffpaaren wurde eine umfangreiche Datenbasis zu vergleichsweise temperaturbeständigen, hygroskopischen ionischen Flüssigkeiten erarbeitet, die auch in anderen Verwendungen eine Türöffner-Funktion haben kann. Dies gilt beispielsweise für Trocknungsprozesse.

Die erzielten Ergebnisse wurden in Fachzeitschriften publiziert und auf Kongressen präsentiert. Zwei Patente wurden angemeldet. Teilaspekte wurden in einer Reihe von studentischen Abschlussarbeiten bearbeitet. Dadurch wurde das Interesse der Studierenden für diese Möglichkeit der Energieeinsparung geweckt. Der Wärmetransformator am ITTK wird für weitere studentische Arbeiten genutzt und weiter optimiert.

Zudem ergaben sich im Rahmen des Projektes und der Zusammenarbeit der Projektpartner weitere über das Projekt hinausführende Fragestellungen (beispielsweise zur Weiterentwicklung von Plattenabsorbern für den Einsatz in Absorptionskältemaschinen), welche in weiteren Verbundvorhaben behandelt werden können.

Literatur und Quellen:

- [1] Altenkirch, E.: Techn. Phys. 1 (1920) Nr.1, 77-85; Nr.5, 93-101.
- [2] Stephan, K.: Der Wärmetransformator – Grundlagen und Anwendungen. Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988) 335-348.
- [3] Genssle, A., O.: Wärmetransformation mit dem Arbeitsstoffpaar Trifluorethanol-Tetraethylenglykoldimethylether. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 19, Nr. 130, 1999.
- [4] Kühn, A., Ziegler, F.: Betrieb einer 10kW Absorptionskälteanlage als Wärmepumpe. KI Kälte Luft Klimatechnik, 3 (2009) 30 – 33.
- [5] Bösmann, A., Schubert, T. J. S. (Erfinder): Neue Absorptionsmedien für Absorptionswärmepumpen, Absorptionskältemaschinen und Wärmetransformatoren. Offenlegungsschrift DE 10 2004 024 967 A1, 2005.12.08 und WO 2005/ 113702 A1.
- [6] Römich, Ch., Schaber, K., Berndt, J., Schubert, T.J.S.: Arbeitsstoffgemische mit ionischen Flüssigkeiten für Absorptionswärmepumpen und Absorptionskältemaschinen. Abschlussbericht DBU AZ 22979, 2009. (http://www.dbu.de/projekt_22979/01_db_799.html)
- [7] Merkel, N.C., Römich, C., Bernewitz, R., Künemund, H., Gleiß, M., Sauer, S., Schubert, T.J.S., Guthausen, G., Schaber, K.: Thermophysical properties of the binary mixture of water + [DEMA][Otf] and the ternary mixture of water + [DEMA][OTf] + [DEMA][Oms]. J. Chem. Eng. Data 59 (2014) 560 – 570.
- [8] Merkel, N.C., Weber, C., Faust, M., Schaber, K.: Influence of anion and cation on the vapor pressure of binary mixtures of water + ionic liquid and the thermal stability of the ionic liquid. Fluid Phase Equilibria, 394 (2015) 29 – 37.
- [9] Merkel, N.C.: Absorptionswärmereformation unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Absorbentien. Dissertation KIT, Verlag Dr. Hut, 2016.

3.6 EP-Wüt – Energieeffiziente Wärmeübertrager

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1003

Projektkoordination: Dipl.-Ing. D. Laaber¹, Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart²; ¹ Institut für Solarforschung, DLR, Jülich; ² Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, TU Kaiserslautern
Projektpartner: MERCK KGaA, Calorplast Wärmetechnik GmbH

3.6.1 Einleitung

Wärmeübertrager werden in der Regel aus Metallen hergestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sie exzellente Wärmeleitfähigkeit besitzen, thermisch und mechanisch sehr stabil sind. Allerdings gibt es eine Vielzahl an Anwendungen, für die metallische Apparate aus diversen Gründen nicht zulässig sind. Zum einen kann es an den eingesetzten Fluiden liegen, die beispielsweise hochkorrosiv sind. Zum anderen können es aber auch prozessinterne Anforderungen sein, die beispielsweise eine Verunreinigung des Produktes selbst durch kleinste Schwermetallspuren nicht erlauben. In solchen Fällen werden in der Regel Glas und verschiedene Keramiken als Werkstoffe eingesetzt.

Kunststoffwärmeübertrager sind bisher zwar Nischenprodukte, jedoch erweitert sich deren Einsatzgebiet stetig. Kunststoffe haben sehr ungünstige Wärmeleitkoeffizienten (durchschnittlich um 0,25 W/mK), die weit unter den Werten der Metalle (50 – 250 W/mK) liegen. Außerdem sind nur wenige Kunststoffe bei Temperaturen über 60°C einsetzbar. Doch deren teils hervorragende chemische Beständigkeit und der Werkstoffpreis macht sie für Anwendungen dennoch interessant. In diversen Untersuchungen und Entwicklungsvorhaben wurden die Leistungsfähigkeit und somit die Einsatzmöglichkeiten von Kunststoffwärmeübertragern untersucht und erfolgreich bestätigt. Zumeist handelte es sich allerdings um Rohrbündelwärmeübertrager aus Polypropylen [1, 2, 3].

Am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern wurde im Rahmen des AiF-Projekts 240ZN ein neuartiges Konzept für Kunststoffwärmeübertrager entwickelt. Dieses basiert auf dem Prinzip eines Plattenwärmeübertragers, wobei dünne Folien (25 µm) als wärmeübertragende Flächen dienen [4]. Das Einsatzgebiet war dabei die Meerwasserentsalzung, also eine hochkorrosive Umgebung. Dabei konnten nicht nur Wärmeübertragungszahlen erreicht werden, die auf dem Niveau von Metallapparaten lagen, sondern es konnte auch noch eine deutlich geringere Foulingneigung (Beschlagbildung) festgestellt werden.

Basierend auf den Erfahrungen aus diesem Projekt wurde ein Versuch unternommen, das Konzept auf chemische Prozesse in der Industrie auszuweiten und somit weitere Aufgabenfelder zu erschließen. Als Ziel stand hierbei nicht nur die Effektivitätssteigerung durch eine Verbesserung des Wärmeübergangs, vor allem unter Berücksichtigung der geringeren Verschmutzungsneigung, sondern auch eine Reduktion der CO₂-Emissionen während des Herstellungsprozesses des Apparats. Hier erweisen sich Kunststoffe ebenfalls als vorteilhaft, da ihre Verarbeitung deutlich weniger Energie (thermisch oder elektrisch) benötigt, als beispielsweise die Verarbeitung von Metallen, Glas oder Keramik.

3.6.2 Projektbeschreibung

Das primäre Ziel des Projekts war die Entwicklung eines neuartigen Wärmeübertragers für chemische Prozesse. Das grundlegende Konzept für das Design wurde aus dem am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik durchgeführten AiF-Projekt (AiF 240 ZN), in dem ein Polymerfolien-Wärmeübertrager für die Meerwasserentsalzung entwickelt und erfolgreich getestet wurde[4], abgeleitet.

Das Prinzip eines solchen Aufbaus ist in Abbildung 94 dargestellt:

Zwischen den massiven End- bzw. Anschlussplatten befindet sich eine modulare Struktur, bestehend aus Dichtungen, Folien und Zwischenplatten. Letztere sind noppenartig strukturiert um eine gute Strömungsführung und

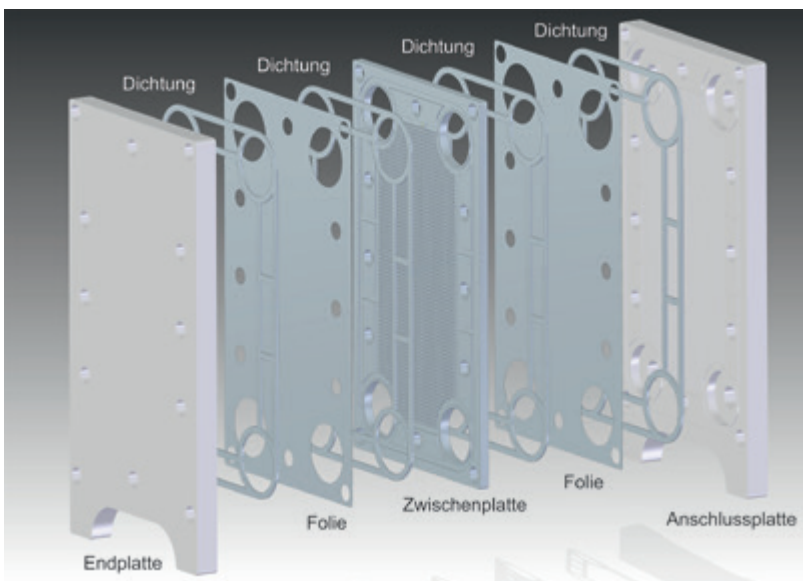


Abb. 94:
CAD-Zeichnung des finalen
Demonstrators

Abstützung der Folien zu erreichen. Die Folie trennt dabei die beiden Fluide und dient als wärmeübertragende Fläche. Diese Wand ist als dünne Folie (75 – 150 μm) ausgeführt, um die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Polymeren ($\sim 0,25 \text{ W/m}^2$) auszugleichen. Der Apparat kann je nach Bedarf an wärmeübertragender Oberfläche erweitert werden. Die Abmessungen der Platten sind 500 x 300 mm.

Durch den Projektpartner Merck KGaA wurde hierfür ein reales Anwendungsfeld definiert. Der Haupteinsatzzweck sollte die Kondensation von organischen Lösungsmitteln, wie Hexan, Heptan, Toluol und Tetrahydrofuran sein, die üblicherweise in Technikumsanlagen eingesetzt werden. Dabei wurden noch weitere Einsatzparameter, wie die Massenströme und die maximalen Temperaturen festgelegt. Diese sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Im Projekt definierte Einsatzbedingungen

Produktvolumenströme	20 – 100 l/h
Kühlwasservolumenströme	0,5 – 2 m ³ /h
Produkttemperaturen	$\sim 100^\circ\text{C}$
Kühlwassertemperaturen	$\sim 100^\circ\text{C}$
Ergänzende Anforderungen	Überdruck auf Kühlwasserseite: ca. 4 bar

Für die Entwicklung des Designs und die Fertigung des Wärmeübertragers wurde die Calorplast GmbH als weiterer Projektpartner gewonnen. Die Calorplast GmbH besitzt eine langjährige Erfahrung im Bereich des Wärmeübertragerbaus aus polymeren Werkstoffen, sodass hier projektintern bereits eine hohe Expertise vorhanden war. Durch die Beteiligung dieses Unternehmens wurde gewährleistet, dass die Ergebnisse aus der an der TU Kaiserslautern durchgeführten Grundlagenforschung direkt in die Entwicklung einfließen konnten.

Der finale Demonstrator ist in Abbildung 95 dargestellt. Auf der linken Seite ist ein Aufbau mit 5 Zwischenplatten, also insgesamt 6 Kammern je Fluid, dargestellt. Der Betrieb erfolgt stets im Kreuzstrom. Auf der rechten Seite von Abbildung 95 sind als Detail die Nuten für die Dichtung und auch die rasterförmige Stützstruktur zu sehen, auf der die Folie fixiert wird. Die Zufuhr des Fluids erfolgt über einen Teilringverteiler und eine bogenförmige Nut. Auf diese Weise gelangt das Fluid in die gefrästen Kanäle zwischen der Grund- oder Zwischenplatte und der Folie.

Im Einzelnen wurden im Rahmen des Projekts folgende Arbeiten durchgeführt:

1. Grundlegende Untersuchungen der chemischen Beständigkeit der Folienwerkstoffe bei gleichzeitiger mechanischer und thermischer Belastung
2. Damit verbundene experimentelle Bestimmung der Stützgeometrie für die Folien
3. Entwurf und Fertigung von Demonstratoren im Labor- bzw. Technikumsmaßstab
4. Einsatztests der Demonstratoren
5. Entwicklung von numerischen Modellen zur Berechnung des Wärmeübergangs

Für die grundlegenden Untersuchungen der mechanischen Festigkeit und der chemischen Beständigkeit wurde eine Druckapparatur entwickelt, die das Durchführen von Langzeitbelastungstests mit Folien unter ständigem Kontakt mit entsprechenden organischen Lösungsmitteln und bei konstanten Temperaturen (bis 90°C) ermöglichte. Damit wurden sowohl Versuche bei konstanter (bis 6 bar, quer zur Folie), als auch bei pulsierender (zwischen 45 und 550 Lastwechsel pro Stunde) mechanischer Last (bis zu 1200 h) durchgeführt.

Für die Untersuchungen des Wärmeübergangs wurde ebenfalls ein neuer Prüfstand entwickelt, der sowohl flüssig-flüssig Versuche, als auch den Betrieb mit Kondensation ermöglichte. Dabei wurden sowohl flüssig-flüssig Versuche mit Wasser (zwecks einfacherer Validierung der numerischen Modelle) als auch Kondensationsversuche mit Hexan durchgeführt.



Abb. 95:
Links: Demonstrator im Betrieb, rechts: Grundplatte mit Stützmuster und Dichtung

3.6.3 Ergebnisse

Die Projektergebnisse lassen sich in drei Gruppen aufteilen, und zwar zu Grundlagenuntersuchungen der Werkstoffeigenschaften von Folien, den experimentellen Untersuchungen des Wärmeübergangs an Demonstratoren und die finale numerische Modellierung.

Während der durchgeführten Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die getesteten Folien bei hohen Temperaturen ein völlig anderes Materialverhalten aufweisen, als beispielsweise bei Raumtemperatur. Dies betrifft vor allem die chemische Beständigkeit der Folien. Nach intensiver Literaturrecherche wurden zwei Folientypen aufgrund ihrer angegebenen chemischen Beständigkeit für intensive Untersuchungen ausgewählt: eine Polyimidfolie (75 μm Dicke) und ein PTFE-Glasfaser-Verbund (150 μm Dicke). Für beide Folien wurde eine signifikante Schwächung, vor allem bei Kontakt mit Toluol und Tetrahydrofuran festgestellt, sodass die Verformung nach zweimonatiger Belastung bei Toluol etwa doppelt so hoch war, wie bei Versuchen mit Wasser. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Polyimidfolie Tetrahydrofuran verfärbte und vor dem Ende des Experiments versagte. Insgesamt zeigte der PTFE-Glasfaser-Verbund das beste Verhalten bei konstanter Last. Bei wechselnden Belastungen zeigte die Polyimidfolie ein deutlich besseres Verhalten und überstand problemlos bis zu 100.000 Lastwechsel, während der PTFE-Glasfaser-Verbund teilweise bereits nach 10.000 bis 20.000 Lastwechseln versagte [5, 6, 7].

Die Bestimmung des Wärmeübergangs wurde an einem kleineren Wärmeübertrager im Labormaßstab (180 x 180 mm) und am oben beschriebenen Demonstrator (s. Abbildung 95) durchgeführt. Dabei konnten im Flüssig-Flüssig-Betrieb (Wasser-Wasser, Wasser-Hexan) mit beiden Apparaten Gesamtwärmeübergangszahlen zwischen 300 $\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$ und 400 $\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$ erreicht werden. Die Polyimid-Folie zeigte bei kleineren Volumenströmen einen geringfügig besseren Wärmeübergang (ca. 10%) als der PTFE-Glasfaser-Verbund. Dies war vor allem auf die Oberflächenbeschaffenheit von PTFE zurückzuführen, da dessen geringe Oberflächenenergie die Rinnsalbildung begünstigte und sich somit die wärmeübertragende Oberfläche reduzierte. Im Betrieb mit Kondensation wurden deutlich höhere Wärmeübergangszahlen bis 1000 $\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$ ermittelt [8, 9].

Es konnte schlussendlich der Demonstrator nur mit einer PET-Folie betrieben werden. Der Grund hierfür waren Beständigkeitsprobleme der Dichtungsmaterialien. Mit dem PTFE-Glasfaser-Verbund, der als einziger die Anforderungen an die chemische Beständigkeit (auch für organische Lösungsmittel) erfüllte, konnte keine Abdichtung mit den auf dem Markt erhältlichen und zugleich chemisch beständigen Werkstoffen realisiert

werden. Um die grundsätzliche Funktionalität der Anlage nachweisen zu können, wurden die Versuche mit PET-Folie (100 μm) und einer weichen Fluorkautschukdichtung (beständig gegen Alkane) durchgeführt, die nach ca. 100 Betriebsstunden ausgetauscht werden musste.

Die numerischen Untersuchungen umfassten sowohl einfachere Modelle mit starrer Geometrie und reiner CFD-Berechnung, als auch gekoppelte Modelle zur Abbildung der unter Drucklast sich verformenden Folien (flexible Randbedingungen). Diese letztere Betrachtung war wichtig, um den Einfluss der veränderten Geometrie auf die Strömung abbilden zu können. Für einphasigen Wärmeübergang konnte eine sehr gute Genauigkeit zwischen 5 und 10 % Abweichung erreicht werden. Die Modellierung des Phasenübergangs (Kondensation) gestaltete sich deutlich schwieriger. Hier konnte zwar der physikalische Vorgang der Phasenänderung abgebildet werden, allerdings wurde die Energiebilanz für eine technische Anwendung zu ungenau berechnet (Fehler bis Faktor 10). Die gekoppelte Modellierung erfolgte nach dem Prinzip der Fluid-Struktur-Interaktion (FSI) und konnte im kleinen Maßstab unter Vereinfachungen umgesetzt werden. Eine Anwendung auf die vollständige Baugeometrie war aufgrund enormer Ressourcenanforderungen der eingesetzten kommerziellen Software (>120GB RAM) nicht möglich. Letztere besteht aus Modulen zur Strömungs-, Wärme- und Festigkeitssimulation, die zusätzlich noch nicht optimal vernetzt sind, woran zurzeit gearbeitet wird.

3.6.4 Verwertung

Als wichtige Erkenntnis muss festgehalten werden, dass die grundsätzliche Einsatzfähigkeit von Polymerfolien in Wärmeübertragern für chemische Prozesse nachgewiesen wurde, die eine Basis für weitere Entwicklungsprojekte liefert. Zwar müssen hierfür noch einige Herausforderungen, vor allem im Bereich der Abdichtung, gemeistert werden. Jedoch wurde vor allem durch das Erreichen konkurrenzfähiger Wärmeübertragungszahlen bestätigt, dass polymere Wärmeübertrager Potenzial für eine erfolgreiche Produktentwicklung haben.

Die werkstofftechnischen Grundlagenuntersuchungen lieferten wichtige Erkenntnisse über das Werkstoffverhalten bei kombinierten, chemisch-thermisch-mechanischen Belastungen, das bisher nicht untersucht und in diesem Umfang nicht publiziert wurde. Diese Erkenntnisse eröffnen weitere Einsatzgebiete für Hochleistungskunststoffe eröffnen, auch außerhalb von wärmetechnischen Aufgabenstellungen. Vor allem in Bereichen mit hochkorrosiven Medien können solche Kunststoffe auch bei Temperaturen bis 200°C hochlegierte Metalle oder Keramiken ersetzen. Auch der

Einsatz als elektrische Isolatoren bei moderaten Temperaturen ist möglich. Weitere werkstofftechnische Erkenntnisse betreffen die Dichtungswerkstoffe (PTFE-Schäume, Fluorkautschuke). Hier wurde ein Bedarf an weiterer Grundlagenforschung aufgedeckt, der als Anregung für Entwicklungen genutzt werden kann.

Beim Projektpartner Calorplast GmbH, der sich auf die Entwicklung und Fertigung von Kunststoffwärmeübertragern spezialisiert hat, bildeten die Projektergebnisse eine Erweiterung des Know-How, das die Stellung des Unternehmens im industriellen Umfeld deutlich verbessert. Auch für Anwender, wie Merck, findet eine Verbreitung des Wissens und Abgrenzung der Einsatzpotenziale durch entsprechende Veröffentlichungen und Vortragstätigkeiten statt.

Die für die numerische Bestimmung des Wärmeübergangs entwickelten Modelle in komplexen Geometrien mit sich veränderten Randbedingungen können ebenfalls als Basis für weitere Entwicklungen genutzt werden. Vor allem die gekoppelten Modelle (FSI) sind für viele Anwendungen von großem Interesse, z.B. in der Luft- und Raumfahrt für die Tragflügelsimulation. Hier hängt die Entwicklung allerdings auch noch von Code-Verbesserungen bei den Softwareherstellern ab.

Literatur und Quellen:

1. L. Zaheed, R.J.J. Jachuck, Review of polymer compact heat exchangers, with special emphasis on a polymer film unit. *Applied Thermal Engineering*. 2004, 24, 2323.
2. L. Chen, Z. Li, Z.-Y. Guo, Experimental investigation of plastic finned-tube heat exchangers, with emphasis on material thermal conductivity. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2009, 33, 922.
3. J. R. Burns, R.J.J. Jachuck, Condensation studies using cross-corrugated polymer film compact heat exchanger. *Applied Thermal Engineering*. 2001, 21, 495.
4. J.B.P. Christmann, L.J. Krätz, H.-J. Bart, Falling film evaporation with polymeric heat transfer surfaces. *Desalination*. 2011, 308.
5. D. Laaber, H.-J. Bart, Chemical and pressure stress resistance of polymer films, *Polymer Testing*, 40 2014, 280.
6. D. Laaber, H.-J. Bart, Chemical Resistance and Mechanical Stability of Polymer Film Heat Exchangers, *Chemie Ingenieur Technik*, 2015, 87, 1.
7. D. Laaber, H.-J. Bart, Untersuchung des Langzeitverhaltens von Kunststofffolien für den Einsatz in Wärmeübertragern, *Chemie Ingenieur Technik*, 2013, 85, 9, 1467
8. D. Laaber, H.-J. Bart, Polymerfilm-Wärmeübertrager für chemische Prozesse“, Begleitheft zur ProcessNET 2014, Aachen
9. D. Laaber, H.-J. Bart, Hochflexibel Wärme übertragen, *Chemie Ingenieur Technik Plus*, 03/2014, 28

3.7 OPHINA – Organophile Nanofiltration für energieeffiziente Prozesse

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1001

Projektkoordination: Dr. Daniela Kruse, Evonik Industries AG

Projektpartner: Bayer Technology Services GmbH, BASF Personal Care and Nutrition GmbH, RWTH Aachen

3.7.1 Einleitung

Die Vermeidung von CO₂ Emissionen ist ein wichtiger Baustein in der Strategie zur Reduzierung klimarelevanter Gase. Neben der Substitution fossiler Brennstoffe kommt der Einsparung von Energie, die überwiegend über fossile Energieträger gedeckt wird, eine Schlüsselrolle bei der Verringerung des CO₂-Ausstoßes zu. So kann beispielweise die Optimierung von Prozessen bezüglich ihrer Energieeffizienz einen wesentlichen Beitrag zur CO₂-Vermeidung leisten.

In vielen Prozessen der chemischen Industrie werden Lösungsmittel verwendet, die zu einem späteren Zeitpunkt durch energieintensive Trennverfahren wieder entfernt werden müssen. Durch den Einsatz energieeffizienterer Trennprozesse ist es möglich den Energiebedarf und somit die CO₂-Emissionen im Prozess deutlich zu reduzieren. Eine mögliche energieeffiziente Trenntechnologie stellt dabei die organophile Nanofiltration dar, da sie anders als übliche thermische Trennverfahren ohne den Einsatz von Wärme auskommt. Das Verbundprojekts Ophina beschäftigte sich daher mit der Entwicklung einer Technologie, die es ermöglicht Membranmodule für die organophile Nanofiltration reproduzierbar und qualitätssicher für den großtechnischen Einsatz in Trennprozessen herzustellen. Dabei wurde das Augenmerk vor allem auf die Parameter Lösemittelbeständigkeit, Permeatfluss, Rückhalt (Selektivität) und mechanische Langzeitstabilität gerichtet.

3.7.2 Projektbeschreibung

Ziel des Projekts "Ophina" war die Entwicklung einer neuen Generation von Membranmodulen auf Basis von Kompositmembranen. Diese sollten eine verbesserte mechanische Stabilität, Lösemittelbeständigkeit, Selektivität und Permeabilität in der organophilen Nanofiltration aufweisen. Es sollten verschiedene Membranmodule hergestellt und von den Anwendern getestet werden. Hierbei sollte die mögliche Energie- und Ressourceneinsparung durch den Einsatz der organophilen Nanofiltration in den unterschiedlich-

ten Anwendungen genau untersucht werden. Neben des möglichen Ersatzes bzw. der möglichen Ergänzung in der Destillation, sollte auch die Abtrennung homogener Katalysatoren und die Produktreinigung, sowie mögliche Hybridverfahren genauer betrachtet werden.

3.7.3 Ergebnisse

Innerhalb des Forschungsvorhabens wurde zunächst der Fokus auf die Membranmaterialien gelegt. Hierbei wurde die Performance verschiedener Trennschichtmaterialien erforscht und eine Matrix aufgestellt, mit der sich Anforderungen verschiedener Prozesse individuell ohne weiteren großen Entwicklungsaufwand adressieren lassen. Die Stellen, an denen diese Matrix Lücken aufwies, wurden durch gezielte Entwicklung und Synthese neuer Trennschichtmaterialien geschlossen. Auf diese Weise wurden drei verschiedene Unterstrukturen hochselektiver Membranen mit einer molekularen Gewichtstrenngrenze zwischen 250 g/mol und 800 g/mol entwickelt, die für zahlreiche Anwendungen im Gebiet der organophilen Nanofiltration (OSN) als Einsatzmembranen in Frage kommen. Darüber hinaus wurden anhand von Anforderungsprofilen für die Membrantrennungen der Industrieanwender zwei Generationen von Silikonkompositmembranen als Flachware hergestellt. Ausgehend von der Flachware wurden auch Membranmodule in kleinen Testgrößen hergestellt. Hierbei konnte die Membranperformance ohne Einschränkungen auf das Membranmodul übertragen werden. Die für den Modulbau ausgesuchten Stoffe und Materialien entsprachen dabei den Anforderungen der meisten Prozesse. Für größere Modulgeometrien wurde die Entwicklung bei Evonik MET und die Zusammenarbeit mit CUT erfolgreich durchgeführt. Dabei wurden Module in Maßstab 8“ x 40“ hergestellt.

Die Flachware und die Module wurden in verschiedenen Prozessen getestet. Hierzu wurden von 21 identifizierten Prozessen 19 detailliert evaluiert und die Anwendbarkeit der Membranen geprüft. Neben der Einbindungsmöglichkeiten von reinen OSN-Anlagen, wurde auch der Ersatz von thermischen Trennungen oder Kombinationen aus OSN-Anlagen mit anderen Trennverfahren als Hybridprozess analysiert. Bewertet wurde das wirtschaftliche Potenzial basierend auf Abschätzungen der Membrantrennleistung und Standzeit. Darüber hinaus zeigte ein 4-wöchiger Langzeitversuch unter realen Bedingungen, dass das entwickelte Modul sowohl in der Performance als auch in der Lösemittelbeständigkeit stabil war.

Auf Basis der Messergebnisse wurden Modellierungen durchgeführt, um die Wirtschaftlichkeit abzuschätzen und die optimalste Prozessführung zu identifizieren. Von den 19 untersuchten OSN-Anwendungen, konnte eine kommerzielle Machbarkeit bei acht Prozessen aufgezeigt werden. Die getes-

teten Membrane und Membranmodule zeichnete sich dabei durch ein gutes Trennverhalten, ein hohe Stabilität gegenüber verschiedenen Lösemittel, sowie ein hohes Einsparpotenzial beim Energiebedarf aus. Darüber hinaus wurde ein komplettes Life-Cycle-Assessment der Membranmodule durchgeführt. Auf Basis dessen ist es möglich eine vollständige LCA für Produkte durchzuführen, bei denen die OSN zum Einsatz kommt und der restliche Herstellungsprozess bekannt ist.

3.7.4 Verwertung

Das OPHINA-Projekt hat signifikant dazu beigetragen, die Organophile Nanofiltration im Evonik Konzern als energie- und ressourcenschonendes Verfahren bekannt zu machen. Eine im Rahmen des Projektes erforschte Technologieplattform wurde von Evonik im Anschluss weiterentwickelt und zur Produktreife gebracht. Evonik hat in Fertigungstechnologien zur Produktion von Kompositmembranen investiert und die daraus resultierenden Produkte, für welche die Forschung im Rahmen des Projektes der Grundstein war, erfolgreich in den Markt für Spezialmembranen zur Organophilen Nanofiltration eingeführt. In internen Anwendungen hat Evonik erfolgreich zwei neue Prozesse mit Membrananlagen zur Organophilen Nanofiltration ausgestattet. Davon ein Verfahren im Produktionsmaßstab, ein weiteres wird nächstes Jahr in den Produktionsmaßstab überführt.

3.8 LICIL – Verfahren zur Gewinnung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose mit Hilfe neuartiger ionischer Flüssigkeiten

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1112

Projektkoordinator: Prof. Dr. Willi Kantlehner, Hochschule Aalen

Projektpartner: Hochschule Aalen, Universität Hamburg, Bayer Technology Services GmbH, J. Rettenmeier & Söhne GmbH + Co KG, Rampf Eco Solutions GmbH & Co KG, Fa. Jelu (assoziierter Partner ohne BMBF Zuwendung), Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie (assoziierter Partner ohne BMBF Zuwendung)

3.8.1 Einleitung

Cellulose wurde aus Holz technisch schon im 19. Jahrhundert hergestellt. Beim sog. Sulfitaufschluss, der von Tilghman in USA und A. Mitscherlich in Deutschland entwickelt wurde, wird entrindetes Holz bei 115–150 °C und 3–7 bar mit Calciumsulfitlösung, die überschüssiges Schwefeldioxid enthält, gekocht (7–25 Stunden). Dabei wird die Hemicellulose und das Lignin in Form von Ligninsulfonaten gelöst. Beim Sulfatverfahren (Kraft-Verfahren), das auf den Chemiker Dahl zurückgeht, erfolgt der Holzaufschluss mit Natriumhydroxid/Natriumsulfid-Lösungen bei 150–180 °C und 7–10 bar Druck (3–6 h). Bei beiden Verfahren bleibt die Cellulose ungelöst zurück. Aus den Ablaugen können Ligninderivate gewonnen werden, die häufig fälschlicherweise als „Lignin“ bezeichnet werden, in Wahrheit aber „denaturierte“ Lignine sind [z. B. Ligninsulfonsäuren (Sulfit-Prozess) bzw. Ligninsulfide und -hydrogensulfide (Kraft-Prozess)]. Nur aus einem geringen Teil der Ablaugen wird „Lignin“ abgetrennt und stofflich genutzt. Die Hauptmengen der Ablaugen werden aufkonzentriert und verbrannt.

Eine schon lange bekannte – aber offenbar übersehene Beobachtung, wonach sich Cellulose in tiefschmelzenden Ammoniumsalzen löst [1] – gab den Anstoß, das Lösevermögen von ionischen Flüssigkeiten für Cellulose zu untersuchen [2]. In dem Zusammenhang wurde auch untersucht, inwieweit sich Lignocellulosen [3, 9] bzw. Lignin [3, 7, 9] in ionischen Flüssigkeiten (IL) lösen. Zusammenfassungen derartiger Arbeiten liegen vor [3–11]. Die sauer reagierende IL [C₄C₁ im] H₂SO₄ löst innerhalb von 22 h bei 120 °C aus Miscanthus nahezu vollständig Hemicellulose (ca. 24 %) und das Lignin (ca. 28 %) heraus [3]. Auch die Lignin- und Hemicelluloseextraktion aus Weiden- und Kiefernholz gelingt nahezu komplett [3]. Im Rahmen eines Pilotprojekts wurden Holzaufschlüsse mit IL's, die unterschiedliche Anionen aufwiesen, unter Variation der Aufschlussbedingungen durchgeführt. Die abschließen-

de Bewertung der Versuche ergab, dass die Kosten für die Verfahren zu hoch sind [12].

Bei zwei konsekutiven, vom Bundeslandwirtschaftsministerium geförderten, Verbundprojekten [12, 13] wurden Hackschnitzel von Buchen- bzw. Pappelholz mit einem Gemisch aus Wasser/Ethanol in Gegenwart von ca. 0.5 % Schwefelsäure bei 150–200 °C und 5–20 bar aufgeschlossen. Dem Aufschlusskonzept liegen Vorarbeiten der Lenzing-Werke [14] zugrunde. Im größeren Maßstab wurden unter optimierten Bedingungen Faserfraktionen erhalten, die zu ca. 65 % aus Cellulose, ca. 15 % Lignin und 15 % aus Xylan sowie 4 % Essigsäure bestehen. Die Ligninfraktionen weisen einen Kohlenhydratanteil von ca. 2 % und einen Ligningehalt um 90 % auf [13].

Bei einem vor kurzem publiziertem Aufschlussverfahren werden mit Hilfe von „alkalischem Glycerin“ aus Holz Hemicellulose und Lignin entfernt, die Cellulose bleibt zurück [15]. Dieser sog. Alka Pol P-Prozess kann als eine Variante des bereits technisch genutzten Alkaliaufschlusses (Sodaufschluss) angesehen werden.

Katalytische Aufschlussprinzipien für pflanzliche Biomasse wurden kürzlich zusammenfassend beschrieben [16]. Innovativ ist der sog. Organocat-Prozess. Biomasse wird dabei in einem Verfahrensschritt fraktioniert, indem sie in Gegenwart von Säure (Oxalsäure, Ameisensäure) in einem Zweiphasensystem (Wasser/2-Methyltetrahydrofuran) bei 80–190 °C aufgeschlossen wird. Die Hemicellulosezucker werden vom Wasser gelöst, das Lignin vom 2-Methyltetrahydrofuran, die ungelöste Cellulose wird abgetrennt [17].

3.8.2 Projektbeschreibung

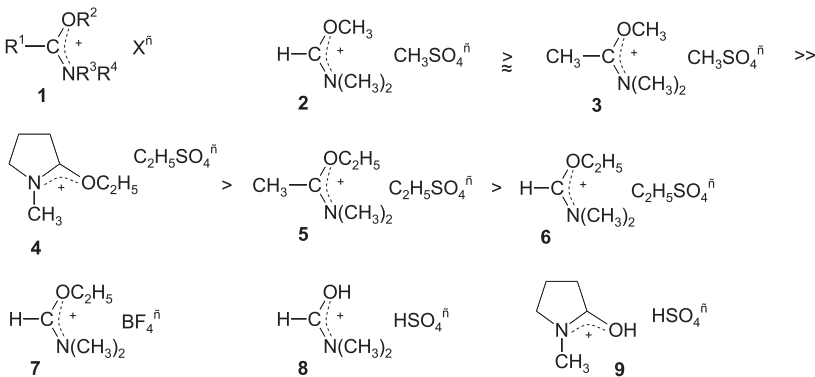
Unter Verwendung neuartiger ionischer Flüssigkeiten ist ein wirtschaftlich betreibbares, druckloses Verfahren zur Gewinnung von schwefelfreiem Lignin, Cellulose und Hemicellulose sowie Harzen aus biogenem Material zu entwickeln, das Prozesstemperaturen um 80 °C und nur wenige Stunden Aufschlusszeit erfordert und nicht denaturierte Holzbestandteile liefert, so dass eine stoffliche Verwertung aller Holzbestandteile möglich und wirtschaftlich wird. Verwertungsmöglichkeiten für Cellulose werden z. B. in der Zellstoff- und Papierindustrie, als Additiv in der Bauchemie (z. B. in Außenputz), als Filterhilfsmittel sowie als Füllstoff bei der Herstellung von duroplastischen Materialien gesehen.

Das schwefelfreie Lignin kann als Rohstoff zur Herstellung von petrochemischen Grundchemikalien und Kraftstoffen sowie zur Herstellung technischer Pelletprodukte und im Straßenbau (Bitumenersatzstoff) dienen. Eine

wirtschaftlich besonders hochwertige Nutzung des Lignins wird möglich, wenn es gelingt, daraus Carbonfasern herzustellen, die im Leichtbau (Flugzeugteile, Windräder) aber auch als korrosionsfreien Ersatzstoffe für Stahl in Betonteilen Verwendung finden können. Das Lignin kann ebenso als Polykomponente bei der Herstellung von Schaumstoffen (Polyurethanen) dienen. Denkbar ist auch eine Verwendung als Energiespeichermedium.

Als Aufschlussmedium sollen neuartige ionische Flüssigkeiten sog. RIBIL's - Alkoxymethyleniminiums Salze 1 - verwendet werden, die bekanntlich Lignin und Hemicellulose - aber nicht Cellulose - lösen [18] und somit folgendes Aufschlusskonzept ermöglichen. Die Holzzubereitung wird mit einer ionischen Flüssigkeit (z. B. 2-6) auf ca. 80 °C erwärmt und durchmischt. Die ungelöste Cellulose wird abgetrennt. Aus der, das Lignin und die Hemicellulose enthaltenden, ionischen Flüssigkeit wird das Lignin durch Zugabe geeigneter Lösungsmittel ausgefällt und abfiltriert. Die Hemicellulose wird aus dem Filtrat gewonnen.

Die ionischen Flüssigkeiten sollen mehrmals verwendbar und auch recycelbar sein.



Wie sich zeigte, sind die Lignin- und Hemicellulose-haltigen Iminiumsallösungen sehr viskos und durch Filtration nur mühsam von der Cellulose zu trennen. Werden beim Aufschluss mit den Verbindungen 1 Co-Lösungsmittel wie Ethylenglycol, Methylglycol oder Tetrahydrofurfurylalkohol zugesetzt, so gelingt die Filtration problemlos, jedoch ist der Delignifizierungsgrad geringer. Das Delignifizierungsvermögen der Aufschlussysteme aus ionischen Flüssigkeiten 1 und organischen Co-Lösungsmitteln nimmt mit steigender Temperatur (>80 °C) zu, wie mit einem Aufschlussystem aus 7 und Methylglycol (x = 2 : 108) gezeigt werden konnte.

Aus toxikologischen Erwägungen wurde das Aufschlussvermögen von Hydroxymethyleniminiums Salzen wie z. B. 8, 9 untersucht (bei Temperatur-

ren >100 °C spalten Addukte wie 2 zurück zu den Edukten – N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfat). Die Aufschlusseffizienz der Salze 8, 9 ist vergleichbar mit der, der IL's 2 und 4.

Die Verwendung von Hydroxymethyleniminiumsalze 8, 9 bei erhöhter Temperatur (>100 °C) in Kombination mit organischen Lösungsmitteln wie Ethylenglycol, Glycerin, 1,3-Propandiol, Methylglycol oder Tetrahydrofurfurylalkohol ermöglicht einen katalytischen Fichtenholzaufschluss innerhalb von 2 h bei einem Massenverhältnis $x (m_{\text{Holz}} : m_{\text{IL}} : m_{\text{Co-Lsgm.}}) = 15 : 2 : 108$. Hohe Delignifizierungsgrade werden dabei mit Methylglycol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol erzielt. Die Faserstoffausbeuten liegen zwischen 45 und 54%, die Ligninausbeuten zwischen 21 und 25%. Der Cellulosegehalt der Faserfraktionen beträgt ca. 82%, die Ligninfraktion enthält ca. 84 % Lignin. Die molaren Massen der Lignine liegen um 8500 D. Längere Reaktionszeiten (8 h) ändern weder Ausbeute noch Qualität der Faser- bzw. Ligninfraktionen, lediglich die molaren Massen der Lignine steigen um ca. 10 % an.

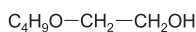
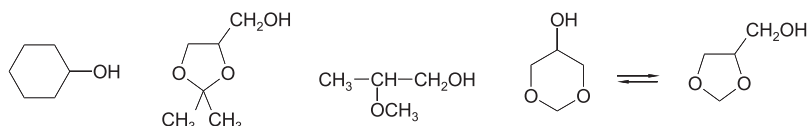
Werden zum Aufschluss anstelle der Aufschlusssysteme aus 8 und Methylglycol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol Gemische aus Schwefelsäure und einem der Co-Lösungsmittel verwendet, so sind die Faserstoff- bzw. Ligninausbeuten geringer und die Produkte sind stark gelb bis braun verfärbt. Ferner sind die Cellulosefasern kürzer und weisen eine stark streuende Längenverteilung auf.

Die Aufschlusssysteme aus Hydroxymethyleniminiumsalzen und Co-Lösungsmitteln sind mindestens 3-mal nutzbar, wie anhand eines Gemisches aus 8 (DMF/H₂SO₄) und Methylglycol gezeigt wurde (die Gesamtausbeute des extrahierten Lignins beträgt 18 %), die Faserstoffausbeute steigt bei der 3. Extraktion bis auf 74 % an, da ihr Ligningehalt zunimmt.

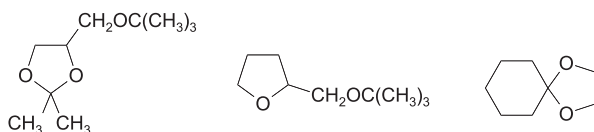
Ursprünglich wurde nach erfolgreichem Aufschluss der Ansatz zur Abtrennung der Cellulose filtriert bzw. zentrifugiert. Aus dem Filtrat wurde das Lignin durch Wasserzugabe gefällt und filtriert. Durch Eindampfen des Filtrats wurde die Hemicellulose erhalten. Die Änderung der Aufarbeitungsstrategie ermöglichte es Energie einzusparen und das stoffliche Recycling effektiver zu gestalten. Dazu wird nach dem Abtrennen der Cellulose die im Filtrat vorhandene Säure neutralisiert und dann das organische Co-Lösungsmittel abdestilliert. Beim Versetzen des Rückstands mit Wasser scheidet sich das Lignin ab, das durch Filtration abgetrennt wird. Das Eindampfen des Filtrats liefert die Hemicellulose. Unterbleibt die Neutralisation der sauren Komponente, so verdoppelt sich die molare Masse des Lignins (Aufschlüsse mit 2 in Methylglycol).

Der Aufschluss gelingt auch mit Fichtenhackschnitzeln. Die Aufschlusseffizienz – erkennbar an Faserstoff- und Ligninausbeuten sowie am Splitteranteil – hängt hierbei stark vom Co-Lösungsmittel ab (z. B. ist Tetrahydrofurfurylalkohol wesentlich besser geeignet als Methylglycol).

Gemische aus der IL 2 und einer größeren Anzahl organischer Lösungsmittel wurden als Aufschlussmedien untersucht. Als gut geeignete Co-Lösungsmittel haben sich die folgenden Verbindungen erwiesen:



Ebenso geeignet waren die folgenden aprotischen Lösungsmittel:



3.8.3 Ergebnisse

3.8.3.1. Ein neuartiges Holzaufschlussverfahren

Für Fichtenholz wurde ein neuartiges katalytisches Aufschlussverfahren entwickelt, bei dem Gemische aus sauer reagierenden reaktiven Iminiumsalzen (sog. RIBIL's) oder Ammoniumsalzen und organischen Co-Lösungsmitteln als Aufschlussmedien fungieren, das folgende Vorzüge aufweist:

1. Das Verfahren lässt sich aus folgenden Gründen wirtschaftlich betreiben: Das neue Aufschlussverfahren benötigt wesentlich weniger Energie als konventionelle Verfahren. Der Prozess ist mit kleinen Flottenverhältnissen durchführbar, verläuft mit kurzen Reaktionszeiten (ca. 2 h) und niedrigen Temperaturen (ca. 120 °C) bei Normaldruck. Er ist mit einfachen bekannten Methoden und Apparaturen durchführbar und kann von den bisher in der Branche tätigen Firmen problemlos übernommen werden, weil dazu kaum Umbauten oder apparative Investitionen notwendig sind.

2. Bei dem Prozess tritt nur ein geringer Chemikalienschwund auf, auch werden keine übelriechenden Substanzen freigesetzt. Die Prozesschemikalien sind preiswert und einfach recycelbar und wenig korrosiv.
3. Die getrennten, chemisch nahezu unveränderten Produkte, Cellulose, Lignin, Hemicellulose und Harze fallen mit sehr guten Ausbeuten in hoher Reinheit an und können somit alle stofflich verwertet werden. Die Faserbeschaffenheit der Cellulose sowie die molare Masse des Lignins werden durch die Zusammensetzung des Aufschlussystems gesteuert.
4. Eine Reihe von ionischen Flüssigkeiten, die aus reaktiven Iminiumsalzen (RIBIL's) bestehen sowie eine Anzahl von organischen Lösungsmitteln wurden identifiziert, die im Gemisch als Aufschlussmedien für Holz geeignet sind.
5. Das Verfahren wurde erfolgreich vom 100 ml in den 1000 l Maßstab übertragen.

3.8.4 Verwertung

3.8.4.1 Übertragung des Holzaufschlussverfahrens in den großtechnischen Maßstab

Es ist vorgesehen, das Verfahren stufenweise in den großtechnischen Maßstab zu übertragen, was jedoch nur gelingen wird, wenn dabei die ersten Schritte durch Forschungsmittel des Bundes (z. B. r + Impuls-Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Impulse für industrielle Ressourceneffizienz) erleichtert werden. Gelingt die großtechnische Umsetzung wird bei der Holzerlegung eine große Menge Primärenergie eingespart und zusätzlich das gesamte Holz stofflich verwertet.

3.8.4.2 Wissenschaftliche und patentrechtliche Verwertung der Ergebnisse

Die Kristallstrukturen von *N,N*-Dimethyl-alkoxyalkylideniminiumsalzen [19–21] und Kohlenhydrat-derivaten [22,23] wurden publiziert. Das Holzaufschlussverfahren wurde 2015 zum Patent angemeldet.

3.8.4.3. Verwertung der beim Aufschluss entstehenden Produkte

Cellulose

Mengenmäßig ist Cellulose das Hauptprodukt beim Holzaufschluss. Cellulose wird bereits in großen Industriezweigen verwertet (z. B. Kunststoff-, Papier-, Textil-, Nahrungsmittel- und Pharmaindustrie). Neue innovative technische Anwendungen sind in der Entwicklung (z. B. Nanocellulose).

Lignin

Für Lignin zeichnen sich Anwendungen im Bereich der Polymerchemie (z. B. Polyurethane, Polyester, Carbonfasern), der Flammenschutzmittel, Kraftstoffe und Energiespeichermedien ab. Die Herstellung von Tensiden aus Lignin erscheint möglich. Die Erzeugung von Aromaten aus Lignin ist gegenwärtig Gegenstand mehrerer Forschungsprojekte.

Hemicellulose

Erste Untersuchungen liefern Hinweise, dass Hemicellulose im Bereich der Biotechnologie, der Polymerchemie und der Kraftstoffchemie verwertbar ist.

Literatur und Quellen:

- [1] C. Craenacher, U.S. 1.924.238 (29.3.1933) *Chem. Abstr.* **1933**, 27, 5535; C. Craenacher, U.S. 1.943.176 (9.1.1934), *Chem. Abstr.* **1934**, 28, 1860]
- [2] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M.- P. Staiger, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6712-6728; A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 11809-11813; M. Mazzan, D. A. Catana, C. Vaca-Garcia, C. Cecutti, *Cellulose*, **2009**, 16, 207-215; A. R. Lin, J. J. Wang, H. Y. Wang, *Green Chem.* **2010**, 12, 268-275; T. Liebert, T. Heinze, *BioResources* **2008**, 3, 576-601)
- [3] A. Brandt, M. J. Ray, T. Q. To, D. J. Leak, R. J. Murphy, T. Welton, *Green Chem.* **2011**, 13, 2489-2499.
- [4] G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Kopacka, T. Röder, H. Sixta, *Lenzinger Berichte* **2005**, 84, 71-85.
- [5] P. Domínguez de Maria, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, 89, 11-18.
- [6] A. W. T. King, J. Asikkala, I. Mutikainen, P. Järvi, I. Kilpeläinen, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6425-6429.
- [7] Md. M. Hossain, L. Aldous, *Austr. J. Chem.* **2012**, 65, 1465-1477.
- [8] M. Gericke, T. Liebert, T. Heinze, *Nachrichten Chemie* **2011**, 59, 405-409.
- [9] N. Sun, H. Rodríguez, M. Rahman, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1405-1421.
- [10] H. Ohno, Y. Fukaya, *Chemistry Lett.* **2009**, 38, 2-7.
- [11] Z. Papanyan, C. Roth, D. Paschek, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 2400-2404.
- [12] Pilotprojekt "Lignocellulose-Bioraffinerie", Gemeinsamer Schlussbericht zu den wissenschaftlichen-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben (FKZ: 22027405, 22014106, 22014206, 22014306, 22014406, 22001307), Hrsg. J. Michels **2009**.
- [13] Pilotprojekt "Lignocellulose-Bioraffinerie", Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2), Gemeinsamer Abschlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben (FKZ: 22029508, 22019009, 22019109, 22019209, 22019309, 22019409, 22019509, 22019609, 22019709, 22019809, 22019909, 22020009, 22020109, 22020209, 22022109), Hrsg. J. Michels **2014**.
- [14] W. Peter, D. Höglinger, *Lenzinger Berichte* **1986**, 61, 12-16.
- [15] N. Engel, M. Hundt, K. Schnitzlein, H. G. Schnitzlein, *GIT Laborfachzeitschrift* **2013**, 57, 243-245.
- [16] R. Rindaldi, *Angew. Chem.* **2014**, 106, 8699-8701.
- [17] T. vom Stein, P. M. Grande, H. Kayser, F. Sibilla, W. Leitner, P. Domínguez de Maria, *Green Chem.* **2011**, 13, 1772-1777.
- [18] ICFS GmbH (W. Kantlehner, S. Saur) D.O.S. 102010048614 A1, DE 102010048614, **2012**, *Chem. Abstr.* **2012**, 154, 508047.
- [19] I. Tiritiris, S. Saur, W. Kantlehner, *Acta Cryst.* **2014**, E70, 333.
- [20] I. Tiritiris, S. Saur, W. Kantlehner, *Acta Cryst.* **2015**, E71, 916.
- [21] I. Tiritiris, S. Saur, W. Kantlehner, *Acta Cryst.* **2015**, E71, 984-985.
- [22] I. Tiritiris, S. Tussetschläger, W. Kantlehner, *Acta Cryst.* **2015**, E71, 889.
- [23] I. Tiritiris, S. Tussetschläger, W. Kantlehner, *Acta Cryst.* **2015**, E71, 961-962.

3.9 Mixed-Matrix-Membranen für die Gasseparation

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1018

Projektkoordination: Torsten Brinkmann, Helmholtz-Zentrum Geeshacht, Institut für Polymerforschung

Projektpartner: Projektpartner: Technische Universität Berlin, Sterling Fluid Systems Holding GmbH, Blucher GmbH

3.9.1 Einleitung

Heutzutage ist die Membrantechnologie für die effektive Trennung von Gasgemischen eine in der Industrie akzeptierte Grundoperation. Neben der Abtrennung von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid ist die Separation höherer Kohlenwasserstoffe von Permanentgasen eine in der chemischen und petrochemischen Industrie etablierte Membrantechnologie. Beispiele sind die Abtrennung organischer Dämpfe aus Abluft, die Rückgewinnung von Monomeren bei der Polymerherstellung und die Taupunkteinstellung von Erdgas oder Erdölbegleitgas. Bei diesen Anwendungen zeigen sich Membranverfahren gegenüber Konkurrenzverfahren wie der Absorption, Adsorption oder Kondensation oft überlegen oder können mit ihnen vorteilhaft zu Hybridverfahren verschaltet werden [1].

Derzeit werden für diese Trennaufgabe Dünnschichtkompositmembranen mit Trennschichten aus Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) oder Poly(octylmethylsiloxan) (POMS) verwendet. Einer der Hauptnachteile dieser Materialien ist eine abnehmende Selektivität für höhere Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Aktivität dieser Komponenten im Feedgasstrom. Ein wesentlicher Vorteil ist auf der anderen Seite die große Permeanz, also die selektive Durchlässigkeit für die Kohlenwasserstoffe, sodass, im Vergleich zu etablierten Verfahren, wirtschaftlich konkurrenzfähige und überlegene Membrananlagen konzipiert und umgesetzt werden können [1].

Um das Problem der abnehmenden Selektivität zu adressieren, wurde in diesem Vorhaben das Mixed-Matrix-Membranen (MMM) Konzept angewandt [2] und Hochleistungs-Adsorbentien mit einer hohen Affinität zu schweren Kohlenwasserstoffen in die Polymermatrix eingebracht. Ziel war es, hochselektive Mixed-Matrix Membranen zu entwickeln und als Basis für eine Technologie zu nutzen, die bisherigen Membranverfahren und anderen konkurrierenden Verfahren zur Abtrennung höherer Kohlenwasserstoffe aus Permanentgasen überlegen ist.

3.9.2 Projektbeschreibung

Zur Erreichung der Zielstellung haben sich die Technische Universität Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik, das Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG), die Sterling Industry Consult GmbH/Flowserve SIHI Pumps und die Blücher GmbH zu einem Projektverbund zusammengeschlossen. Die Arbeitspakete des Projekts waren: Membranentwicklung, Materialcharakterisierung, Pilotierung und Modulbestückung, Modellierung und Simulation sowie Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und Life Cycle Analysis.

Die Trennschicht der Mehrschichtkompositmembranen bestand aus PDMS und POMS als Polymermatrixmaterialien und Aktivkohle als dispergiertem Feststoff. Die Polymere wurden in Toluol oder iso-Octan gelöst und mit einem geeigneten Vernetzungssystem gemischt [3]. Die verwendete Aktivkohle (AK) wurde in Kugelform von der Fa. Blücher zur Verfügung gestellt. Sie basiert auf einem Polymerwerkstoff und weist eine reproduzierbare Porengrößenverteilung und Porosität auf. Um die Anforderungen an die MMM-Herstellung zu erfüllen, wurde die Aktivkohle gemahlen. Sowohl 1,5 als 3,5 μm Fraktionen wurden für die MMM-Herstellung verwendet. Sie wurden mit den Polymerlösungen verrührt und durch Ultraschall-Behandlung gleichmäßig dispergiert, sodass keine Agglomerate entstanden. Wesentlich für die Herstellung war auch, dass das Porensystem der AK vor dem Verrühren mit der Polymerlösung durch ein geeignetes Lösungsmittelsystem imprägniert worden ist, um Porenverblockung während der Membranproduktion zu verringern. Die Beschichtungslösung wurde auf eine mehrlagige Stützstruktur bestehend aus Polyestervlies, asymmetrischer, poröser Polyacrylnitrilmembran und aus PDMS bestehender Drainageschicht aufgetragen. Nach dem Auftrag der MMM-Schicht wurde die Membran mit einer weiteren PDMS Schicht versiegelt. Anschließende Temperaturbe-

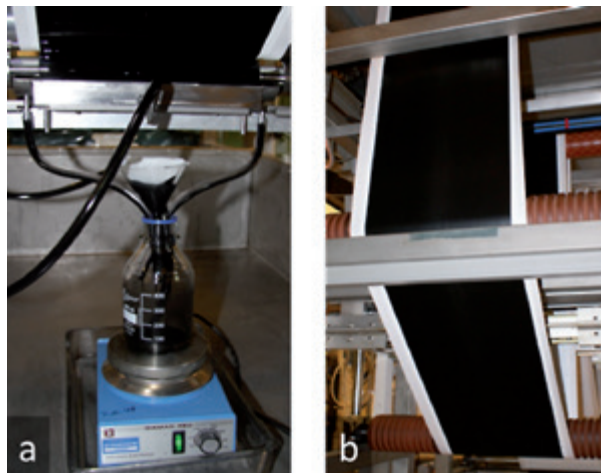


Abb. 96:
Auftragen der AK/POMS
Beschichtungslösung auf die
Stützstruktur (a) und fertige
MMM nach dem Vernetzen (b)

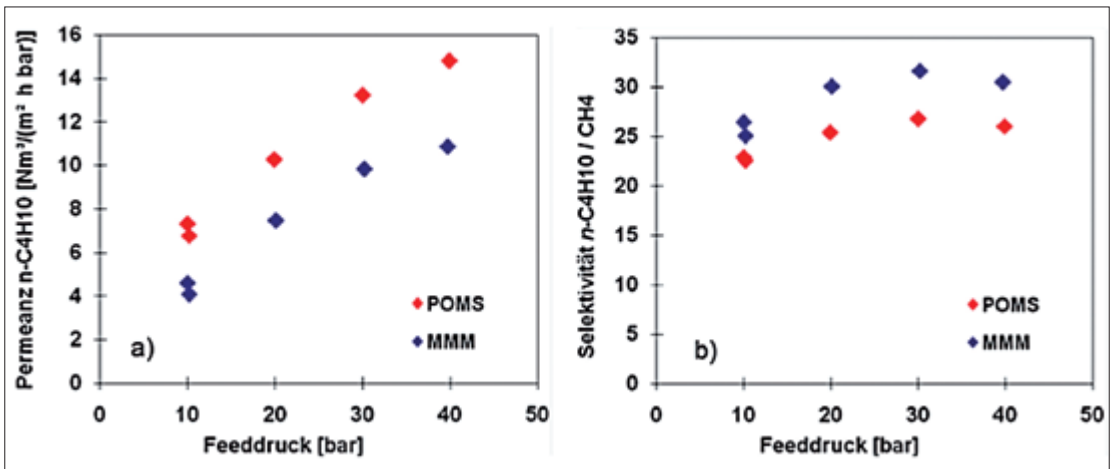
handlungen dienten dem Verdampfen des Lösungsmittels sowie der Polymervernetzung. Abbildung 96 zeigt die Herstellung einer 30 cm breiten und bis zu 250 m langen Membrancharge. Die Membranen konnten in gleichmäßiger Qualität reproduzierbar hergestellt werden.

Die Charakterisierung der hergestellten Membranen erfolgte zum einen durch die Bestimmung des Permeationsverhaltens für Einzelgase und Gasgemische bei verschiedenen Drücken, Temperaturen und Zusammensetzungen. Hierbei wurden sowohl MMM als auch reine Polymermembranen für Vergleichszwecke untersucht. Neben dem Gemisch Methan/*n*-Butan wurden auch Stickstoff/*n*-Pentan und ein Mehrkomponentengemisch vermessen [3, 4]. Zum anderen wurden die Morphologien der MMM mittels Rasterelektronenmikroskopie und Energy Dispersive X-Ray Analysen untersucht. Weiterhin wurde die Adsorption von Methan und *n*-Butan in der AK, zweiphasigen Mixed-Matrix Schichten und den reinen Polymermaterialien untersucht. Abbildung 97 zeigt *n*-Butan-Permeanzen und *n*-Butan/Methan Selektivitäten für eine POMS/AK MMM und eine POMS-Membran. Deutlich wird die höhere Selektivität der MMM gerade bei höheren Drücken. Allerdings konnten die Permeanzen der reinen POMS-Membranen nicht erreicht werden.

Die Modellierungsaktivitäten resultierten in einem mechanistischen Modell für MMM, welches das experimentell ermittelte Permeationsverhalten gut wiedergeben kann [3].

Weiterhin wurde auf Basis der experimentellen Ergebnisse ein empirisches Modell für Prozesssimulationszwecke erstellt. Abbildung 98 zeigt eine solche Simulation für die Abtrennung von *n*-Butan aus Methan mittels einer POMS-Membran oder einer Mixed-Matrix-Membran. Hierdurch kann ge-

Abb. 97: Einfluss des Feeddruckes auf a) die Permeanz *n*-Butan (*n*-C₄H₁₀) und b) die Selektivität *n*-Butan / Methan (*n*-C₄H₁₀) / CH₄ einer POMS/AK MMM sowie einer POMS-Membran bei 20°C (binäres Gemisch aus 5 mol-% *n*-Butan in Methan)



zeigt werden, dass die überlegene Selektivität der MMM in Energieeinsparungen für einen typischen Membranprozess mit teilweiser Rezirkulierung des Permeats führen kann.

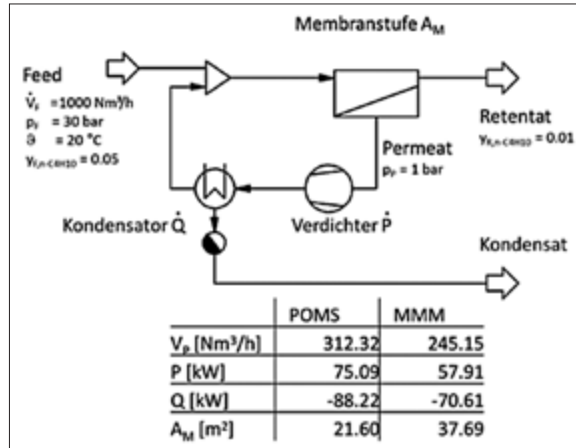


Abb. 98: Prozesssimulation der Abtrennung von *n*-Butan aus Methan mit POMS-Membran und MMM

Weiterführende Life Cycle Analysis Untersuchungen haben für eine mit MMM ausgestattete Benzindampfrückgewinnungsanlage gezeigt, dass der im Rahmen des Vorhabens verfolgte Ansatz zielführend ist, wenn der heutige Strommix zugrunde gelegt wird.

Das im Pilotmaßstab hergestellte Membranmaterial wurde in ein technisches Membranmodul mit 8,6 m² Membranfläche eingebaut. Das Modul wurde in einer Pilotanlage am HZG untersucht. Hierbei konnte ein leicht verbessertes Trennverhalten festgestellt werden, welches aber hinter den im Labormaßstab vermessenen Werten zurückblieb.

3.9.3 Ergebnisse

Im Rahmen des Vorhabens konnte die Herstellung von Mixed-Matrix-Membranen bestehend aus gummiartigen Polymeren und Aktivkohle erfolgreich entwickelt und in den Maßstab für eine Pilotfertigung übertragen werden. Nach Kenntnisstand der Autoren ist dies die erste derartige Fertigung.

Die Untersuchung der Betriebsparameter hat ergeben, dass die Mixed-Matrix-Membranen ihre Vorteile gegenüber konventionellen POMS-Polymermembrane ausspielen können, wenn Feed- und Permeatdruck hoch, die Temperatur niedrig und der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen, wie z.B. *n*-Butan, auf der Feedseite hoch sind. Diese Bedingungen führen zu einer hohen mittleren Fugazität der höheren Kohlenwasserstoffe. Dadurch

wird ein starker Anstieg der Permeanz der höheren Kohlenwasserstoffe verursacht. Im Vergleich zu POMS-Membranen ist der Anstieg der Permeanz von Permanentgasen wie Methan weniger stark ausgeprägt, wodurch eine verbesserte Selektivität erzielt wird. Untersuchungen im Labormaßstab konnten auch die Langzeitstabilität der entwickelten MMM nachweisen. Erste Pilotierungsversuche haben die Beständigkeit der Membran bestätigt, kamen aber nicht an das im Labor festgestellte überlegene Trennverhalten heran, da sich in diesen Versuchen die oben beschriebenen, vorteilhaften Betriebsbedingungen nicht einstellen ließen.

Das im Projekt entwickelte mechanistische Modell stellt eine ideale Grundlage dar, um die in MMM gekoppelten Stofftransportmechanismen zu verstehen und so MMM gezielt weiterzuentwickeln.

Die Verfahrenssimulationen haben aufgezeigt, dass die Verwendung von MMM zu deutlich reduziertem Energieeinsatz führen kann, wenn die Betriebsbedingungen vorteilhaft für ihren Einsatz sind. Auch die Life Cycle Analysis Untersuchungen haben die Vorteile der MMM bei entsprechenden Randbedingungen, wie z.B. dem zu Grunde gelegten Strommix, aufgezeigt.

3.9.4 Verwertung

Die Gesamtheit dieser Forschungs- und Entwicklungsarbeiten resultierten in einem Technologiepaket, welches einen Ausgangspunkt für die im Folgenden beschriebene weitere, praxisorientierte Erprobung der Mixed-Matrix-Membranen sein wird.

Am HZG wird eine aus Mittel der Helmholtz Gemeinschaft finanzierte Gaspermeationspilotanlage errichtet werden. Diese Anlage ist für Taschenmembranmodule mit einem Durchmesser von 100 mm geplant, in die eine maximale Membranfläche von 1 m² installiert werden kann. Die Anlage ist für Drücke von bis zu 60 bar und einen Temperaturbereich von -20 bis 100°C ausgelegt. Somit können in dieser Anlage die im Vorhaben herausgearbeiteten Betriebsparameterbereiche eingestellt werden, bei denen die größten Selektivitätssteigerungen erreicht wurden. So kann das Potenzial der Mixed-Matrix-Membranen im Pilotversuch nachgewiesen werden, was mit der beim HZG vorhandenen Pilotanlage aufgrund der eingeschränkteren Parameterbereiche bisher nicht möglich war.

Die im Vorhaben geplante aber nicht mehr durchgeführte Pilotierung im Bypass einer Industrieanlage wurde nach dem offiziellen Ende des Vorhabens bei einem Kunden von Sterling Industry Consult GmbH/Flowserve SIHI Pumps durchgeführt. Die Versuchsreihen sind inzwischen abgeschlossen.

Die erarbeiteten Mixed-Matrix-Membran Konzepte werden für andere Forschungsarbeiten zu funktionalen Kompositen, in denen Polymere als Matrix benutzt werden, Verwendung finden. Ähnlich wie bei den Mixed-Matrix-Membranen sollen auch hierbei Permeationseigenschaften von Polymeren mit funktionalen anorganischen Komponenten kombiniert werden. Beispiele sind Katalysatoren für den Einsatz in Membranreaktoren und transportaktive anorganische Komponenten für Fixed Site Carrier Membranen.

Ein weiterer, für die spätere praktische Anwendung wichtiger Aspekt ist die Untersuchung des Einflusses von Nebenkomponenten auf die Trennleistung der Mixed-Matrix-Membranen. Solch ein Effekt ist z.B. durch Wasserdampf gegeben, welcher bei der Verdichtung mit Flüssigkeitsringmaschinen in das Feedgas eingetragen wird. Da dieser Maschinentyp gerade bei den von SIHI gefertigten Anlagen oft eingesetzt wird, ist eine Untersuchung der Auswirkungen in den geplanten weiterführenden Pilotierungsuntersuchungen ein wichtiger Bestandteil.

Das neue, mechanistische Modell ist in seiner Struktur allgemein zur Beschreibung des Stofftransportes durch zweiphasige Membranen geeignet und kann auch für andere Stoffsysteme als das in diesem Projekt untersuchte verwendet werden. Das Modell stellt daher auch eine allgemeine, methodische Weiterentwicklung für die theoretische Beschreibung von Membranen dar. Als solches ist die Implementierung des Modells in eine Prozesssimulation ebenfalls geplant und soll noch erfolgen.

Literatur und Quellen:

- [1] K. Ohlrogge, J. Wind, T. Brinkmann, Membranes for Recovery of Volatile Organic Compounds. in Comprehensive Membrane Science and Engineering, Elsevier, 2010. doi:10.1016/B978-0-08-093250-7.00041-4.
- [2] S. Kulprathipanja, Ann. N. Y. Acad. Sci. 984 (2003) 361–369.
- [3] H. Mushardt, V. Kramer, D. Hülägü, T. Brinkmann, M. Kraume, Chemie Ing. Tech. 86 (2013) 83-91.
- [4] H. Mushardt, M. Müller, S. Shishatskiy, J. Wind, T. Brinkmann, Membranes (Basel). 6 (2016) 16.

3.10 EEManagement – Energieeffizienz-Management und -Benchmarking für die Prozessindustrie

BMBF-Vorhaben 033RC1008

Projektkoordination: Dr. Christian Drumm, Covestro Deutschland AG

Projektpartner: Bayer Technology Services GmbH, Bayer MaterialScience AG – Covestro AG (seit 01.09.2015), BASF Personal Care and Nutrition GmbH, bitop AG, Clariant Produkte Deutschland GmbH, instrAction GmbH, INOSIM Consulting GmbH, RWTH Aachen University Lehrstuhl für Prozesstechnik, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik, Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik

3.10.1 Einleitung

Energieeffizienz ist ein erfolgsentscheidender Faktor für die chemische Prozessindustrie. Dies gilt in wirtschaftlicher, gesellschaftlicher und politischer Hinsicht. Steigende Energiepreise haben dazu geführt, dass der Anteil der Energiekosten an den Herstellkosten signifikant gestiegen ist. Des Weiteren steht die chemische Industrie als Verursacher von Treibhausgasen in der gesellschaftlichen Verantwortung, einen signifikanten Beitrag zum Klimaschutz zu leisten. Energieeffizienz stellt zurzeit den wirkungsvollsten und wirtschaftlichsten Hebel zur nachhaltigen Energieeinsparung dar. Gleichzeitig erhöht der Gesetzgeber den Druck, Energieeffizienz zu steigern, etwa in der Härtefallregelung zum Erneuerbare Energien Gesetz. Die geforderten Systeme orientieren sich an der weltweiten Norm ISO 50001 für Energiemanagementsysteme. Stand der Technik in Management-Systemen für Energieeffizienz sind die Erfassung von (produktionsspezifischen) Energieverbräuchen sowie zeitlich begrenzte Initiativen zur Identifikation und Realisierung von Potenzialen. Die Anstrengungen fokussieren sich zumeist auf große kontinuierliche Anlagen, wohingegen Wissen und Erfahrung um die ebenfalls erheblichen Einsparpotenziale in Life Science Prozessen deutlich geringer sind. Allgemein stellen die Unterschiedlichkeit der verschiedenen Prozesse, die Verwendung verschiedener Energiearten, das Fehlen von Benchmarks und überhaupt der Definition und Messbarkeit von Energieeffizienz ernst zu nehmende Hürden dar.

Grundlage des Verbundprojekts ist das Energieeffizienz-Management-System STRUCTese® (Structured Efficiency System for Energy), das bei Bayer entwickelt wurde und bei Covestro (vorher Bayer MaterialScience) im Einsatz ist [1]. Das Konzept von STRUCTese® geht in vielerlei Hinsicht über die

bestehenden Ansätze und die Anforderungen der Normen hinaus, indem es Energieeffizienz messbar macht, alle wesentlichen Einflüsse auf den Energieverbrauch von Betrieben und Produktionsverbänden separiert, damit höchste Transparenz erzeugt und kontinuierlich ehrgeizigere Ziele anhand von quantifizierten Potenzialen (Distanz zum energetisch optimalen Prozess) ermöglicht.

Die objektive, ehrgeizige Bestimmung des minimalen Energieverbrauchs und des zugehörigen Prozessdesigns ist dabei ein zentrales Element von STRUCTese®. Aus Mangel an methodischer Unterstützung sind Stand der Technik in der Industrie empirische Vorgehensweisen unter Nutzung von Expertenwissen und Simulationsstudien. In der Wissenschaft gibt es verschiedene innovative Ansätze, einen optimalen Prozess auszulegen: Heuristiken, Shortcut-Verfahren und rigorose Optimierung.

Heuristiken unterscheiden auf Grundlage von Prozesswissen und Erfahrungswerten mögliche und unmögliche Prozessdesigns. Sie sind besonders nützlich, um den theoretisch unendlich großen Suchraum einzuengen. Shortcut-Verfahren liefern dagegen anhand einfacher Prozessmodelle eine Abschätzung der Machbarkeit und des Mindestenergiebedarfs chemischer Prozesse, ohne dass detaillierte Spezifikationen bekannt sein müssen. Detaillierte rigorose Modelle zur Abbildung chemischer und biotechnologischer Prozesse berücksichtigen alle auftretenden Transporteffekte innerhalb der Apparate und können somit zur Bewertung von Shortcut-Verfahren hinsichtlich ihrer Genauigkeit herangezogen werden. Die Modellierung klassischer thermischer Trennverfahren wie der Rektifikation, Absorption und Extraktion ist aktuell weitreichend erforscht. Die Modellierung von Membranverfahren, die durch ihren geringen Energiebedarf eine vielversprechende Alternative zur Generierung energieeffizienter Prozesse darstellen, stellt aufgrund der komplexen Wechselwirkungen von Komponenten und Membranmaterial immer noch eine Herausforderung dar.

3.10.2 Projektbeschreibung

Die Aufgabenstellung im Verbundprojekt war die Entwicklung eines standardisierten Management- und Benchmarking-Systems für Energieeffizienz, das global, unternehmens- und prozessübergreifend ist, das den Energiebedarf der Prozessindustrie nachhaltig um mehr als 20 % senken kann und das die effizientesten Technologien berücksichtigt, die Wissenschaft und Industrie heute kennen. Weitere Schwerpunkte im Projekt waren die Übertragung der Methode auf Life Science Prozesse und die Weiterentwicklung der genannten Werkzeuge zur optimalen Synthese energieeffizienter Prozesse und Apparate. Um die Methodik und das Regelwerk ausreichend

erproben zu können, wurde die Methodik in 5 Case Studies implementiert und validiert.

Die Arbeiten im Projekt gliederten sich daher in drei große Arbeitsbereiche, der Weiterentwicklung, Standardisierung und Verbreiterung der STRUCTese® Methodik (AP1), der Weiterentwicklung von Werkzeugen zur optimalen Synthese energieeffizienter Prozesse und Apparate (AP2-4) sowie der Validierung in Fallbeispielen, wobei ein Schwerpunkt auf Life Science Prozessen lag (AP5).

Die Werkzeuge zur optimalen Synthese gliederten sich in die drei Arbeitspakete Heuristiken, Short-Cut Verfahren und Prozessmodelle und Membranverfahren.

Die Validierung in Fallbeispielen erfolgte in Produktionsprozessen bei BASF PCN, bitop, BMS, Clariant und instrAction. Hierbei wurde die STRUCTese® Methodik in den Prozessen implementiert und schließlich die Methodik aus den Erfahrungen weiterentwickelt.

3.10.3 Resultate

Bei der Weiterentwicklung der STRUCTese® Methodik wurden verschiedene Aspekte wie Umrechnung in Primärenergiefaktoren, Import/Export von Energien und Stoffströmen, Mehrproduktanlagen und Mehrstraßigkeit von Produktionsprozessen untersucht und klare Regeln definiert wie man diese Aspekte beschreiben und die daraus resultierende Komplexität bei der Anwendung des Energieeffizienz-Systems beherrschen kann. Weitere Schwerpunkte im Bereich der Methodik waren die Anpassung an Batch und Life Science Prozesse, u.a. mit Hilfe der Entwicklung eines modularen Ansatzes für das System, der es erlaubt, die Methodik an die Bedürfnisse und Anforderungen einer Anlage oder eines Prozesses zuzuschneiden.

Im Rahmen der optimalen Synthese energieeffizienter Prozesse wurden im Arbeitspaket Heuristiken, Regeln zur Wahl energieeffizienter Grundoperationen und optimaler Betriebsbedingungen erstellt. Ein Schwerpunkt lag dabei auf dem energieeffizienten Betrieb von Batch-Anlagen sowie kontinuierlicher Anlagen bei Teillast. Die Heuristiken wurden auf einer Internetplattform veröffentlicht. Auf dem Gebiet der Short-Cut Methoden wurden leistungsfähige Shortcut-Methoden für Extraktionskolonnen und Absorptionskolonnen entwickelt. Die erstellten Methoden zur energetischen Bewertung von Trennprozessen wurden in einem Software Modul zusammengefasst, um die Verbreitung zu vereinfachen. Für organophile Membranverfahren wurden geeignete rigorose Prozessmodelle entwickelt.

Auf Basis der generischen Prozessmodelle wurden ebenfalls Shortcut-Modelle entwickelt.

Die neuen Methoden wurden in das Regelwerk von STRUCTese® implementiert, um eine einheitliche und objektive Bestimmung des Energieoptimums eines Prozesses zu gewährleisten. Das theoretische Energieoptimum hat dabei eine herausragende Bedeutung in der Methode für die Definition von Kennzahlen und dem Benchmarking.

In den Case Studies wurde die Methodik vollständig in 5 Produktionsbetrieben der Projektpartner implementiert, um das erarbeitete Regelwerk zu prüfen und zu vervollständigen. Dabei kamen auch schon die neuen Methoden der akademischen Partner zum Einsatz. Im Fallbeispiel für die Life Sciences wurde STRUCTese® auf den Bereich Life Science übertragen und an die Besonderheiten des kleineren und des diskontinuierlichen Produktionsmaßstabes und der Natur der Prozesse selbst angepasst. In Abbildung 99 ist beispielhaft eine erzeugte STRUCTese® Energiekaskade für eine Case Study dargestellt. Die grauen Balken stellen spezifische Energieverbräuche (pro kg Produkt) des Prozesses unter bestimmten Voraussetzungen dar. So gibt der rechte Balken den tatsächlich gemessenen spezifischen Energieverbrauch pro kg Produkt wieder, während die drei linken Balken den theoretisch erzielbaren Energieverbrauch des Prozesses nach der Umsetzung gewisser Verbesserungsprojekte wiedergeben. Die gelben Verlustbalken stellen Energieeffizienzverluste dar, so dass der Weg hin zum theoretischen Optimum transparent aufgeschlüsselt wird.

Detaillierte Projektergebnisse können im ausführlichen Abschlussbericht zum Vorhaben nachgelesen werden [2].

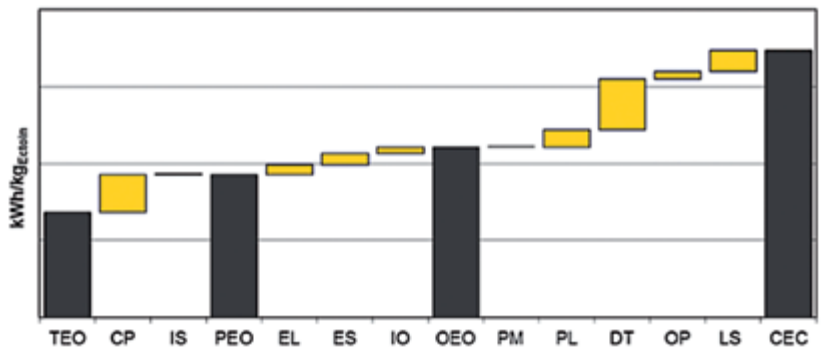


Abb. 99: STRUCTese® Energieverlustkaskade für einen Beispielprozess

3.10.4 Verwertung

Mit Hilfe der erzielten Ergebnisse kann die STRUCTese® Methode in Zukunft unternehmens- und prozessübergreifend eingesetzt werden.

Die Produktionsprozesse bei Covestro, BASF PCN, Clariant und bitop in denen STRUCTese® als Fallbeispiele implementiert wurde, profitieren schon heute von Einsparungen des Energiebedarfs und Reduktion der CO₂ Emissionen. Bei Covestro wurde die Methode bislang in 66 Betrieben implementiert. In diesen Betrieben wurden 2014 jährliche Energieeinsparungen von 1.500.000 MWh Primärenergie realisiert. Aufgrund der Erfahrungen mit der Methode hat sich Covestro das Ziel gesetzt die spezifischen CO₂ Emissionen pro t verkauftes Produkt im Zeitraum 2005 bis 2020 um 40 % zu senken. Die Vermarktung und Verbreitung der Methode wird weiter vorangetrieben. Im Life Science Bereich steht dem Projektpartner INOSIM Consulting mit STRUCTese® für Life Science ein neuer Zweig in seinem Projektportfolio zur Verfügung. Die bitop AG wird das Konzept für die Produktion ihrer Produkte einsetzen und so die Nachhaltigkeit ihrer Prozesse langfristig steigern. Im Gegensatz zur bitop betreibt der Projektpartner instrAction keine eigenen Produktionsbetriebe. Kernkompetenz der instrAction ist die Entwicklung von innovativen chromatographischen Materialien, die weltweit vertrieben werden. Mithilfe von STRUCTese® Life Science kann die instrAction die Energieeffizienz des Produktionsprozesses, in dem ihre chromatographischen Materialien später eingesetzt werden, bereits bei der Entwicklung der Materialien mit einbeziehen. Dies verschafft den instrAction-Materialien einen technologischen Vorsprung gegenüber den chromatographischen Materialien der Konkurrenz.

Nächste wissenschaftliche Schritte bei den akademischen Partnern sind die Verbreitung der Näherungsverfahren und Methoden zum konzeptionellen Prozessentwurf in der industriellen Praxis. Die Ergebnisse aus diesem Projekt fließen zudem in die Lehre mit ein, um die Studierenden für das Thema Energieeffizienz zu sensibilisieren. Mit dem im Projekt entwickelten generischen Prozessmodell zur Beschreibung organophiler Membranen können nun auch energieoptimierte Prozessvarianten, die organophile Membranen einsetzen, detailliert simuliert und rigoros optimiert werden. Dieses soll in weiteren Forschungsarbeiten genutzt werden, um den Energiebedarf der chemischen und petrochemischen Industrie weiter zu reduzieren.

Literatur und Quellen:

- [1] Drumm C., Busch, J., Dietrich, W., Eickmans, J., Jupke, A, 2013.: STRUCTese – Energy efficiency management for the process industry. Chemical Engineering and Processing 67.
- [2] Drumm C., 2014: Energy Efficiency Management: Energieeffizienz-Management und -Benchmarking für die Prozessindustrie, Projekt im Rahmen der Fördermaßnahme: Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂. Schlussbericht zum BMBF Vorhaben, DOI: 10.2314/GBV:835910318, TIB, Hannover.

3.11 HY-SILP – Entwicklung von neuartigen, ressourcenschonenden HYdroformylierungstechnologien unter Einsatz von Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Katalysatoren

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1107

Projektkoordination: Dr. Hanna Hahn, Evonik Industries AG

Projektpartner: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Technische Universität Darmstadt

3.11.1 Einleitung

Die Hydroformylierung ist einer der wichtigsten homogenkatalysierten Reaktionen in der chemischen Industrie. In dieser Reaktion werden Olefine mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Übergangsmetallkomplexen zu linearen und verzweigten Aldehyden umgesetzt (siehe Abbildung 100).



Aldehyde sind bedeutende Zwischenprodukte der petrochemischen Wertschöpfungskette, die unter anderem für die Synthese von Weichmachern in Kunststoffen benötigt werden. Die Produktionskapazität von sogenannten Oxo-Produkten liegt bei mehr als zehn Millionen Tonnen pro Jahr. [1] Somit ist die Hydroformylierung ein industriell relevanter Prozess in der chemischen Wertschöpfungskette und zurzeit einer der wenigen homogen katalysierten großtechnischen Verfahren für Bulkchemikalien. Für einen wirtschaftlichen Prozess ist generell die Katalysatorabtrennung, aber auch die Vermeidung von Folgeprodukten der entscheidende Hebel. In homogenkatalysierten Verfahren kann durch Verwenden von Liganden hohe Aktivitäten und Selektivitäten bei vergleichbar milden Reaktionsbedingungen eingestellt werden. Nachteilig sind hier jedoch hohe Katalysatorkosten und die aufwendige Produkt- bzw. Katalysatorabtrennung zu nennen. In der heterogenen Katalyse hingegen ist der Katalysatorausstrag und damit verbundene Kosten gering und es können langen Standzeiten zwischen einem Katalysatorwechsel realisiert werden. Allerdings weisen heterogene Katalysatoren meist eine niedrige Chemo- und Regioselektivität auf. Mit einer Immobilisierung homogener Katalysatoren der Hydroformylierung kann eine res-

Abb.100:
Hydroformylierung von Olefinen zu linearen und verzweigten Aldehyden

sourcenschonende Hydroformylierungstechnologie entwickelt werden, da Vorteile von homogener und heterogener Katalyse verknüpft werden können. Hierbei können nicht nur schnellere Umsatzraten sondern auch höhere Selektivitäten erzielt werden, wodurch potentiell notwendige Schritte zur Produktaufarbeitung teilweise überflüssig werden. Dies kann den Energieaufwand des gesamten Prozesses reduzieren und somit neben einem wirtschaftlichen Vorteil auch zur Schonung der Umwelt beitragen. Obwohl viele Katalysatoren oftmals aus teuren Komponenten bestehen, können die besseren Ausbeuten und eingesparten Energiekosten in Kombination mit einem geeigneten Verfahrenskonzept zur deutlichen Reduzierung der Produktionskosten für ein bestimmtes Produkt beitragen. Dies ist insbesondere für einen großtechnischen Prozess ein sehr wichtiger Faktor. Eines der aussichtsreichsten Immobilisierungskonzepte stellen die Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Katalysatorsysteme dar.

3.11.2 Projektbeschreibung

Ziel des Projektes HY-SILP war die Entwicklung von neuartigen, ressourcenschonenden Immobilisierungskonzepten für Hydroformylierungskatalysatoren unter Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten (Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Katalysatorsysteme, siehe Abbildung 101).

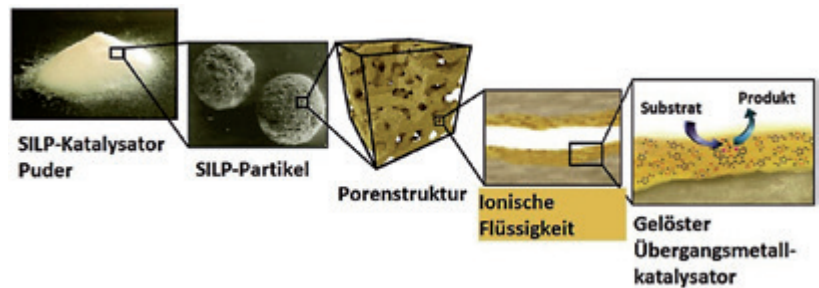


Abb. 101:
Illustration des funktionellen Aufbaus eines SILP-Katalysators

Hierbei wird der homogene Übergangsmetallkomplex in einer nichtflüchtigen ionischen Flüssigkeit gelöst und auf ein poröses Trägermaterial aufgezogen. Im Katalysatorpulver liegen die einzelnen Festkörperpartikel vor. Die poröse Trägerstruktur ist mit einer ionischen Flüssigkeit beschichtet in welcher der Übergangsmetallkomplex gelöst vorliegt. Somit liegt ein definierter Katalysatorkomplex mit einer hohen Aktivität und Selektivität vor. Vergleichbar wie bei einem klassischen Homogenkatalysator können mit verhältnismäßig geringem Aufwand Änderungen durch geänderte Ligandendesigns eingebracht werden. Makroskopisch liegt ein rieselfähiges Pulver bzw. ein beschichteter Formkörper vor, sodass eine einfache Katalysator- und Produktabtrennung und somit eine vereinfachte Prozessführung realisiert werden kann. Die Notwendigkeit eines Lösungsmittelsatzes

für den Liganden entfällt. Ionische Flüssigkeiten verfügen gegenüber konventionellen Lösungsmitteln über den Vorteil quasi keinen Dampfdruck zu haben und bilden zusätzlich physikalische und chemische Koordinationseigenschaften aus. Die Substrate lösen sich aus der Gasphase im flüssigen Salz, werden am Katalysator umgesetzt und das Produkt verdampft aus dem nicht flüchtigen Salzfilm.

So können homogen katalysierte Reaktionen im klassischen Festbettreaktor durchgeführt werden und sämtliche verfahrenstechnische Schritte, bei denen z.B. ein Lösungsmittel des homogenen Katalysators bereitgestellt, abgetrennt oder aufgereinigt werden muss, entfallen. Hierdurch sind signifikante Einsparungen von Energie und somit CO₂ zu erzielen.

Das Projekt HY-SILP gliedert sich in verschiedene Arbeitspakete der im Projektteam beteiligten Partner (Evonik Industries AG, Herr Prof. Dr. Wasserschheid – Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Herr Prof. Dr. Claus – Technische Universität Darmstadt):

- Virtuelles Screening von ionischen Flüssigkeiten für SILP-Hydroformylierungssysteme
- Neue Hochleistungsliganden für SILP-Hydroformylierung
- Variation von Trägern, Ionischen Flüssigkeiten und Liganden
- Untersuchung von IL gefüllten Trägermaterialien
- Formalkinetik für das SILP-Reaktionssystem
- Mikro- und makrokinetische Untersuchungen an den SILP-Systemen
- Verfahrenstechnische Untersuchungen
- Untersuchung an deaktivierten SILP-Systemen und Recycling der Edelmetallkomponenten
- Langzeitstabilität und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Es wurde ein virtuelles Screening von Ionischen Flüssigkeiten (IL) und Liganden durchgeführt, um die Performance des Katalysators auf die Lösungseigenschaften der IL abzustimmen. Desweiteren wurden vielversprechende Kandidaten synthetisiert und validiert. Mit Hilfe der entwickelten Ionischen Flüssigkeiten und Liganden wurden die SILP-Katalysatoren synthetisiert und eine Optimierung dieser Systeme durchgeführt.

Im Rahmen des Verbundvorhabens wurden technisch relevante SILP-Katalysatoren für die Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen entwickelt. Hierbei lag der Fokus auf der Langzeitstabilität dieser Systeme. Neben der Entwicklung der Katalysatoren wurden gleichzeitig kinetische Untersuchungen durchgeführt, auf deren Basis die Erstellung eines entsprechenden Reaktionsmodells sowie die Auslegung des Gesamtprozesses erfolgten. Die desaktivierten SILP-Systeme wurden analysiert und es wurden Recyclingkonzepte für eine Wiedergewinnung des Edelmetalls aus desaktivierten SILP-Katalysatoren entwickelt.

3.11.3 Ergebnisse

Innerhalb des Projektes HY-SILP konnten die performancebegrenzenden Faktoren in der SILP-Katalyse identifiziert werden. Hierzu zählen vor Allem die verfügbare Phasengrenzfläche als Funktion von Beladung und IL sowie die Porengrößenverteilung des SILP-Trägermaterials.

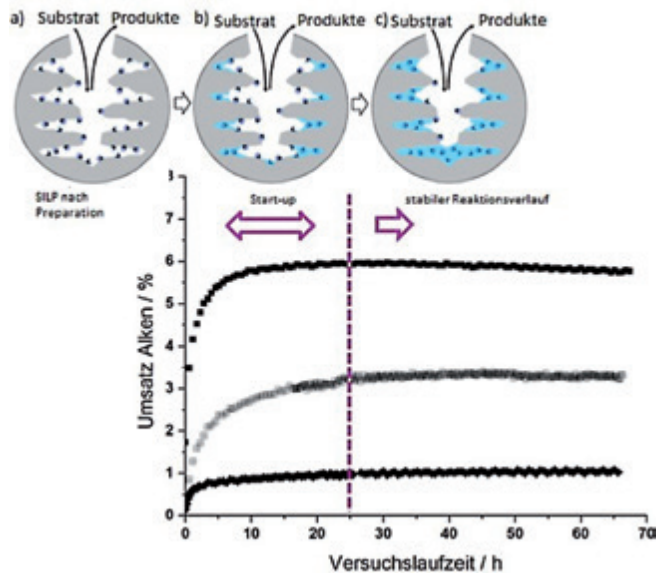


Abb. 102:
SILP Porenbeladungen vor und während des Reaktionsverlaufes; Reaktionsverlauf unter Verwendung von unterschiedlichen Trägermaterialien für das SILP-System [2]

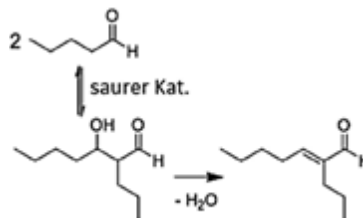
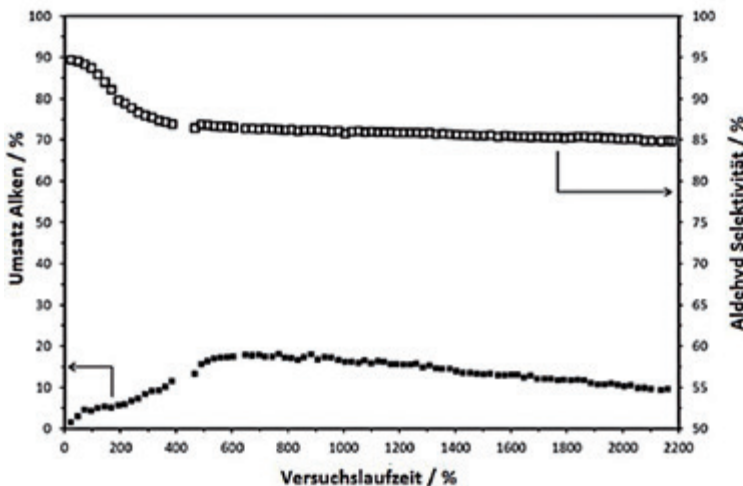


Abb. 103:
Exemplarische Folgereaktion der gebildeten Aldehyde: Bildung von höhersiedenden Aldolkondensation

Der Verlauf der Porenbeladung eines SILP-Systems und dessen Einfluss auf das Anfahrverhalten bei der Hydroformylierung sind in Abbildung 102 dargestellt [2–4]. In dem präparierten SILP-System ist der Übergangsmetallkatalysator vor der Reaktion physisorbiert an der Porenoberfläche. Unter Reaktionsbedingungen bilden sich Aldehyde, welche thermisch oder durch saure Zentren des Trägers katalysiert höhere Aldolkondensate bilden können gemäß Abbildung 103. Aufgrund von Kapillarkräften verweilen die Nebenprodukte in den kleinen Poren des SILP-Systems. Das Anfahrverhalten ist dadurch abhängig von der Charakteristik des Trägermaterials. Schließlich stellt sich ein stationärer Reaktionsverlauf ein, wobei die Poren des SILP-Systems gefüllt sind.

Um einer Desaktivierung des SILP-Katalysators durch gebildete Hochsieder entgegen zu wirken, muss die Ionische Flüssigkeit eine gute Löslichkeit für den Katalysator und gleichzeitig eine möglichst schlechte Löslichkeit für die (Neben)produkte aufweisen. Außerdem werden Liganden mit hoher Selektivität und Aktivität benötigt, die auf die jeweiligen Ionischen Flüssigkeiten abgestimmt sind. Innerhalb des HY-SILP Projektes wurden erfolgreich Methoden für COSMO-RS entwickelt, um die Aktivitätskoeffizienten von nicht ionischen Flüssigkeiten zu bestimmen [5] und bereits Fortschritte für die Vorhersage von Löslichkeiten Ionischer Flüssigkeiten gemacht. Es wurden 10 aus einer Klasse von etwa 100 Ligandenstrukturtypen identifiziert, die gute Löslichkeiten in ILs aufweisen. Liganden mit Fragmenten von ringförmigen, aromatischen Strukturen zeigten gute Löslichkeiten. Neue Ligandenstrukturen wurden synthetisiert und erfolgreich in der Hydroformylierung eingesetzt. Die Langzeitstabilität eines Benzopinacol Ligandensystems in einem SILP-Katalysator konnte über 2000 h erfolgreich demonstriert werden bei einer Selektivität zu den linearen Aldehyden von durchschnittlich

Abb. 104: Ergebnisse der Langzeituntersuchungen zur Hydroformylierung mit SILP-Katalysatoren (links) und die zugehörige Technikanlage (rechts)



etwa 85 % (siehe Abbildung 104). Die wirtschaftliche Betrachtung identifizierte ein CO₂-Einsparpotenzial von 2,3 % durch Implementierung eines zusätzlichen SILP-Reaktors in das bestehende Hydroformylierungsverfahren.

3.11.4 Verwertung

Das HY-SILP Projekt führte zu einem nachhaltig vertieften Verständnis der Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Katalysatorsysteme und identifizierten die Schwachstellen dieser Technologie. Die unerwartet starke Bildung von Hochsiedern durch Aldolkondensation der Aldehyd-Produkte macht die direkte Anwendbarkeit des HY-SILP Prozesses im kommerziellen Maßstab unwirtschaftlich. Jedoch konnte festgestellt werden, dass die selektive Abtrennung des gebildeten Aldehyds vom Katalysatorzentrum eine vielversprechende Optimierung dieser Technologie darstellt. Dieser Ansatz wird seit September 2015 im Rahmen eines unter dem Call SPIRE-05 angenommenen EU Projekts untersucht: **ROMEO – Reactor Optimisation by Membrane Enhanced Operation**. Das Konsortium besteht neben der Evonik Industries AG, Linde AG, der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) und der Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH) zusätzlich aus weiteren Katalyse-, Membran- und Reaktorexper-ten aus Deutschland, Österreich, Dänemark, Spanien und Belgien.

Damit finden die HY-SILP Ergebnisse bereits direkte Verwendung als Grundlage für das laufende ROMEO Projekt, welches nicht nur die Hydroformylierung, sondern auch die Wassergas Shift Reaktion als weitere großtechnische bedeutsame Applikation betrachtet. Ziel ist die Entwicklung eines innovativen Reaktorkonzeptes für homogenkatalysierte Gasphasenreaktionen, welches Reaktion und Stofftrennung kombiniert (siehe Abbildung 105). Durch die Kombination zweier unit operations könnten im Falle der Hydroformylierung bis 78% Energie und 90% Emissionen eingespart werden.

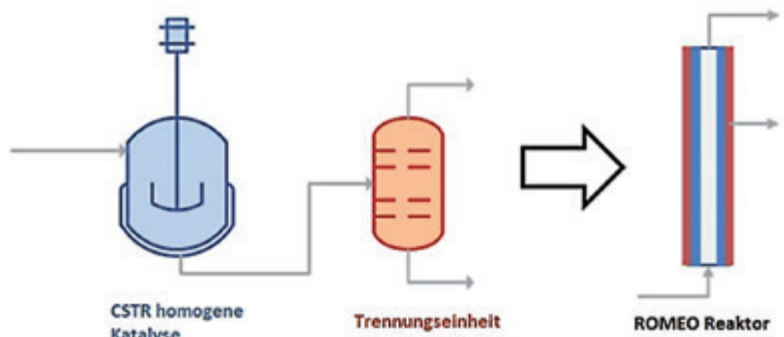


Abb. 105:
Konzept des EU Projektes
ROMEO zur Entwicklung eines
innovativen Reaktormodells
für homogenkatalysierte
Gasphasenreaktionen

Literatur und Quellen:

- [1] A. Börner, R. Franke, Hydroformylation. Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2016, S. 677
- [2] A. Schönweiz, J. Debuschewitz, S. Walter, R. Wölfel, H. Hahn, K. M. Dybala, R. Franke, M. Haumann, P. Wasserscheid, ChemCatChem 2013, 5, 2955 – 2963.
- [3] Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials in hydroformylation catalysis. A. Schönweiz, R. Franke in Supported Ionic Liquids – Fundamentals and Applications (Eds.: R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [4] A. Kaftan, A. Schönweiz, I. Nikiforidis, W. Hieringer, K. M. Dybala, R. Franke, A. Görling, J. Libuda, P. Wasserscheid, M. Laurin, M. Haumann, Journal of Catalysis 2015, 321, 32–38.
- [3] R. Franke, B. Hannebauer, S. Jung, Fluid Phase Equilibria 2013, 340, 11–14.

3.12 InReff – Integrierte Ressourceneffizienzanalyse zur Reduzierung der Klimabelastung von Produktionsstandorten der chemischen Industrie

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1111

Projektkoordination: Dr. Nicolas Denz, ifu Hamburg GmbH

Projektpartner: Sachtleben Chemie GmbH, Technische Universität Braunschweig, Hochschule Pforzheim, H.C. Starck GmbH

3.12.1 Einleitung

Handlungsansätze zur Verringerung klimarelevanter Treibhausgase setzen typischerweise unmittelbar an dem Verbrauch fossiler Energieträger und dem Energiebedarf an. Dieser Analysefokus ist aber gerade in der Prozessindustrie, bei der in komplexen Produktionssystemen große Mengen an sonstigen Ressourcen und Materialien eingesetzt und umgesetzt werden, zu eng. Zum einen müssen der Energiebedarf und somit die Treibhausgasemissionen, die mit der Bereitstellung von nicht-energetischen Rohstoffen verbunden sind, mit berücksichtigt werden. Hier ist also eine ganzheitliche Betrachtung notwendig, wie sie z.B. in der Life Cycle Assessment-Methode (z.B. ISO 14040, 2006) und im Carbon Footprint-Ansatz (z.B. GHG Protocol, 2004) üblich ist. Zum anderen sind in der Produktion wesentliche klimarelevante Prozesse auch an Materialströme gekoppelt und erfordern eine umfassende Analyse nicht nur der energieverzeugenden und versorgenden Strukturen, sondern des gesamten Produktionssystems. Deshalb ist gerade aus Klimaschutz-Sicht die Steigerung der Ressourceneffizienz, die sich auf den Einsatz energetischer und nicht-energetischer Rohstoffe bezieht, eine wichtige Strategie für die Produktion.

Auf den ersten Blick ist nicht nachvollziehbar, warum selbst wirtschaftlich rentable Einsparpotenziale ungenutzt bleiben, die zu einer Reduzierung des Energie- und Materialeinsatzes und der damit verbundenen Kosten und Treibhausgasemissionen führen. Bei genauerer Analyse sind für dieses Verhalten jedoch mehrere Ursachen auszumachen (Görlach & Zvezdov, 2010). Bei komplexen Produktionssystemen wird häufig die fehlende Verfügbarkeit und Anwendbarkeit geeigneter Analyseinstrumente genannt. In der chemischen Industrie existieren durchaus sehr fortschrittliche Werkzeuge, um die fortlaufende Steigerung der stofflichen, energetischen und infrastrukturellen Ressourceneffizienz als Kernanliegen heutiger Ingenieurar-

beit zu unterstützen. Entsprechende Arbeiten beziehen sich bislang jedoch auf spezielle Fragestellungen, Anwendungen und eng begrenzte Produktionsanlagen. Es fehlt eine übergreifende Modellierplattform, bei der z.B. die Zielsetzung der Reduzierung von Treibhausgasen oder der Verbesserung der Ressourceneffizienz holistisch verfolgt wird. Dies ist methodisch nicht trivial, da Fachwissen aus verschiedenen Gebieten in unterschiedlicher Detaillierung eingebunden werden muss.

Die Steigerung der Ressourceneffizienz einer Produktion und damit verbunden die Senkung der Umweltbelastung und Klimawirkung gelingt dann, wenn quantitative Zusammenhänge zwischen Maßnahmen, dem dafür erforderlichen Aufwand und der Umwelt- bzw. Klimawirkung dieser Maßnahmen formuliert werden können. Gleichzeitig ist eine möglichst frühzeitige Einbeziehung ökobilanzieller Betrachtungen bereits im Stadium des konzeptionellen Verfahrensentwurfs essentiell, da in dieser Phase die wesentlichen Festlegungen zur Verfahrensgestaltung getroffen werden (Heinze & Hungerbühler, 1997).

3.12.2 Projektbeschreibung

Ziel des Projekts InReff ist die Entwicklung einer IT-basierten Modellierungs- und Bewertungsumgebung, in der Ressourceneffizienz- und Umweltschutzfragen der chemischen Industrie umfassend beantwortet werden können. Die Weiterentwicklung und Integration bereits bestehender Konzepte und Methoden, das Software Prototyping, Fallstudienforschung und Wissenstransfer sind die wesentlichen Bestandteile dieses Projekts und werden im Verbund von drei Industriepartnern (H.C. Starck GmbH, Huntsman P&A Germany, Worlée Chemie GmbH), zwei Hochschulen (Institut für Industrial Ecology der Hochschule Pforzheim sowie Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik der TU Braunschweig), einem Anbieter von Softwarelösungen (ifu Hamburg GmbH) sowie weiteren assoziierten Partnern (u.a. BASF SE, Chemstations Europe GmbH) bearbeitet. Etablierte Methoden der Prozessentwicklung und -gestaltung wie Fließbildsimulation, Wärmeintegration, Stoffstromanalyse, Materialflusskostenrechnung, Ökobilanzierung sowie Simulations- und Optimierungsansätze werden im Vorhaben zielorientiert kombiniert (siehe Abb. 106). Forschungsseitig erfordert diese Herangehensweise detailliertes, disziplinäres Fachwissen und zugleich interdisziplinäre Problemlösungskompetenz.

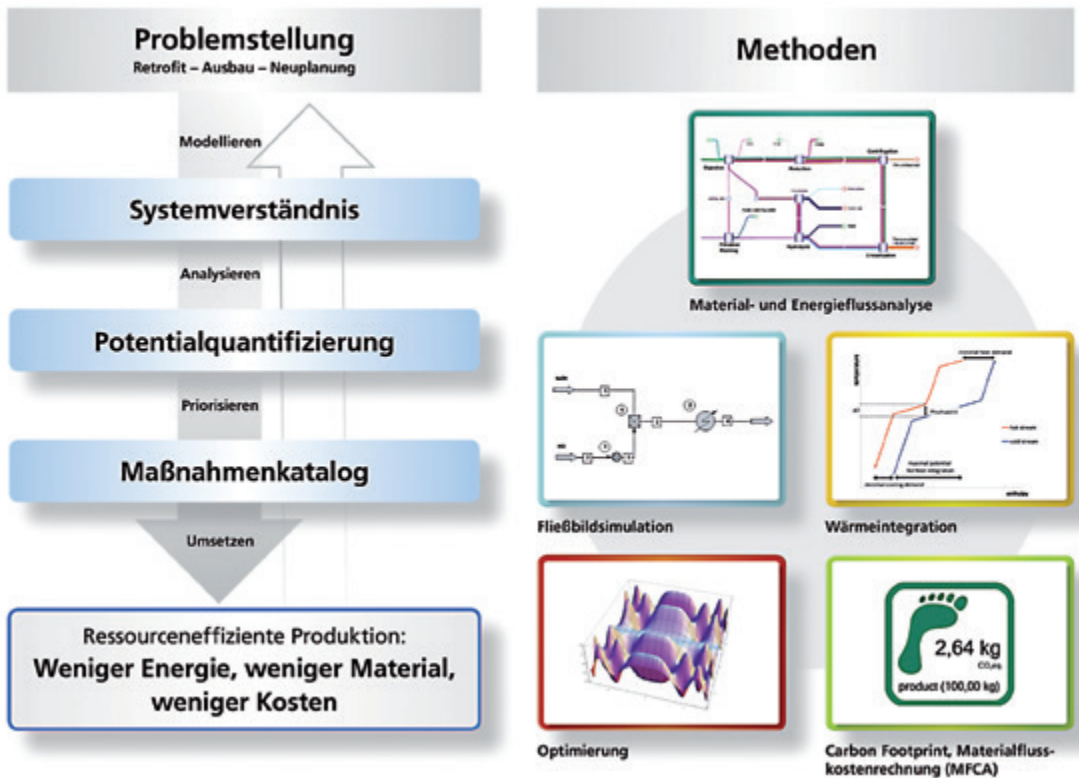
Die Energie- und Materialflussanalyse (Möller, 2000) ist das Schlüsselement des Verfahrensmodells und bildet die Basis für die Bewertung und Optimierung. Für die Analyse werden die Zu- und Abflüsse an Materialien und Energien von Prozessen, Produktionseinheiten, Chemieanlagen oder ganzer

Produktionsnetzwerke und ihren Verflechtungen bilanziert. Dazu ist eine Erhebung von Input/Output-Daten, z. B. durch Messungen, Berechnungen, Abschätzungen oder Nutzung generischer Daten, erforderlich. Die Energie- und Materialflussanalyse dient als Grundlage für die folgenden Werkzeuge, welche die Ressourceneffizienz betrachtungen unterstützen.

Die Ökobilanzierung (engl. Life Cycle Assessment, LCA) dient der unternehmensinternen und -übergreifenden Kommunikation von potentiellen Umweltwirkungen und unterstützt die Entscheidungsfindung zur Erreichung gesetzter Umweltziele, z.B. in Form von produkt-, prozess- oder standortbezogenen Treibhausgasbilanzen (z.B. ISO 14040, 2006; GHG Protocol, 2004). Für eine Bewertung bieten standardisierte LCA-Datenbanken wie ecoinvent⁴ generische Datensätze u. a. für die Bereitstellung und Entsorgung von Materialien, die Bereitstellung von Energieträgern oder für Transportvorgänge.

Fertigungsprozesssimulation (engl. Computer Aided Process Engineering, CAPE) beschreibt die computergestützte Verfahrensbearbeitung in einer integrierten Werkzeugumgebung und wird häufig bei der Prozessentwicklung und -gestaltung angewandt (z.B. Beßling, Lohe, Schoenmakers, Scholl & Staatz, 1997). Als ein zentrales Element beinhaltet sie die Fließbildsimula-

Abb. 106:
Zusammenfassende
Veranschaulichung des
Vorgehens und der Methoden
bei der integrierten
Ressourceneffizienzanalyse



tion. Thermodynamische Berechnungen ermöglichen darin die Erstellung konsistenter Massen- und Energiebilanzen, die u. a. zur Abschätzung von Kosten und der Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik dienen. Eine der wichtigsten Voraussetzungen zur Integration von CAPE-Werkzeugen ist eine einfach zu handhabende und allgemein akzeptierte Benutzeroberfläche, um die Daten in andere Ressourceneffizienzanwendungen übertragen zu können.

Methoden der Wärmeintegration werden zur Identifizierung von Energieeinsparpotenzialen durch die Verknüpfung von Wärmequellen und -senken in einem Produktionssystem eingesetzt. Ein bekannter Ansatz für Wärmeintegrationsbetrachtungen ist die Pinch-Methode (vgl. Linnhoff & Hindmarsh, 1983). Wärmeerzeugung und Kühlung sind energieintensive Prozesse, deren Energieeffizienz durch eine Wärmeintegration gesteigert werden kann. Solche Maßnahmen können z. B. die Klimawirkungen und den Bedarf an fossilen Energieträgern reduzieren.

Die Materialflusskostenrechnung (engl. Material Flow Cost Accounting, MFCA) nach ISO 14051 (2011) basiert auf Energie- und Materialflussanalysen und ermöglicht eine transparente Darstellung der durch Ineffizienzen und Materialverluste verursachten Folgekosten. Den Abfallströmen werden die Einkaufskosten des „verlorenen“ Materials, die Prozess- und Energiekosten bis zum Auftreten des Verlusts und die Abschreibungen für die betriebenen Anlagen und Einrichtungen zugeordnet. In der Materialflusskostenrechnung stellen diese Kosten den Ausgangspunkt für die Identifizierung von Einsparpotenzialen durch Reduktion oder Vermeidung von Abfallströmen und Materialverlusten dar.

Die ganzheitliche Bewertung aller Maßnahmen erfolgt anhand der in der Zielfestlegung bestimmten Indikatoren. Anschließend kann mittels einer simulationsbasierten Optimierung die bestmögliche Kombination an Parametern bzw. Maßnahmen für eine ressourceneffiziente Produktion ermittelt werden. Die Umsetzung der Maßnahmen und eine anschließende Erfolgskontrolle schließen die Ressourceneffizienzanalyse ab und stellen gleichzeitig den Startpunkt für einen kontinuierlichen Verbesserungsprozess der bestehenden oder geplanten Produktionen und Produktionsstandorte dar.

3.12.3 Ergebnisse

Zusammenfassend wurde die geplante Forschung und Entwicklung von den Projektpartnern erfolgreich im Sinne des Projektantrags durchgeführt. In methodischer Hinsicht wurde ein ganzheitliches Konzept für die integrierte Ressourceneffizienzanalyse entwickelt, bei dem die Stoffstromnetzmodel-

lierung als integrierender Modellierungsansatz im Vordergrund steht. Auf Basis dieses Konzepts wurde ausgehend von der bei ifu Hamburg entwickelten Softwareplattform Umberto NXT⁵ eine prototypische Infrastruktur für die Methodenintegration bereitgestellt.

Für den oben identifizierten Methodensatz wurden Schnittstellen mit der Modellierungsplattform werkzeugunabhängig konzipiert und am Beispiel in der Praxis verbreiteter Softwarewerkzeuge (u.a. Fließbildsimulations-Software CHEMCAD⁶, Wärmeintegrations-Software PinCH⁷, sowie Optimierungswerkzeug Lingo⁸) implementiert. Dabei wurde eine für die Schnittstellenentwicklung sehr positive Zusammenarbeit von ifu Hamburg mit Anbietern verfahrenstechnischer Spezialsoftware über das Projekt hinaus etabliert.

Über mehrere Iterationen wurden die Werkzeuge zu prototypischen Add-Ons (CHEMCAD Connector, Heat Integration Connector und Optimizer) für die Modellierungsplattform ausgearbeitet und zur Projektlaufzeit bereits bei den Praxispartnern eingesetzt. Die Ergebnisse der Spezialwerkzeuge können in die Modellierungsplattform zurück gespielt und dort u.a. mit Hilfe von ökobilanziellen Methoden, Materialflusskostenrechnung (MFCA) und Visualisierung durch Sankey-Diagramme weiter untersucht werden. Somit unterstützen die Werkzeuge die anvisierte ganzheitliche Sichtweise auf die Ressourceneffizienzanalyse in geeigneter Weise.

Ein interessantes Nebenergebnis ist bei der stoffstrombasierten Optimierung zu erwähnen: So erlaubt es das prototypische Werkzeug Optimizer bereits jetzt weitgehend, mathematische Optimierungsprobleme in grafisch-interaktiver Form zu spezifizieren. Dieser Modellierungsansatz könnte möglicherweise über die Ressourceneffizienzanalyse hinaus die Akzeptanz mathematischer Optimierungsmethoden bei industriellen Anwendern zukünftig steigern.

Neben den softwaretechnischen Ergebnissen konnten in den praktischen Fallstudien wesentliche Erfahrungen im Bereich der Ressourceneffizienz- und Nachhaltigkeitsberatung gesammelt und konkrete Verbesserungsmaßnahmen identifiziert werden. Beispielsweise zeigte die Modellierung der Ringtagetrockner bei Huntsman P&A Germany eine Energie-Einsparung von bis zu 18 %, was eine Reduzierung des CO₂-Ausstosses um rund 1.000 t CO₂ pro Jahr bedeuten könnte. In der Anwendung des Optimierungswerkzeugs auf die Wolframproduktion der H.C. Starck GmbH deutete sich an, dass bei unverändertem Produktportfolio im Idealfall gut 15.000 t CO₂-Äquivalente bzw. 6,3 % der Emissionen gegenüber dem Ist-Zustand vermieden werden könnten.⁹

3.12.4 Verwertung

Die Projektergebnisse tragen dazu bei, vor allem kleine und mittelständische Unternehmen zu befähigen, sich der Thematik Ressourceneffizienz anzunehmen, um Potenziale zu identifizieren und auszuschöpfen und sich so an der nachhaltigen Entwicklung der Industrie zu beteiligen.

Aus derzeitiger Sicht bieten die im Projekt entwickelten Methoden und Software-Prototypen sehr gute Ansatzpunkte für die zukünftige kommerzielle Verwertung. Die prototypischen Werkzeuge CHEMCAD Connector, Heat Integration Connector und Optimizer werden derzeit in sogenannte add-ons (Ergänzungsmodule) für die Standardsoftware Umberto NXT überführt. Sie sollen zunächst im Rahmen individueller Kundenprojekte evaluiert und zur Marktreife weiter entwickelt werden. Schließlich besteht die Absicht, sie auch als kommerzielle Softwareprodukte zur Verfügung stellen. Die im Projekt etablierte Kooperation der Herstellerfirmen wird voraussichtlich weiter fortgeführt.

Auch die methodischen Ergebnisse stoßen nach ersten Erfahrungen auf sehr positive Resonanz. Zudem erlauben es die Ergebnisse und Erfahrungen aus dem Projekt der ifu Hamburg GmbH, ihr Portfolio zukünftig stärker in Richtung Ressourceneffizienzberatung (insbesondere in der chemischen Industrie) auszuweiten. Die wissenschaftliche Verwertung methodischer Entwicklungen und von Ergebnissen des Projekts wurde während der gesamten Projektlaufzeit über Publikationen in Tagungsbänden und Fachzeitschriften betrieben und wird auch nach Projektende fortgesetzt. Die methodischen Entwicklungen werden Basis weiterer Forschungsaktivitäten sein. Ausgewählte Forschungsergebnisse wurden beispielsweise bereits in die Lehre an der Hochschule Pforzheim in die Veranstaltung „Einführung in die Industrial Ecology“ eingebracht.

Literatur und Quellen:

Beßling, B.; Lohe, B.; Schoenmakers, H.; Scholl, S. & Staatz, H. (1997). CAPE in Process Design - Potenzial and Limitations. *Comp. & Chem. Eng.*, 21(1), 17-21.

GHG Protocol (2004). *The Greenhouse Gas Protocol. A Corporate Accounting and Reporting Standard*. Washington D.C.: WRI/WBCSD.

Görlach, S. & Zvezdov, D. (2010): *Material- und Ressourceneffizienz (MaRes): Maßnahmenvorschläge zur Ressourcenpolitik im Bereich unternehmensnaher Instrumente: Feinanalysepapier für den Bereich Public Efficiency Awareness & Performance*. Wuppertal-Institut.

Heinzle, E. & Hungerbühler, K. (1997): Integrated process development. The key to future production of chemicals. *Chimia* 51 (5), 176-183.

ISO 14040 (2006). *Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework*. Genf: ISO.

ISO 14051 (2011). *Environmental Management - Material Flow Cost Accounting - General Framework*. Genf: ISO.

Linnhoff, B. & Hindmarsh, E. (1983). The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks. *Chemical Engineering Science*, 38(5), 745-763.

Möller, A. (2000). *Grundlagen stoffstrombasierter Betrieblicher Umwelteinformationssysteme*. Bochum: Projekt.

Viere, T., Hottenroth, H., Lambrecht, H., Paschetag, A., Rötzer, N., Scholl, S.; Wesche, M. (2015): Operationalisierung von Nachhaltigkeit im Produktionskontext: Integrierte Ressourceneffizienzanalyse zur Senkung der Klimabelastung von Produktionsstandorten der chemischen Industrie. In: Leal Filho, W. (Hrsg.): *Forschung für Nachhaltigkeit an deutschen Hochschulen*. Springer Fachmedien Wiesbaden: 349-363.

4 www.ecoinvent.org, aufgerufen am 31.3.2015

5 <http://www.umberto.de>, aufgerufen am 8.2.2016

6 <http://www.chemstations.eu>, aufgerufen am 8.2.2016

7 <http://pinch-analyse.ch/index.php/de>, aufgerufen am 30.11.2015

8 <http://www.lindo.com>, aufgerufen am 8.2.2016

9 Ob diese Reduktion der Emissionen im Einzelfall möglich ist, muss geprüft werden, da im Stoffstrommodell gewisse Restriktionen vernachlässigt wurden.

3.13 Multi-Phase – Erhöhung der Energieeffizienz und Reduzierung von Treibhausgas-Emissionen durch Multiskalenmodellierung von Mehrphasenreaktoren

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1102

Projektkoordination: Dr. Marc Becker, Evonik Industries AG

Projektpartner: BRUKER OPTIK GMBH, Eurotechnica GmbH, ILA Intelligent Laser Applications GmbH, PreSens Precision Sensing GmbH, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V., Ruhr-Universität Bochum, TU Hamburg-Harburg

3.13.1 Einleitung

Die Produktion von chemischen Grundstoffen und deren industrielle chemische und biochemische Weiterverarbeitung erfolgt zu einem bedeutenden Anteil in Flüssigkeiten mit dispergierter Gas- und/oder Flüssig- bzw. Feststoffphase. Die Komplexität in der Auslegung von technischen Mehrphasenreaktoren ist begründet in einem komplexen Wechselspiel zwischen Hydrodynamik, Kinetik, Stoff- und Wärmeübergang, deren vollständige numerische Beschreibung auf technisch relevanten Größenskalen bis dato nicht möglich ist. Neben der verfügbaren Rechenleistung für die Lösung dieser umfassenden mathematischen Modelle ist aber auch die Verfügbarkeit validierter Modelle zur Beschreibung der verschiedenen Einzelphänomene limitierend. So beschränkt sich ein Großteil der Literatur auf die Beschreibung wässriger Mehrphasensysteme mit Luft als disperser Phase. Die hieraus abgeleiteten Modellgleichungen sind jedoch nicht anwendbar auf typische industrielle Stoffsysteme in organischen Medien bei erhöhten Temperaturen und Drücken. Als Ziele des Projektes wurden also drei Kernthemen definiert.

1. Es sollen **Modelle und Methoden** zur Auslegung von Mehrphasenapparaten entwickelt bzw. weiterentwickelt werden.
2. Hierfür werden geeignete **Messmethoden** zur Bereitstellung der dafür erforderlichen experimentellen Daten benötigt, wodurch sich als zweiter Bestandteil des Projektes die Entwicklung eben dieser Methoden ableitet.

3. Die Beschaffung der Messergebnisse und die Erprobung der entwickelten Messtechniken werden an einem **Versuchsreaktor im technischen Maßstab** bei der Evonik Industries AG erfolgen (Abb. 107).

Die erwähnten Messtechniken wurden bereits entwickelt und konnten ausführlich am Pilotreaktor der Evonik Industries AG getestet werden (Abb. 108). Die damit erhaltenen Ergebnisse werden genutzt um geeignete Berechnungsmodelle zu identifizieren, zu validieren und ggf. weiterzuentwickeln. Darüber hinaus werden die generierten experimentellen Daten in einer Webdatenbank zusammen mit geeigneten Berechnungsmodellen archiviert und zugänglich gemacht. Weitere Arbeitspakete für die Laufzeit des Projektes belaufen sich auf die Berechnung des möglichen CO₂-Einsparpotenzials



Abb. 107:
Druckblasensäule im Technikum
der Evonik Industries AG



Abb. 108:
Erprobung eines Laserendoskops
zur Ermittlung der Blasengröße

anhand eines industriellen Prozesses. Außerdem werden die verbesserten Methoden zur Auslegung von Mehrphasenreaktoren in einen CFD-Code implementiert.

Durch die effizientere Auslegung von Mehrphasenreaktoren ist somit als wesentlicher wirtschaftlicher Aspekt des Projektes die Reduktion von Treibhausgasen und der optimierte Einsatz von Rohstoffen anzuführen. Hierdurch erfolgt parallel durch die Generierung wettbewerbsrelevanten know-how's auch die Sicherung inländischer Arbeitsplätze in einem global von Konkurrenz geprägtem Umfeld. Darüber hinaus wird durch das Netzwerk aus akademischen und industriellen Partnern ein intensiver Wissensaustausch in beide Richtungen gefördert. Die Ergebnisse werden kontinuierlich auf entsprechenden Fachtagungen und in Fachzeitschriften publiziert. Ein weiterer positiver Aspekt ist die Förderung der Nachwuchsausbildung technischer Fachkräfte, die durch die Bereitstellung von studentischen Praktika und Abschlussarbeiten, von Bachelor- bis Doktorarbeiten, gewährleistet wird.

3.14 IL-WIND – Entwicklung IL-basierter Schmierstoffe für Windkraftanlagen

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1009

Projektkoordination: Prof. Dr. P. Wasserscheid, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik

Projektpartner: Merck KGaA, Schaeffler Technologies GmbH & Co. KG, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

3.14.1 Ziel des Projektes

Der Trend hin zu immer größeren Leistungen im Bereich der Windkraftanlagen ist ungebrochen. Die spezifische Belastung aller Baugruppen nimmt in diesem Zuge deutlich zu, wobei Wälzlager eine besonders schadenskritische Komponente darstellen. Viele Ausfälle von Lagern sind auf ungeeig-



nete Schmierstoffe zurückzuführen. Der im Vordergrund stehende Schadensmechanismus bewirkt eine Schädigung der Mikrostruktur, die dann zu Frühausfällen führt. Die Verfügbarkeit der Windkraftanlagen und der geplante ökonomische und ökologische Nutzen sinken damit erheblich, wodurch die CO₂-Gesamtbilanz belastet wird.

Im Mittelpunkt des Forschungsvorhabens IL-WIND steht die Entwicklung hoch effizienter Schmierstoffe auf Basis ionischer Flüssigkeiten, welche dem Schadensmechanismus entgegenwirken können und damit die Anlagenverfügbarkeit erhöhen und den ökologisch und ökonomisch sinnvollen Betrieb insbesondere von Multi-Megawatt-Windenergieanlagen deutlich verbessern.

Im Rahmen des Projektes wird die gesamte Entwicklungskette von grundlegenden Fragestellungen durch die Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, als auch die technische Umsetzbarkeit durch die beteiligten Industriepartner Merck KGaA und Schaeffler Technologies GmbH & Co. KG unter Einbindung des Endanwenders REpower Systems SE in beratender Funktion gewährleistet.

3.14.2 Stand des Projektes

Im Rahmen des IL-WIND Projektes wurden halogenfreie ionische Flüssigkeiten (ILs), welche eine angestrebte Löslichkeit in Mineralöl von 5 Gew.-% aufweisen, entwickelt und deren thermische Eigenschaften überprüft. Die Identifizierung der benötigten Strukturelemente der ILs wurde durch Be-

rechnungen mit COSMO-RS unterstützt. Die tribologischen Eigenschaften (Reibwerte und Verschleißflächen) der ILs im Kontakt mit 100Cr6-Stahl wurden unter Luft-, Argon- und CO₂-Atmosphäre vermessen und mit Standardölen verglichen. Außerdem wurde das Korrosionsverhalten der ILs in Kontakt mit sechs verschiedenen Metallen und Legierungen überprüft.

Des Weiteren wurden Screening-Versuche durchgeführt, um die für die anschließenden Wälzlagerversuche geforderte tribologische Eignung der gefundenen Struktu-



ren zu belegen. Zudem wurde ein Grundlagenprüfstand aufgebaut, der mittels in situ IR-Spektroskopie geeignet ist die Wirkungsweise des Schadensmechanismus zu untersuchen.

In Wälzlagerversuchen bei der Firma Schaeffler konnte die Wirksamkeit des Zusatzes ionischer Flüssigkeiten hinsichtlich der Schadensprävention belegt werden. Bereits eine Zugabe von 1 % der IL-Substanz führte in einem Low-Reference-Oil zu einer Vervierfachung der Laufzeit bis zum Ausfall. In Schmierstoffprüfungen wurden dann die grundsätzlichen tribologischen Eigenschaften der neuen Schmierstoffformulierung weiter belegt, um die Freigabe zur Hochskalierung der Schmierstoffformulierung auf 1000 Liter durch die Firma Merk KGaA zu geben. Mit dieser Menge wurde ein Langzeitversuch mit Großlagern erfolgreich durchgeführt und nach 3000 Stunden ohne Schaden beendet. Die grundsätzliche Eignung als Wälzlagerschmierstoff ist damit belegt und das Potenzial zur Schadensprävention nachgewiesen.

3.14.3 Ökonomische, ökologische und gesellschaftliche Hebelwirkung

Durch den vorzeitigen Ausfall von Wälzlagern im Bereich von Windkraftanlagen sinkt deren Verfügbarkeit für die CO₂-freie Energieversorgung und damit der geplante ökologische und ökonomische Nutzen erheblich. Der im Rahmen des IL-WIND Projektes entwickelte Schmierstoff mit Zusatz einer ionischen Flüssigkeit kann durch seine exzellenten tribologischen Eigenschaften und seine intrinsische Leitfähigkeit dem Wälzlager - Schadensmechanismus entgegenwirken und damit einen Ausfall der Windkraftanlage verhindern. Somit muss weniger Kompensation von Stillstandszeiten durch herkömmliche, meist fossile Kraftwerkskapazität erfolgen.

Zur weiteren Verifizierung werden Feldversuche an existierenden Windkraftanlagen und eine Weiterentwicklung des Schmierstoffs zur Marktreife angestrebt.

Die in diesem Projekt erzielten Resultate wären natürlich nicht ohne die produktive Zusammenarbeit zwischen den Partnern aus der Industrie und der Universität denkbar gewesen. Im Rahmen dieses Projektes wurden zehn Bachelorarbeiten, vier Masterarbeiten und vier Doktorarbeiten durchgeführt.

3.15 SIT – Nutzung niederkalorischer industrieller Abwärme mit Sorptionswärmepumpensystemen mittels ionischer Flüssigkeiten und thermochemischer Speicher

BMBF-Vorhaben FKZ 033RC1002

Projektkoordination: Dr. Jens Busse, Evonik Industries AG

Projektpartner: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), GasKlima GmbH

3.15.1 Ziele und Inhalt des Projektes

In der deutschen Industrie werden kontinuierlich große Abwärmeströme ungenutzt an die Umgebung abgegeben, da sie entweder auf einem zu niedrigem Temperaturniveau oder zu einem Zeitpunkt anfallen, zu dem kein Wärmebedarf besteht. Insbesondere in der chemischen Industrie wurde die Energieeffizienz der Produktionsprozesse in den letzten Jahrzehnten bereits durch Wärmeintegrationsmaßnahmen in Verbundstandorten so weit erhöht, dass eine weitere Verbesserung nur mit Hilfe innovativer Technologien erreicht werden kann.

Weitere Abwärmeströme lassen sich nur nutzen, indem sie mit einer Wärmepumpe auf ein nutzbares Temperaturniveau transformiert werden. Mit Hilfe eines chemischen Wärmespeichers mit hoher Speicherdichte ist es möglich die transformierte Abwärme einzuspeichern und bedarfsgerecht thermische Energie bereitzustellen und somit zur Reduktion von Primärenergieverbrauch und Treibhausgasemissionen beizutragen.

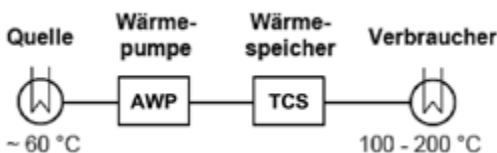


Abb. 109:
Verwertungsszenario
niederkalorischer industrieller
Abwärme.

In Bezug auf die Absorptionswärmepumpe werden neuartige Arbeitspaare, basierend auf Ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Durch das Maßschneidern geeigneter, ternärer Arbeitspaare kann die Gesamtperformance gesteigert und Vorteile gegenüber den bisher verwendeten konventionellen Arbeits-

paaren erzielt werden. Die verfahrenstechnische Überprüfung und Validierung erfolgt sowohl mit Hilfe von Wärmepumpen im Technikumsmaßstab als auch mit kommerziell verfügbaren Wärmepumpen.

Für die Entwicklung eines chemischen Wärmespeichersystems mit einer hohen Energiespeicherdichte werden einerseits geeignete Reaktionssysteme identifiziert und bewertet. Andererseits wird ein Reaktorkonzept entwickelt, das auf die Anwendung dieser Materialien optimiert und für die Kombination von Wärmepumpe und Wärmespeicher geeignet ist. Der Aufbau eines Wärmespeichers im Technikumsmaßstab bildet die Grundlage für ein mögliches Upscaling in den kommerziellen Maßstab.

3.15.2 Stand des Projektes

Das Projekt wurde zum 31. Oktober 2013 abgeschlossen. Im Bereich der Absorptionswärmepumpensysteme konnten zwei verschiedene Arbeitspaare identifiziert werden, die für unterschiedliche Temperaturbereiche zur Anwendung geeignet sind. Diese Systeme konnten erfolgreich im Demonstrationsmaßstab und in kommerziell verfügbaren Absorptionswärmepumpen eingesetzt werden. Für die Produktion eines Arbeitspaares auf der Basis von ionischen Flüssigkeiten wurde eine Ökobilanz aufgestellt und es konnte gezeigt werden, dass das neuartige Arbeitspaar im Hinblick auf Ressourcen- und Energieeinsatz Vorteile gegenüber konventionellen Arbeitspaaren aufweist. Im Bereich der chemischen Wärmespeicher wurden potentielle



Abb. 110:
Testsystem für chemische
Wärmespeicher
(Quelle: DLR e.V.)

Speichermaterialien bewertet und ein Material identifiziert, das in einem Versuchsreaktor im Labormaßstab getestet wurde. Es wurden zahlreiche Reaktorkonzepte für ein chemisches Wärmespeichersystem identifiziert und getestet. Im Rahmen des Projektes wurden wichtige Erkenntnisse erzielt, die die Grundlage bilden für die weitere Entwicklung chemischer Wärmespeicher im technischen Maßstab. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde der CO₂-Fußabdruck ermittelt (Carbon-Footprint-Estimation) Diese Abschätzung ermöglicht es, das Ressourcen- und Emissionseinsparpotenzial zu bewerten.

3.15.3 Ökonomische, ökologische und gesellschaftliche Hebelwirkungen

Allein an deutschen Industriestandorten steht jährlich ein Abwärmepotenzial von ca. 406 TWh zur Verfügung (Stand 2007). Durch die Erschließung dieses Potenzials können der Primärenergieverbrauch und die Treibhausgasemission verringert und somit Kosteneinsparungen erzielt werden, die einen Standortvorteil für die deutsche Industrie darstellen und ein nachhaltiges Wachstum in Deutschland sichern. Aufgrund des frühen Entwicklungsstadiums des thermochemischen Wärmespeichers ist es derzeit noch nicht möglich, die Kombination von Absorptionswärmepumpe und Wärmespeicher im technischen Maßstab zu betreiben. Auf Grundlage der im Projekt durchgeführten Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, dass durch die Anwendung ein CO₂-Reduktionspotenzial adressiert werden könnte. Durch die enge Zusammenarbeit zwischen universitären Forschungsinstituten und Industriepartnern konnten neuartige Forschungsansätze mit anwendungsbezogenen Anforderungen abgeglichen werden. Hierbei wurde insbesondere auch der wissenschaftliche Nachwuchs einbezogen, so dass im Rahmen des Projektes 4 Doktor-, sowie zahlreiche Master- und Bachelorarbeiten entstanden sind.



4 Bilanzierung von CO₂ für Prozesse in der chemischen Industrie – Eine methodische Handreichung –

Horst Fehrenbach, Axel Liebich, Jonas Harth, Nabil Abdallah, Andreas Detzel, Balint Simon, Thomas Fröhlich, Jürgen Giegriech
ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH

4.1. Ausgangspunkt und Zielsetzung

Die Beschlüsse des Klimagipfels von Paris im Dezember 2015 sind am 4. November 2016 offiziell in Kraft getreten. Damit beginnt eine „*Zeitenwende für den Klimaschutz*“ – die deutsche Regierung „verspricht eine zügige und ambitionierte Umsetzung des Pariser Abkommens“¹. Die Herausforderungen zur Umsetzung dieser Ziele sind groß. Sie setzen im Grunde nichts Geringeres als die vollständige Dekarbonisierung unserer materiellen Wirtschaft

Dekarbonisierung –
der Imperativ der Klimapolitik

¹ Pressemitteilung des BMUB vom 3.11.2016
www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/

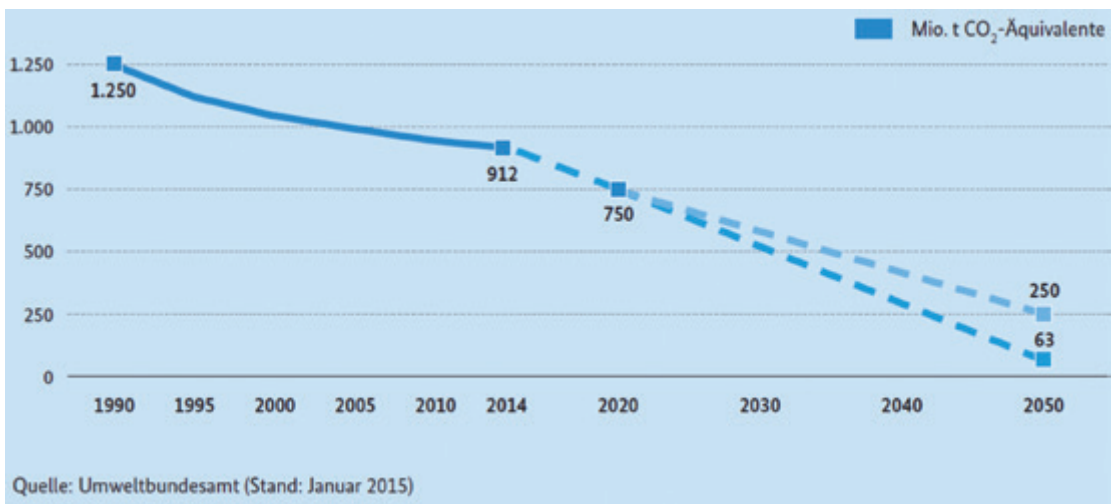
in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts voraus, d.h. eine hochentwickelte Industriegesellschaft ohne CO₂-Emissionen. Die Verpflichtungserklärung seitens Deutschland lautet: bis zum Jahr 2020 Senkung der Treibhausgasemissionen um mindestens 40 % gegenüber 1990. Das Ziel bis 2050 lautet 80 bis 95 % Senkung.

Die Dekarbonisierung setzt eine Vielzahl an innovativen Entwicklungen technischer und infrastruktureller Art, aber auch Veränderungen im Konsumverhalten voraus. Die Herausforderungen an die weitgehend auf fossilen Rohstoffen basierte chemische Industrie sind dabei kaum niedriger als die für Verkehr und Energiewirtschaft. Alle müssen den Zugriff auf Erdöl, Erdgas und Kohle deutlich herunterfahren, was für die rein energetische Verwendung dieser Ressourcen durchaus darstellbar erscheint angesichts der erkennbaren erneuerbaren Alternativen. Der Stoffwirtschaft jedoch ist mit Photovoltaik oder Windkraft nicht geholfen, sondern bedarf stofflicher Quellen. Mit der Bioökonomie schien eine Lösung dafür gefunden: nachwachsende Rohstoffe. Doch gerade zu diesem Komplex haben die Diskussionen zu Landnutzung und Landnutzungsänderung die Grenzen, aber auch die Bilanzierungsproblematik aufgezeigt.

Diese Diskussionen sind nicht zu führen ohne verlässliche Datengrundlagen zur tatsächlichen Treibhausintensität von Produkten und ihren Lebenswegen, von Dienstleistungen und ganzen Politiken. Treibhausgasbilanzen und Carbon Footprinting sind als Bewertungsinstrumente und Werkzeuge zur Entscheidungsunterstützung für Politik, Wirtschaft und Zivilgesellschaft daher nicht mehr wegzudenken. Sie sind zum Mainstream der Kommunikation von Umwelt- und Nachhaltigkeitssachverhalten geworden. Mit der Pflicht zur nationalen Inventarisierung nach dem Kyoto-Protokoll liegen

Carbon Footprint –
eine Leitgröße der Politik
auf allen Ebenen

Abb. 111:
Zielpfad für Treibhausgase
gemäß der Klima- und Energie-
politik der Bundesregierung



längst auch umfassende Datenmengen vor, die anhand weitgehend harmonisierter Methoden zu berechnen sind (IPCC 1996). Die EU-Richtlinien zur erneuerbaren Energie (2009/28/EG) und zur Kraftstoffqualität (2009/30/EG) setzen für die Anrechenbarkeit von Biokraftstoffen im Rahmen von verbindlichen Treibhausgas-Einsparzielen Berechnungen zu deren tatsächlichem Beitrag voraus. Auch diese Richtlinien machen Vorgaben bezüglich der Berechnungsmethodik.

CO₂ – vom Umweltfeind
Nummer 1 zum Rohstoff
für alles

Einer der innovativsten aktuell diskutierten Ansätze stellt darauf ab, das „Übel“ (CO₂ als Treibhausgas) in ein „Gut“ (CO₂ als Rohstoff) umzuwandeln. Damit wären gleich beide Probleme in einem Schritt aufgelöst. Dieser Ansatz wird derzeit unter einer Vielzahl von Bezeichnungen gehandelt: Power-to-Liquid (PtL) ist nur eine der häufiger verwendeten. Im Idiom des EU-Rechts wird von „erneuerbaren Kraftstoffen aus nicht biogenen Quellen“ (RL (EU) 2015/1513) gesprochen, die gleichsam als Chemierohstoff genutzt werden können. „Erneuerbar“ sind diese Erzeugnisse, weil das Grundkonzept vom Einsatz erneuerbaren Stroms ausgeht, welcher – kraft der rapiden Zunahme dieses Stroms in den europäischen Netzen – zeitweise im Überschuss vorliegen wird. Diskutiert werden aber auch eigenständige Solarfarmen in sonnenreichen Regionen. Der Strom dient der Erzeugung von Wasserstoff, mit welchem sich über bekannte Verfahrenstechniken mit CO₂ (oder auch anderen C-Quellen) Kohlenwasserstoffverbindungen quasi nach Maß erzeugen lassen. War es anfangs eher ein Nebenthema, so nimmt die Frage, woher das CO₂ kommen soll, inzwischen eine zentrale Bedeutung ein.

Was braucht es für die
CO₂-Bilanz der CO₂-Nutzung?

Diese Frage, wie für Kohlenwasserstoffprodukte, die aus (erneuerbarem?) Strom auf der Basis von CO₂ (woher?) erzeugt werden, ein Carbon Footprint zu bilanzieren ist, ist weit komplexer, als es vordergründig scheint. Sie bildet daher die Leitfrage dieses Beitrags und soll im Folgenden anhand einer Zusammenschau von grundsätzlichen Standards und spezifischen Methodenvorschlägen erörtert werden. Dabei wird herausgearbeitet, welche methodischen Regeln dabei als allgemein anerkannt gelten und welche im Kreise der Experten umstritten oder noch weitgehend ungeklärt sind.

Als grundsätzlich unstrittig sind neben den bereits genannten Vorgaben des IPCC oder der EU-Kommission auch Normen der ISO. Doch auch zwischen diesen Leitdokumenten können methodische Dissonanzen bestehen, die in diesem Beitrag auch dargestellt werden sollen. Spezifische Problemstellungen, die sich bei der Bilanzierung eines Systems wie der chemischen Nutzung von CO₂ konkret ergeben, werden in diesen übergreifenden Normen häufig gar nicht ausreichend adressiert.

Zusätzliche Hilfestellung können daher Leitfäden und Methodenvorschläge liefern, die z.B. von der Industrie selbst vorgelegt werden oder aus aktuellen

fachlichen Beiträgen seitens der Wissenschaftsszene vorgeschlagen werden. Diese stellen gerade aufgrund der komplexen Sachverhalte zumeist keinen Konsens der Fachszene dar, können aber ggf. wertvolle Anregungen geben in die Richtung, solche Konsense zu entwickeln.

Dieser Beitrag versteht sich als ein praxisorientierter Leitfaden, der anerkannte Regeln und als geeignet erachtete notwendige Ergänzungen zusammenführt zu einer transparenten und verlässlichen Bilanzierungs- und Bewertungsgrundlage. Dabei wird stets zur Veranschaulichung ein Bezug zu Praxisbeispielen hergestellt.

Vorab zu den verwendeten Begrifflichkeiten: In der Fachwelt kursieren in diesem Kontext inzwischen zahlreiche Begriffe und Akronyme, die teilweise synonym gelten oder sich zumindest teilweise überlagern. Ausgehend vom Ansatz, die Nutzung von CO₂ als Rohstoff stellt primär eine Maßnahme zur chemischen Speicherung von Strom dar, sind die Begriffe *Power-to-Liquid* (PtL) und *Power-to-Gas* (PtG) weit verbreitet. Verallgemeinernd wurde hierzu auch das Kürzel PtX eingeführt. Ähnlich verhält es sich mit Kürzeln zum Sachverhalt der CO₂-Nutzung: CCU steht für *carbon capture and use* (oder auch *utilization*), CCR für *carbon capture and replacement* (oder auch *recycling*). Unter beiden wird das Gleiche verstanden wie auch für das von manchen Autoren verwendete *carbon dioxide use* (CDU).

Ziel dieses Beitrages

Begrifflichkeiten

4.2 Besonderheiten bei der Bilanzierung von CO₂-Nutzung

Was macht die Nutzung von CO₂ für die Erstellung eines Carbon Footprints besonders? Zunächst handelt es sich um einen Lebenszyklus wie jeden anderen: Rohstoffe werden zu einem Produkt verarbeitet unter Einsatz von Energie und anderen Inputmaterialien, das Produkt wird dann gemäß seinem Bestimmungszweck genutzt und erreicht schließlich sein Lebensende. So lässt es sich in der Programmatik der Lebensweganalyse (Ökobilanz) recht allgemeingültig umschreiben und schlussendlich auch bilanzieren. Knifflige Detailfragen ergeben sich und sind zu klären wie im Grunde bei den meisten Ökobilanzen.

Beim hier vorliegenden Untersuchungsgegenstand sind die Fragen etwas komplexer. Sie lassen sich entlang der beschriebenen Kette wie folgt formulieren:

4.2.1 Aus welcher Quelle stammt das CO₂?

Im bilanztechnisch einfachsten, wirtschaftlich derzeit jedoch weit teuersten Fall wird das CO₂ wie bei jedem anderen natürlichen Rohstoff der Umwelt

entnommen – in diesem Fall der Atmosphäre. Doch auch hier drängen sich Fragen auf: Bedeutet diese Entnahme nicht eine Senke? Muss man hier nicht von vorneherein eine „Minus-Emission“ anrechnen?

Wirtschaftlicher ist es, ein bereits gefasstes, mit erhöhter CO₂-Konzentration versehenes Gas zu verwenden. Dann jedoch summieren sich die Fragen: Aus welchem Prozess kommt dieses Gas? Wem ist die Abscheidung des Gases anzurechnen bzw. wo ist die Grenze zu ziehen zwischen dem Bilanzraum der vorausgehenden CO₂-erzeugenden Prozesse und dem CO₂-nutzenden Prozess? Was war die Ausgangsquelle für das CO₂, war es eine biogene, eine fossile oder eine mineralische Quelle? Worin würde der Unterschied für das aus CO₂ synthetisierte Produkt bestehen? Die letzte Frage steht im Übrigen in direktem Zusammenhang mit dem dritten Punkt.

4.2.2 Was ist bei der Modellierung der Synthese zu beachten?

Auch hier setzt der erste entscheidende Punkt wiederum bei der Abgrenzung zum CO₂-liefernden Vorprozess an. Dieser kann mit der Prozesskette der Synthese eng verflochten sein, sodass die Grenzziehung zwischen beiden a. scharf definiert und b. genau begründet werden muss. Die Fragen lauten dann: Ab welchem Schritt beginnt der Systemraum des CO₂-nutzenden Prozesses, nach welchem Kriterium wird das festgelegt? Unter welchen Voraussetzungen muss der Systemraum sogar den CO₂-erzeugenden Prozess, sprich die ganze CO₂-Vorkette, mit einbeziehen?

Weitere Fragen für den Synthese-Komplex zielen auf die zweite entscheidende Komponente, die aus CO₂ ein „erneuerbares“ Produkt macht: die Bereitstellung des Stroms zur Wasserstoffherzeugung per Hydrolyse. Das gesamte Konzept setzt voraus, dass dieser Strom nicht nur aus erneuerbarer Quelle stammt, sondern auch der allgemeinen Versorgung überdies nicht zur Verfügung steht. Ohne diese Voraussetzung kann dem Syntheseverfahren kein EE-Strom zugerechnet werden. Allerdings kann Wasserstoff auch durch andere Quellen (z.B. Schwachgas) bereitgestellt werden. In diesen Fällen ist in gleicher Weise wie für CO₂ im vorangehenden Schritt die Herkunft und die ggf. erforderliche Anrechnung von Vorprozessen zu prüfen.

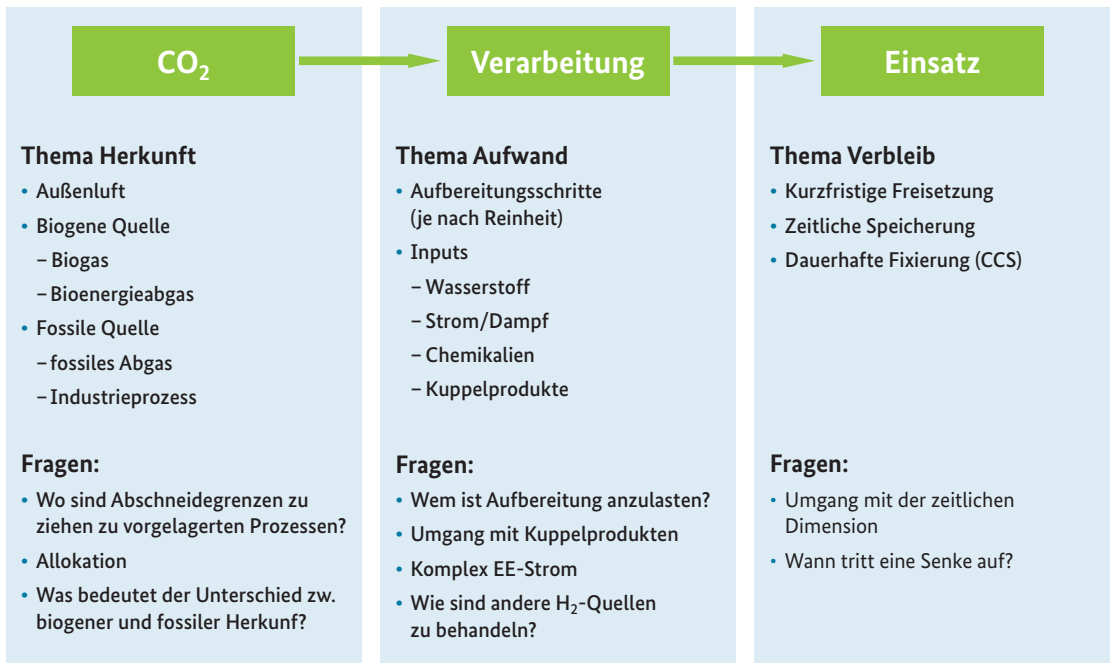
Selbstverständlich müssen bei der Berechnung des Carbon Footprints für den Syntheseschritt auch alle sonstigen üblichen Regeln der Ökobilanz beachtet werden, wie z.B. die Konsistenz von funktionaler Einheit (wie wird sie definiert?) mit der Systemgrenze. Wichtiger Aspekt dabei ist auch der Umgang mit möglichen Nebenprodukten. Sollen hier Allokationen erfolgen oder Gutschriften erteilt werden?

4.2.3 Welche Rolle spielt der Verbleib des Produkts?

Für die Kohlenwasserstoffprodukte aus CO₂ stehen vielfältige Anwendungsbereiche bereit. Sie zählen im Kontext der EU-Ziele nicht nur zu den fortschrittlichen Kraftstoffen (siehe oben), vielmehr setzen die einschlägigen Zukunftsszenarien für den Klimaschutz (siehe auch UBA (2013), Klimaschutzplan (BMUB 2016)) ganz auf PtL für den langfristig verbleibenden Bedarf an flüssigen Kraftstoffen (Stichwort Flugverkehr). Mit der Nutzung als Energieträger wird das eingebundene CO₂ dann auch wieder unmittelbar freigesetzt.

Bei der Herstellung von stofflich genutzten Produkten dagegen ergibt sich die Frage nach deren Lebensdauer. In langlebigen Produkten jedoch findet eine Speicherung des Kohlenstoffs statt, die je nach Länge aus klimabilanztechnischen Gründen durchaus relevant sein kann. Im Extremfall kann auch eine dauerhafte Sequestrierung gegeben sein. Wird die Lebensdauer in Betracht gezogen, müssen klare Regeln definiert werden, wie dies zu gestalten ist. Im Übrigen schließt sich auch hier wieder der Kreis mit der CO₂-Herkunft, da sich erneut die Frage stellt: War das CO₂ ursprünglich biogen oder nicht und was bedeutet das für die Bilanz?

Abb. 112:
Grundeinheiten der Nutzung
von CO₂ in Prozessen



4.3 Bilanzierungs- und Bewertungsregeln – eine Bestandsaufnahme

Unabhängig von den methodischen „Sonderaspekten“ der CO₂-Bilanzierung gelten bei der Erstellung von Carbon Footprints ganz grundsätzliche Regeln. An dieser Stelle sollen die wesentlichen Dokumente genannt werden und auch ein Überblick über grundlegende Bilanzierungs- und Bewertungsregeln gegeben werden, die im Übrigen in Fachkreisen unstrittig sind. Ziel ist das Aufzeigen der Grundelemente einer allgemein guten Praxis der Bilanzierung des Carbon Footprints.

Bei dieser Gelegenheit werden diese Dokumente auch nach Hinweisen analysiert, ob und wenn ja, welche Antworten sie auf die vorausgehenden beschriebenen Fragen liefern.

4.3.1 Relevante Dokumente

4.3.1.1 Gesetzliche Vorgaben

EU-Richtlinien

Mit der Änderung der EU-Richtlinien zur Biokraftstoffpolitik durch die Richtlinie (EU) 2015/1513 wird PtL oder PtX in die besonders zu fördernden fortschrittlichen Kraftstoffe aufgenommen. Damit wird auch die Berechnung der mit diesen Kraftstoffen erreichbaren Einsparung von Treibhausgasemissionen notwendig. In der Richtlinie (EU) 2015/652 werden für einzelne Pfade Standardwerte (default values) zur „Lebenszyklustreibhausgasintensität“ vorgelegt, jedoch keinerlei spezifische Berechnungsregeln. Diese Aufgabe wird voraussichtlich dem Joint Research Centre (JRC) übertragen, das bereits erste Vorschläge zu Rechenprinzipien zur Fachdiskussion gestellt hat (Edwards 2016). Diese werden weiter unten unter den Vorschlägen zur Ergänzung aus der Wissenschaft beschrieben.

Die in Richtlinie (EU) 2015/652 aufgeführten Standardwerte für „Kraftstoffe nicht biogenen Ursprungs“ enthalten folgende Pfade für strombasierte Kraftstoffe:

- komprimiertes synthetisches Methan über den Sabatier-Prozess mit Wasserstoff aus der durch nicht biogene erneuerbare Energien gespeisten Elektrolyse
- komprimierter Wasserstoff mit drei Varianten der Strombereitstellung (EE-Strom, Kohle, Kohle mit CCS)

Für das synthetische Methan wird ein Standardwert von 3,3 g CO₂Äq/MJ angegeben und es stellt damit den Kraftstoff mit der niedrigsten Treibhausgasintensität dar mit mehr als 96 % Einsparung gegenüber Benzin oder Diesel.

Mit Kohle als Rohstoff (hier für Wasserstoff) steigen die Werte bis über 230 g CO₂Äq/MJ – was im Grunde den gegenteiligen Rekordwert darstellt.

Der vorgegebene THG-Emissionswert für strombasiertes synthetisches Methan belegt die auch durch die RL (EU) 2015/1513 zum Ausdruck kommende Ansicht seitens der Gesetzgebung, dass ein nicht biogener synthetischer Kraftstoff (PtX) bei der Nutzung so emissionsfrei zu betrachten ist wie ein Biokraftstoff. Die Rechtsetzung präjudiziert hier folglich, die an der ursprünglichen Quelle vermiedene CO₂-Emission ebendieser der Quelle weiterhin zuzurechnen.

Die Umsetzung der Richtlinien in nationales Recht wird in Deutschland derzeit vorbereitet. Zur Anrechnung von „strombasierten Kraftstoffen“ liegt hierzu der Diskussionsentwurf für eine 37. BImSchV vor (Bearbeitungsstand: 19.08.2016). Sie setzt im Wesentlichen Vorgaben aus den vorausgehend genannten Richtlinien um und enthält gleichfalls keine konkreten Berechnungsregeln. Sie greift aus der Liste der Pfade die oben genannten „strombasierten Kraftstoffe“ heraus.

Umsetzung in nationales
Rechts

Die ergänzenden Leitlinien der EU-Kommission (2015) zur Berechnung der THG-Bilanzen für Biokraftstoffe unter der RED enthalten auch Anleitungen bezüglich der Emissionseinsparung durch CO₂-Abscheidung (*carbon capture and replacement (ccr) and carbon capture and geol. storage (ccs)*) aus. Darin wird betont, dass ein Bonus für CCR nur zulässig ist, wenn nachgewiesen werden kann, dass die Nutzung des CO₂ eine andernfalls notwendige gezielte Herstellung dieses CO₂ aus fossilen Quellen ersetzt.

EU-Leitlinie zu
CO₂-Abscheidung

4.3.1.2 Normen und Standards

Die **Ökobilanz** (*Life Cycle Assessment, LCA*) stellt gewissermaßen die Plattform aller lebenswegbezogenen Umweltbewertungen für Produkte dar. Die Grundzüge ihrer Methodik sind standardisiert nach ISO 14040/14044. Zwar lässt sie in vielen Punkten Spielraum bei der Ausgestaltung, aber dort, wo sie klare Regeln setzt, sind diese auch als international anerkannt und unumstritten zu sehen. Wesentliche Vorgaben sind:

Ökobilanz-Norm:
ISO 14040/14044

- Eine präzise Definition des Ziels und des damit adäquaten Untersuchungsrahmens. Anders formuliert: die richtige Frage stellen und mit dem der Frage gerechten Vorgehen beantworten.
- Als Betrachtungsraum gelten ganze Lebenswege („von Wiege bis zu Bahre“), wobei auch eine Begrenzung auf Lebenswegabschnitte zulässig ist, wenn es im Einklang mit Ziel und Rahmenfestlegung steht.
- Die Ökobilanz ist ein relativer Ansatz, der um eine funktionelle Einheit aufgebaut ist, auf die sich alle Aussagen und Berechnungen beziehen.

- Nur Vergleichbares darf mit Ökobilanzen verglichen werden. Führen zwei zu vergleichende Systeme zu unterschiedlichen Nutzen, müssen diese z.B. durch Systemraumerweiterung ausgeglichen werden (eine verbreitete Methode dazu sind auch die Vergabe von Gutschriften).

Insgesamt muss Transparenz von methodischen Entscheidungen und Übereinstimmung mit Ziel und Rahmen gewährleistet sein. Das gilt ganz besonders bei der Anwendung von Allokationen. Sie werden dann erforderlich, wenn ein Prozess oder System mehr als ein Produkt-Output hervorruft oder wenn Zwischenprodukte oder Rückstände aus anderen Produktsystemen als Rohstoffe eingesetzt werden.

Carbon Footprint für
Produkte: ISO/TS14067

Die technische Spezifikation ISO/TS 14067 zum **Carbon Footprint for Products** (CFP) baut auf den Ansätzen der Ökobilanznorm auf. Im Grunde ist ein CFP nichts anderes als eine LCA, beschränkt auf die Wirkungskategorie *Treibhausgas*effekt. ISO/TS 14067 konkretisiert jedoch die methodischen Leitlinien an spezifisch für eine Kohlenstoffbilanz relevanten Aspekten und greift weit stärker als ISO 14040/44 das Thema Emissionen und Entzüge auf.

So verlangt die ISO/TS 14067 u.a. eine getrennte Bilanz von biogenem und fossilem Kohlenstoff (Nr. 6.4.9.2), was im Umkehrschluss bedeutet, dass biogenes CO₂ grundsätzlich immer mit bilanziert werden soll. Wurde das CO₂ durch ein biologisches System (Wachstum von Biomasse) der Atmosphäre entzogen, so gilt dies zu Beginn des Produktlebenswegs als „negative Emission“, die jedoch bei der späteren Freisetzung am Lebenswegende emittiert wird. Somit hebt sich insgesamt die biogene CO₂-Bilanz auf. Erfolgt diese Emission am Ende nicht (dauerhafte Entfernung), bleibt der Negativwert jedoch bestehen: Die Nettobilanz weist eine Senke auf.

Der technische Entzug von CO₂ aus der Atmosphäre verhält sich bilanztechnisch wie das biologische System, auf welches sich die ISO/TS 14067 bezieht. Die Regel ist somit auch auf technische Systeme übertragbar.

Auch wenn diese technische Spezifikation (bislang) keine verbindliche ISO-Norm darstellt, so sind die darin definierten Vorgaben im großen Rahmen international abgestimmt und sollten als unstrittige Grundlage gelten.

CDM-Methoden (UNFCCC)

Eine weitere Quelle für international implementierte Methodik zur Treibhausgasberechnung ist der *Clean Development Mechanism* (CDM). Dieser wird auf Klimaschutzprojekte angewendet. Das Grundprinzip beruht auf der Definition eines Referenzszenarios (Baseline) für jedes Projekt. Für das Projekt muss die „Zusätzlichkeit“ nachgewiesen werden. Die Einsparung errechnet sich aus den Emissionen der Baseline minus der Emissionen des Projekts.

Der Exekutivrat des CDM gibt einen Katalog an Methoden auf Projektarten bezogen vor. Darin finden sich auch zwei Projektarten, die mit CO₂-Nutzung zu tun haben. In beiden Fällen geht es um die Nutzung von CO₂ (einmal aus biogener Quelle, einmal aus einem Abgas) zur Substitution eines aus fossiler Quelle hergestellten CO₂.² Die differenzierte Bewertung nach biogenem und fossilem CO₂ hat bei diesen Beispielen eine Schlüsselrolle. Auch wird darin die Option der Senke betrachtet. Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch darin, dass nach dem CDM-Ansatz Projekte und nicht Produkte bewertet werden. Betrachtungsgegenstand ist die Zusätzlichkeit des Projekts gegenüber der Baseline. Damit umfassen die Systemgrenzen auch den Vorprozess der CO₂-Erzeugung, es besteht, anders als beim Carbon Footprint für Produkte, nicht das Problem der Allokation zwischen den zwei Systemen der CO₂-Erzeugung und Nutzung. Auf der anderen Seite bieten die Methodenpapiere daher auch keine Hilfestellung im Hinblick auf die Bilanzierung für Produkte.

4.3.1.3 Vorschläge aus der Wirtschaft

Das **Greenhouse Gas Protocol** wurde 1998 auf Initiative des Mineralöl- und Energieunternehmens BP als Bilanzierungsrichtlinie für unternehmerische Treibhausgase aufgelegt. WRI und WBCSD (2008) haben daraus einen *Product Life Cycle Accounting and Reporting Standard* entwickelt, der die Emissionen und Entzüge, die mit einem Produktlebensweg verbunden sind, zugeschnitten auf die Perspektive der produzierenden Industrie, erfasst. Die Grundsätze dieses Standards setzen den Lebenswegansatz mit Bezug auf „Scope 3“ nach dem GHG Protocol³ im Sinne eines attributiven Ansatzes voraus. Die methodischen Anforderungen decken sich weitgehend mit denen der genannten ISO-Normenwerke.

Standard des WRI und WBCSD
zum GHG-Protokoll

Die Ausführungen dieses Standards bilden in sehr anschaulicher und verständlicher Weise einen Leitfaden über eine gute Praxis der THG-Bilanzierung für Produkte. Besonders ausführlich werden dabei die komplexen Themen Recycling und Allokation wie auch Landnutzung und die getrennte Betrachtung von biogenem und fossilem Kohlenstoff behandelt. Eine Reihe essentieller Grundsätze finden im Standard von WRI und WBCSD eine wertvolle Präzisierung, wie die in der Fachwelt unstrittige strikte Vermeidung von Doppelzählungen. Klare Position beziehen WRI und WBCSD aber auch in Aspekten, die in der Fachszene kontrovers diskutiert werden, wie v.a. der Ausschluss von:

- sogenannten „Offsets“; gemeint ist dabei die Gutschrift von „erkauften“ Emissionsminderungen z.B. über den Emissionshandel oder über EE-Strom-

2 „Substitution of CO₂ from fossil or mineral origin by CO₂ from renewable sources in the production of inorganic compounds“, „Recovery of CO₂ from tail gas in industrial facilities to substitute the use of fossil fuels for production of CO₂.“

3 Scope 1 des GHG Protocols beschreibt alle direkt selbst durch Verbrennung in eigenen Anlagen erzeugten Emissionen.

Zertifikate; in der Ökobilanz-Fachszene ist diese Auffassung zwar weitgehend Konsens, doch solle dies auch in einer international anerkannten Regel explizit zum Ausdruck gebracht werden.

- Gewichtungsfaktoren für zeitverzögerte Emissionen; da langlebige Produkte erst in vielen Jahren z.B. durch energetische Nutzung als CO₂-Emission freigesetzt werden, besteht das Anliegen, diesen „Zeitgewinn“ auch in der THG-Bilanz zu berücksichtigen. WRI und WBCSD lehnen dies ab. Dieser Punkt wird jedoch kontrovers unter Experten diskutiert.

PlasticsEurope

Der Verband der europäischen Kunststoffhersteller, PlasticsEurope, veröffentlicht seit Mitte der 90er Jahre regelmäßig sogenannte „Eco-Profiles“ für verschiedene in Europa hergestellte Kunststoffe und Vorprodukte. Die methodische Grundlage für die ökobilanzielle Betrachtung des Lebensweges von Kunststoffen von der „Wiege“ (= Öl- und Gasextraktion) bis zum „Tor“ (= Bereitstellung ab Werk) liefert das Dokument *Eco-profiles and Environmental Declarations* (PlasticsEurope 2011). Die Verwendung von CO₂ als Rohstoff wird dort nicht explizit behandelt, doch lässt sich die Vorgabe zum Einsatz von Sekundärrohstoffen auf CO₂ übertragen. Demnach werden Sekundärrohstoffe mit den Aufwendungen zur ihrer Sammlung, Sortierung und Umwandlung belastet, jedoch nicht mit den Aufwendungen von Prozessen vor ihrer Erzeugung.⁴

Für den Fall von *open-loop-recycling*, d.h., wenn die Lasten zwischen dem ersten und zweiten Lebenszyklus zu verteilen sind, wird von PlasticsEurope die Aufteilung nach der 50:50-Regel als Standard vorgegeben.⁵

4.3.2 Grundlegende Regeln

Aus den vorausgehenden Beschreibungen lässt sich folgender Satz an grundlegenden Regeln, die die gute und weit anerkannte Praxis der Bilanzierung von CO₂ beschreiben, zusammenfassen.

Berücksichtigte
Treibhausgase

Die berücksichtigten Treibhausgase sollten grundsätzlich immer die Liste der Kyoto-Gase umfassen, dabei aber auch die aktuellsten Empfehlungen

Scope 2 umfasst zusätzlich die Emissionen, die mit eingekaufter Energie (z.B. Elektrizität, Fernwärme) verbunden sind, ist aber weiterhin auf den Produktionsstandort bezogen.

Scope 3 umfasst die Emissionen aus durch Dritte erbrachte Dienstleistungen und erworbenen Vorleistungen; im Rahmen von Scope 3 können auch auf Produkte attribuierte THG-Bilanzen erstellt werden.

4 „Secondary raw materials enter the system with burdens due to collection, sorting and conversion of pre- and post-consumer plastic wastes.“

5 „In case of open-loop recycling, when assigning burdens to primary and secondary life cycles, the 50:50 rule should be adopted as a default.“

des IPCC einbeziehen. Das bedeutet für den derzeitigen Stand (IPCC 2013) z.B., dass indirekt wirkende Gase (NO_x etc.), Ruß oder sogenannte Albedo-Effekte nicht einbezogen werden sollen.

Die Wirkungscharakterisierung soll einheitlich anhand der aktuellsten GWP-Faktoren erfolgen. Ausnahmen sind dann möglich, wenn für spezifische Anwendungsfälle explizit andere GWP-Faktoren vorgeschrieben sind, z.B. die Berechnung im Kontext der RED (RL 2009/28/EG), die für Biokraftstoffe derzeit die GWP-Faktoren von IPCC 2001 vorgibt. Der Zeithorizont für die Berechnung des GWP soll 100 Jahre betragen.

Die Inventare von biogenen und nicht biogenen Quellen sollen getrennt berechnet werden. Was als Emission und was als Entzug eingeht, muss transparent dargestellt werden. Emissionen aus Landnutzungsänderungen sind einzubeziehen, wo sie direkt im Zusammenhang mit dem Produktionspfad auftreten.

Die Festlegung der funktionalen Einheit und der Systemgrenze muss präzise definiert sein. Bei Teilbilanzen (z.B. cradle to gate) müssen die damit verbundenen Einschränkungen in der Aussagekraft kommuniziert werden.

Mit der präzisen Definition der Systemgrenze geht auch die präzise Abgrenzung zu gekoppelten Systemen einher. Auch hier sind klare Allokationsregeln zu befolgen. Zwar empfehlen die ISO 14044 und ISO/TS 14067 prioritär, Allokationen zu vermeiden, und empfehlen vorzugsweise Systemraumerweiterungen, doch führt dies gleichzeitig zur Erweiterung der funktionalen Einheit, was streng auf ein einzelnes Produkt bezogene Aussagen erschwert. In vielen Fällen lassen sich Allokationen daher nicht vermeiden. Mit Blick auf die Fragestellungen bei einer CO₂-Nutzung steht hier die Abgrenzung zu den etwaigen Vorprozessen (z.B. ein Industrieprozess, dessen CO₂-Emissionen abgefangen werden) im Vordergrund. Die allgemein anerkannten Regeln verlangen hier eine konsistente und transparente Vorgehensweise anhand technisch-physikalischer Prinzipien. Falls solche nicht greifen, sind in letzter Priorität auch ökonomische Größen (Marktpreise) zulässig.

Die gleiche Frage stellt sich auch bei Multi-Output-Prozessen, in welchen neben dem im Fokus der Bilanz stehenden Produkt (*Referenzprodukt*) weitere Koppelprodukte erzeugt werden. Allokation bedeutet hier die Aufteilung aller Prozesslasten (inklusive der vorangehenden Prozesskette) auf alle gekoppelt erzeugten Produkte. Nach ISO gilt auch hier die oben genannte Prioritätenliste – mit den gleichen Einschränkungen. Die zu bevorzugende Systemraumerweiterung wird dabei häufig mit der sogenannten Gutschriftenmethode interpretiert: Statt Allokation wird für die Koppelprodukte jeweils eine Gutschrift (negative Emission) für deren vermiedene Erzeugung

GWP-Faktoren

Biogene und nicht biogene Quellen

Funktionale Einheit und Systemgrenze

Systemallokation

Prozessallokation oder Gutschriften

auf anderem Weg angerechnet. Beispiel: Als Koppelprodukt fällt Strom an. Die Emissionen, die mit dessen ansonsten üblicher Stromerzeugung verbunden sind, werden gutgeschrieben. Das bedeutet: Bei dieser Vorgehensweise wird der Multi-Output-Sachverhalt vollständig dem Referenzprodukt gutgeschrieben. Das wäre dann zu rechtfertigen, wenn das Referenzprodukt nachweislich den (ökonomischen) Treiber für die Herstellung aller Koppelprodukte darstellt.

Der Komplex Allokation versus Gutschrift wird in der Fachszene auch mit dem Gegensatz folgender Ansätze umschrieben:

- „attributive Ökobilanz“: Bezug auf die inhärenten Eigenschaften (Attribute wie Masse, Heizwert, Marktpreis u.v.m.) der erzeugten Stoffe und der Verwendung dieser Eigenschaften für eine Allokation
- „konsequenzielle Ökobilanz“: Sie setzt die Definition eines Hauptprodukts gegenüber den Nebenprodukten voraus, die als Konsequenz der Hauptprodukterzeugung verstanden werden und somit als zusätzlicher Nutzen eine Gutschrift zu Gunsten des Hauptprodukts begründen.

Abgesehen davon, dass eine international anerkannte Definition der beiden Begriffe bislang fehlt, würde eine Erörterung aller damit zusammenhängenden Aspekte den Rahmen dieses Beitrags bei weitem sprengen. Es sei hier nur festzuhalten, dass bislang kein fachlicher Konsens über das „richtige“ Vorgehen zu dem Punkt vorliegt. Vielmehr müssen hier bei der Wahl der Methode die übergreifenden Grundsätze der Ökobilanz gewährleistet bleiben: Übereinstimmung mit dem Ziel, Konsistenz und Transparenz.

Wie zu sehen ist, reicht die Zusammenstellung an unstrittigen Regeln für Carbon Footprints nicht aus, um die in Abschnitt 2 formulierten spezifischen Fragen zur Bilanzierung eines Produktionssystems zur CO₂-Nutzung zu beantworten. Im folgenden Abschnitt werden daher weitere geeignete Vorschläge analysiert.

4.3.3 Vorschläge zur Ergänzung aus der Wissenschaft

Von den in Abschnitt 4.2 genannten Fragen bleiben insbesondere die folgenden ohne bisher allgemein akzeptierte Lösungsansätze:

- Anhand welcher Kriterien ist die Abgrenzung zu CO₂-liefernden Vorprozessen zu definieren?
- Wie ist mit Koppelprodukten (Multi-Output) umzugehen?

- Wie ist vorzugehen bei gekoppelten Prozessen, wie bei Kreislaufprozessen?
- Unter welchen Bedingungen ist EE-Strom in der THG-Bilanz anrechenbar?
- Wie umgehen mit temporärer Speicherung von Kohlenstoff in langlebigen Produkten?

Hierzu werden folgende Arbeiten analysiert: Ein Arbeitspapier von JRC (2016) im Kontext der fortschrittlichen Kraftstoffe im Sinne der RED, das ILCD-Workbook, ebenfalls von JRC (2010) sowie von der Assen (2013, 2013a).

4.3.3.1 Joint Research Centre (JRC)

Mit der Entscheidung, PtX als fortschrittliche Kraftstoffe in den Regelungsbereich von RED und FQD (Fuel Quality Directive 2009/30/EC) aufzunehmen (siehe 4.3.1.1), bedarf es analog zu den bisherigen Methodenregeln in den Anhängen der Richtlinien auch für diese Pfade entsprechende Regelvorgaben. JRC hat hierzu erste Vorschläge in die Fachdiskussion eingebracht. Von den für diesen Beitrag relevanten Kernfragen befasst sich JRC zum einen mit

- der Herkunft des CO₂,
- der permanenten Speicherung
- sowie der Frage, welcher Strom unter welchen Bedingungen anzurechnen ist.

Darüber hinaus verweist JRC auf die generell zur Berechnung tatsächlicher Emissionswerte für Biokraftstoffe geltenden Regeln nach RED Anhang V.

Bei der Frage zum Rohstoff CO₂ stellen die Vorschläge darauf ab, ob dieser durch ein elastisches System oder ein starres System bereitgestellt wurde. Ein elastisches System wäre eines, welches das Rohstoffangebot flexibel an eine steigende Nachfrage anpassen kann. Als Beispiel führt JRC Anbaubiomasse an, wobei z.B. hier grundsätzlich auch CO₂ aus der Atmosphäre zu zählen wäre. Als Beispiel für eine „starre Rohstoffquelle“ wird Hochofengas genannt, welches als Nebenerzeugnis des Stahlprozesses auch durch erhöhte Nachfrage nicht in gesteigertem Umfang angeboten werden kann. Die Unterscheidung dient der Begründung, ob und wie die Lasten des Vorprozesses (hier Hochofenprozess) auf den Rohstoff (CO₂ oder andere C-Verbindungen im Hochofengas) anzurechnen sind. Ist das Angebot elastisch, ist die Bereitstellung des Rohstoffs immer dem CO₂-nutzenden Prozess anzurechnen. Ist es starr, stellt sich die Frage nach der Vorgehensweise bei der Abgrenzung zum Vorprozess. JRC empfiehlt eine Vorgehensweise nach „common sense“, sprich keine rigide Allokationsregel, die im Zweifel nicht auf jeden Fall anwendbar wäre.

Herkunft des CO₂

Das Beispiel mit dem Hochofengas zeigt dabei selbst einen Sonderfall, da es energiereich ist und nicht aus (reinem) CO₂ besteht. Wird es für die Nutzung für Synthesezwecke dem Vorprozess als ansonsten dienender Energieträger entzogen, so empfiehlt JRC dem Syntheseprozess eine Energielastschrift zuzurechnen.

Die Last der CO₂-Emission bleibt nach Empfehlungen von JRC zumindest für diese Fallsituation immer beim Vorprozess, hier der Hochofen. Das aus CO₂ erzeugte Produkt (Kraftstoff oder Chemikalie) bleibt frei von dieser Emission bei der Verbrennung am Lebensende.

Anders sieht der Fall aus, wenn CO₂ als eigens hergestelltes Industriegas für die Verarbeitung eingekauft wird. Dieses CO₂ kann der nutzende Prozess nur dann lastenfrei für die eigene Bilanz beziehen, wenn die Erzeugung prozesstechnisch unvermeidbar war.

Permanente Speicherung
(Carbon Capture and
Storage)

Findet am Ende der Nutzung eine permanente Speicherung von Kohlenstoff statt (beispielsweise als CCS), so ist dies dem Prozess, abzüglich der Emissionen, die bei der Bereitstellung der Energie zur Speicherung anfallen, als Senke anzurechnen. JRC führt an dieser Stelle jedoch nicht aus, wie hier konkret biogenes und fossiles CO₂ zu differenzieren wäre. Inwieweit der Vorprozess (Hochofen oder Biomasseproduktion und Nutzung) mit einbezogen wird, wird ebenfalls nicht weiter erläutert.

Strom

Grundsätzlich soll nach JRC zur Bewertung der THG-Emissionen ein durchschnittlicher Strommix herangezogen werden. Das kann ein nationaler oder der europäische Mix sein. Die Möglichkeit, hier erneuerbaren Strom anzurechnen, bedarf nach JRC erst einer verbindlichen Vorgabe durch die EU-Kommission, die bis Ende 2017 erwartet wird.

4.3.3.2 ILCD-Handbook

Das im Auftrag der EU-Kommission von JRC erarbeitete ILCD-Handbook (JRC 2010) stellt eine vielfach zitierte Referenz zu methodischen Detailfragen für die Durchführung von Ökobilanzen im europäischen Kontext und darüber hinaus dar. Als Leitfaden für die LCA-Praxis soll es eine Basis zur Sicherung von Qualität und Konsistenz von Lebenswegdaten, -methoden und -analysen bilden und eine Konvergenz von Methoden unterstützen.

Im Kontext der Treibhausgasbilanzierung von CO₂-Nutzung sind vor allem die Vorgaben hinsichtlich der Ziehung der Systemgrenzen sowie der Bilanzierung von Entnahmen und bezüglich des Umgangs mit biogenem Kohlenstoff relevant.

Entsprechend dem ILCD-Handbook sollen Charakterisierungsfaktoren für die Wirkungsabschätzung sowohl auf Entnahmen als auch Emissionen angewendet werden. Dies bedeutet nichts anderes, als dass die Aufnahme von CO₂ als negative Emissionen mit zu bilanzieren ist. Die Aufnahme durch Pflanzen soll als „Resources from air“ berücksichtigt werden. Auch wenn nicht ausdrücklich erwähnt, scheint es nur sinnig, für die direkte CO₂-Abscheidung aus der Umgebungsluft analog vorzugehen. Für die einfachere Kommunikation und bessere methodische Klarheit sollen biogene CO₂- und CH₄-Emissionen separiert werden.

Bilanzierung von Entnahmen und biogenem Kohlenstoff

Das ILCD-Handbook thematisiert des Weiteren die ökobilanzielle Bewertung von temporärer CO₂-Speicherung, wie sie eben beispielsweise auch durch die CO₂-Nutzung hervorgerufen werden kann. Als Standard wird die konventionelle Berücksichtigung mittels GWP basierend auf einem fixen Zeithorizont definiert. Ein Ansatz zur ergebniswirksamen Mitberücksichtigung der temporären Speicherung von CO₂ wird nur für den Fall definiert, dass die Ziele der Studie dies direkt erforderlich machen. Nach diesem Ansatz sollen für jedes Kilogramm gespeichertes CO₂ pro Jahr 0,01 kg CO₂ als Korrektur angesetzt werden. Dies bedeutet, wenn beispielsweise 1 kg CO₂ in Kunststoff eingebunden wird, welcher dann nach 20 Jahren in einer MVA wieder freigesetzt wird, dann sollen die CO₂-Emissionen um 0,2 kg CO₂ nach unten korrigiert werden (1 kg CO₂ x 20 Jahre x 0,01).

Temporäre CO₂-Speicherung

Außerdem befasst sich das ILCD-Handbook in Annex C mit der Modellierung von Wiederverwendung, Recycling und energetischer Verwertung aus der Perspektive des wiederzuverwendenden, zu recycelnden oder zu verwertenden End-of-Life-Erzeugnisses. Für die Frage, wo die Systemgrenze zu ziehen ist zwischen dem ersten (primären) Lebenszyklus und nachfolgenden, aus End-of-Life-Erzeugnissen entwickelten Lebenszyklen, sieht JRC folgende Vorgehensweise vor:

Abgrenzung zwischen Systemen

- Der maßgebliche Indikator ist der Marktwert des End-of-Life-Erzeugnisses.
- Ist der Marktwert positiv (d.h. größer null), handelt es sich um ein Nebenprodukt des vorausgehenden Prozesses bzw. Systems.
- Ist der Marktwert negativ (d.h. kleiner null), handelt es sich um ein Abfall, dessen Behandlung dem erzeugenden System zuzurechnen ist, bis zu dem Zeitpunkt, ab dem daraus ein Produkt mit positivem Marktwert (Sekundärprodukt) erzeugt worden ist.

Die entscheidende Frage ist folglich: An welcher Stelle genau ist die Lastenaufteilung zwischen dem ersten Lebensweg und dem des Sekundärprodukts zu ziehen.

Ein als Abfall kategorisiertes Material darf beim Übergang in einen zweiten Lebensweg keine Lasten des abfallerzeugenden Lebenswegs mitnehmen. Die Grenze zwischen den Lebenswegen ist der Punkt, an welchem das aus dem Abfall generierte Produkt die „Null-Marktwert-Grenze“ überschreitet. Dies ist in der dem Handbook entnommenen Abbildung 113 veranschaulicht anhand eines Post-consumer-Abfalls.

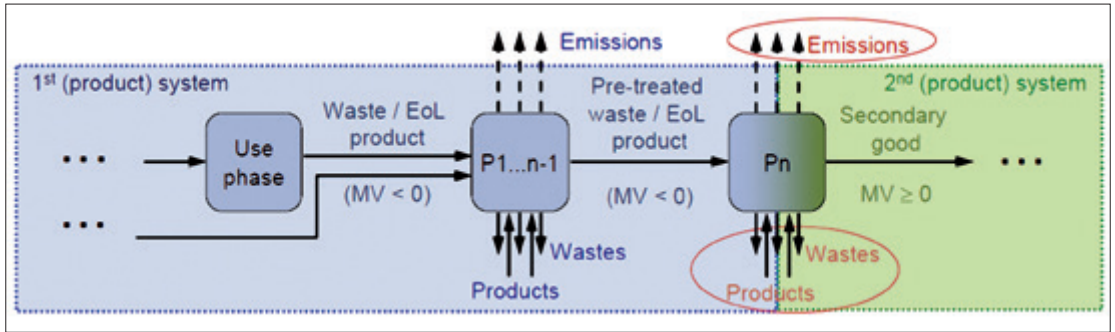


Abb. 113: Allokation von Abfall, wenn aus der Behandlung ein Sekundärprodukt mit Marktwert hervorgeht: die Sachbilanz des Prozesses Pn, im Verlauf dessen der Abfallstoff die „Null-Marktwert-Grenze“ überschreitet (MV < 0 to MV 0), ist wie folgt aufzuteilen: die eingekreisten Emissionen, Abfälle etc. sind zwischen den Systemen (1st und 2nd (product) system) aufzuteilen

Übertragen auf die Nutzung von CO₂ als „Produktionsabfall“ aus einem vorgelagerten Prozess (z.B. Kraftwerk oder Ammoniaksynthese) ergeben sich daraus folgende zwei mögliche Fälle:

- Fall 1: Das CO₂ weist einen negativen Marktwert auf. Dann entfällt jegliche Anrechnung einer Last aus dem Vorprozess.
- Fall 2: Das CO₂ weist einen positiven Marktwert auf. Dann sind Lasten aus den Vorprozessen anzurechnen.

Wird der positive Marktwert durch einen spezifischen Zwischenschritt (z.B. Aufreinigung) erst erreicht, so ist die vorgelagerte Kette bis zum Erreichen des positiven Marktwerts einzubeziehen.

Wird das CO₂ mit positivem Marktwert direkt aus einem Multi-Output-Prozess gewonnen, so ist eine Allokation vorzunehmen; JRC empfiehlt die übliche Vorgehensweise nach physikalischen oder anderen Methoden.

Wird das CO₂ gezielt hergestellt, entfällt jegliche Abfalleigenschaft und der Herstellungsaufwand ist selbstredend voll der CO₂-Nutzung anzurechnen.

Koppelprodukte

Zum Thema Multi-Output-Prozesse widmet das ILCD-Handbuch umfangreiche Ausführungen zur Umsetzung der Anforderungen der ISO 14044 in die Praxis. An dieser Stelle sei nur ein einzelner Punkt herausgegriffen: Die Allokation am Beispiel der Haber-Bosch-Synthese von Ammoniak auf der Basis von dampfreformiertem Erdgas mit dem Koppelprodukt CO₂, welches dann als Koppelprodukt zählt, wenn es aufgefangen und für einen weite-

ren Produktionsprozess verwendet wird (im Beispiel des Handbooks für die Herstellung von Harnstoff). Im Handbook wird eine Allokation zwischen Ammoniak und CO₂ durchgespielt. Es ist kritisch zu hinterfragen, ob diese Produkte für die Allokation die korrekte Auswahl darstellen, weil CO₂ bei der Dampfreformierung als Koppelprodukt von H₂ auftritt und am Folgeprozess der Haber-Bosch-Synthese (N₂ + H₂) gar nicht beteiligt ist.

4.3.3.3 PAS 2050 – Publicly Available Standard 2050:2011

Der britische Standard PAS 2050 bekam 2008 als erster veröffentlichter Standard für die Treibhausgasbilanzierung von Produkten eine besondere Aufmerksamkeit. Er geht zurück auf eine gemeinsame Initiative des britischen Carbon Trusts und der DEFRA⁶ und wurde als nationaler Standard durch das BSI⁷ veröffentlicht. Eine überarbeitete Version wurde 2011 herausgegeben.

Der PAS 2050 greift die CO₂-Nutzung, wie sie im Rahmen dieses Beitrags diskutiert wird, nicht explizit auf, allerdings enthält er verschiedene in diesem Kontext relevante Vorgaben. Neben grundlegenden, weniger strittigen Empfehlungen enthält er vor allem für den Umgang mit Nebenprodukten, der Bilanzierung von biogenem Kohlenstoff und der zeitverzögerten Freisetzung von Treibhausgasemissionen relevante Vorgaben.

Für den Umgang mit Nebenprodukten gibt der PAS 2050:2011 folgende Hierarchie vor:

1. Systemraumerweiterung: Aufnahme aller Funktionen, um eine Allokation zu vermeiden. Da im Rahmen des Standards aber produktspezifische Ergebnisse berechnet werden sollen, wird die Systemraumerweiterung hier im Sinne einer Gutschrift für vermiedene Belastungen ausgestaltet.
2. Ergänzende Vorgaben: Für einige Fragestellungen werden explizite Vorgaben gemacht.
3. Allokation: Verteilung der Emissionen auf Basis des ökonomischen Wertes der verschiedenen Produkte.

Der Standard definiert jedoch nicht, wann ein Output als Nebenprodukt und wann als Abfall zu betrachten ist. Der Vorschlag für eine ökonomische Allokation könnte jedoch dahingehend interpretiert werden, dass die übliche Definition zur Anwendung kommt, dass alle Outputs mit positivem Marktwert als Nebenprodukte gelten.

⁶ Britisches Department for Environment, Food and Rural Affairs (Ministerium für Umwelt, Ernährung und ländlichen Raum).

⁷ British Standards Institute.

Biogenes – fossiles CO₂
Bewertung der temporären
Speicherung

Bezüglich der Berücksichtigung der Aufnahme von CO₂ und speziell des Umgangs mit biogenem Kohlenstoff gibt der Standard vor, dass sowohl CO₂-Aufnahme als auch -Abgabe innerhalb eines 100-jährigen Bewertungszeitraums mitbilanziert werden sollen. Dies gilt auch für die Aufnahme durch biologische CO₂-Sequestrierung. Einzig für Nahrungs- und Futtermittel gibt es hier eine Ausnahmeregelung. Aufgenommenes CO₂, welches nicht innerhalb dieses Zeitraumes wieder vollständig freigesetzt wird, gilt als gespeichert.

Als Charakterisierungsfaktor legt der PAS 2050 die neusten GWP100-Faktoren von der IPCC fest. Die ergebniswirksame Berücksichtigung der temporären Speicherung von CO₂ erfolgt daher standardmäßig nicht, allerdings definiert der PAS 2050 einen methodischen Ansatz mittels Gewichtungsfaktoren für die optionale Berücksichtigung.

Strom

Die Berücksichtigung von erneuerbaren Energien anstatt des üblichen nationalen Durchschnittsmixes koppelt der PAS 2050:2011 an zwei Bedingungen:

1. Der aus einer erneuerbaren Energiequelle generierte Strom darf jeweils nur von einem Unternehmen beansprucht werden.
2. Die beanspruchte Strommenge aus erneuerbaren Energien darf nicht im nationalen Durchschnittsmix enthalten sein. Ein Residualmix ist daher notwendig.

Beides lässt sich letztlich dahingehend zusammenfassen, dass die Vermeidung einer Doppelzählung sicherzustellen ist.

4.3.3.4 Von der Assen

Von der Assen hat sich in zahlreichen Publikationen mit der Nutzung von CO₂ und insbesondere der ökobilanziellen Bewertung dieser auseinandergesetzt (von der Assen et al. 2013a, 2013b, 2014, 2016). Im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ führte von der Assen u.a. in Zusammenarbeit mit Bayer eine Ökobilanz der Herstellung von Polyolen unter Nutzung von CO₂ aus einem Braunkohlekraftwerk durch (von der Assen/Bardow 2014). Die Polyole dienten als Grundlage für die Herstellung von Polyurethan. In zwei Publikationen widmete sich von der Assen dediziert den methodischen Aspekten der Ökobilanzierung von CO₂-Nutzung (von der Assen et al. 2013a, 2013b). Hierbei identifizierte er die grundlegenden methodischen Herausforderungen, die sich bei der Treibhausgasbilanzierung der Nutzung von CO₂ stellen, und entwickelte entsprechende Handlungsempfehlungen. Im Folgenden werden seine wesentlichen Vorschläge zusammenfassend dargestellt.

Von der Assen schließt sich Rabl et al. (2007) an und empfiehlt, sowohl die Entnahme als auch die Emission von CO₂ explizit in jedem Lebenszyklusabschnitt miteinzuberechnen. Dies bedeutet, dass bei der direkten Entnahme aus der Umgebungsluft durch CO₂-Abscheidung oder durch photosynthetische Prozesse eine Gutschrift (negative Emissionen) vergeben wird.

Die Entnahme aus Abgasströmen ordnet er jedoch anders ein, da es sich hierbei um keinen Elementarfluss handelt, sondern um einen ökonomischen Strom. Als Elementarfluss werden Flüsse zwischen der Technosphäre und der natürlichen Umwelt bezeichnet, während ökonomische Flüsse innerhalb der Technosphäre verbleiben. Im Fall der CO₂-Nutzung aus Abgasströmen verlässt das CO₂ ein System in der Technosphäre und wird von einem anderen System in der Technosphäre wiederaufgenommen. Von der Assen präferiert für solche gekoppelten Systeme die Systemraumerweiterung. Das heißt, das CO₂-verursachende System wird zusammen mit dem CO₂-nutzenden System ökobilanziell bewertet. Im Falle eines Vergleichs mit anderen Systemen ist darauf zu achten, dass alle Vergleichssysteme die gleichen Funktionen erfüllen (z.B. Produktion von Strom und Kunststoff).

Da im Rahmen einer Ökobilanz jedoch häufig einzelne Produkte separat bewertet werden sollen (z.B. nur Strom oder nur Kunststoff), ist die Systemraumerweiterung nicht immer zweckmäßig. Für diese Fragestellungen betrachtet von der Assen Allokationen als den geeigneten Ansatz. Der Vergabe von Gutschriften basierend auf vermiedenen Belastungen steht er hingegen aus verschiedenen Gründen stark ablehnend gegenüber.

Für den Allokationsansatz ist es entscheidend, ob es sich bei dem CO₂ um ein Produkt mit ökonomischem Wert oder einen Abfall ohne jeglichen ökonomischen Wert handelt. Hierbei spielt auch die Definition der Systemgrenzen eine Rolle. Die Emissionen eines Kraftwerks haben natürlich keinen ökonomischen Wert. Wenn das Kraftwerk jedoch über eine CO₂-Abscheideanlage verfügt, entsteht als Nebenprodukt hochkonzentriertes CO₂, welches zumindest heute einen ökonomischen Wert hat. Unter diesen Voraussetzungen präferiert von der Assen eine ökonomische Allokation oder gegebenenfalls eine über die Exergie. Im Falle eines zukünftig womöglich negativen ökonomischen Wertes sei die CO₂-Nutzung als Recyclingprozess zu bewerten, der zwei Funktionen erfülle: die Entsorgung von CO₂ und die Produktion eines neuen (Recycling-)Produktes.

Von der Assen thematisiert des Weiteren die ökobilanzielle Berücksichtigung der temporären CO₂-Speicherung, die sich durch CO₂-Nutzung in ganz unterschiedlichem Umfang ergibt. In der derzeit gängigen Ökobilanzpraxis wird der Zeitpunkt der CO₂-Emissionen gar nicht ergebniswirksam berücksichtigt. Von der Assen verweist hier auf die verschiedenen in der Literatur

Systemraumerweiterung
als präferierter Ansatz

Separate ökobilanzielle
Bewertung einzelner
Produkte

CO₂ – Abgas oder
Nebenprodukt?

Bewertung der temporären
Speicherung

diskutierten Ansätze, zeitabhängige Charakterisierungsfaktoren zu berechnen. Allerdings stellt er auch fest, dass die Auswirkungen der temporären Bindung von CO₂ meist nur von geringer Relevanz seien. In der eigenen Ökobilanz von Polyolen berücksichtigt von der Assen den Zeitpunkt der Emissionen allerdings nicht.

3.3.5 Zusammenfassung der Arbeiten

Unter den ausgewerteten Arbeiten zeichnet sich in einigen Punkten ein weitgehender Konsens ab, während andere Aspekte mitunter deutlich unterschiedlich gesehen werden. Es werden jedoch nicht alle im Kontext der CO₂-Nutzung relevanten Aspekte auch von den verschiedenen Arbeiten jeweils erfasst – wobei hier nicht der Anspruch erhoben wird, einen vollständigen Überblick über alle relevanten Arbeiten zu liefern.

Unterschied biogen – fossil

Hinsichtlich der grundsätzlichen Mitbilanzierung von Entnahmen und des Umgangs mit biogenem Kohlenstoff gehen die Vorgaben des PAS 2050, des ILCD-Handbooks sowie die Empfehlungen von der Assens in die gleiche Richtung. Demnach sollen Entnahmen grundsätzlich als negative Emissionen angesetzt werden, und zwar sowohl für Entnahmen durch technische als auch biologische Prozesse. Dies entspricht auch den Vorgaben aus der ISO/TS 14067.

Temporäre
CO₂-Speicherung

Die ergebniswirksame Berücksichtigung der temporären CO₂-Speicherung wird sowohl im PAS 2050:2011, im ILCD-Handbook als auch in den Empfehlungen von der Assens thematisiert. Die beiden Ersten definieren es aber nicht als Standardvorgehen, sondern beschreiben jeweils einen methodischen Ansatz, der gegebenenfalls Anwendung finden kann.

Strom

Die Verwendung eines nationalen Durchschnittsmixes oder eines vertrags-spezifischen Strommixes (Ökostrom) wird explizit nur im PAS 2050 und in dem Positionspapier der JRC thematisiert. Während Letzteres grundsätzlich den nationalen (oder europäischen) Strommix bis auf Weiteres vorsieht, ist nach dem PAS 2050 eine Berücksichtigung von Grünstrom unter gewissen Bedingungen möglich.

Multi-Output-Prozesse

Der Umgang mit Koppelprodukten wird von allen betrachteten Arbeiten thematisiert. Der PAS 2050:2011 behandelt den Aspekt aber nur auf einer allgemeinen Ebene ohne direkte Bezugnahme zum Thema CO₂-Nutzung. Entscheidend ist jeweils bei allen Arbeiten außer dem Positionspapier der JRC, ob das genutzte CO₂ ein Nebenprodukt ist oder eher ein Abfall. Im ersten Fall gleichen sich die Vorgaben des PAS 2050:2011 mit den Empfehlungen von der Assens. Das JRC-Positionspapier hat hingegen einen ganz anderen Ansatz, der eher der konsequenziellen Denkweise entspricht.

Auf der Basis der weitestgehend konsensualen Regeln und unter Abwägung der betrachteten wissenschaftlichen Arbeiten wird im nachfolgenden Kapitel ein Leitfaden entwickelt, der entlang der Grundeinheiten der Nutzung von CO₂ die relevanten Fragen zur CO₂-Bilanzierung Schritt für Schritt erörtert und eine Orientierung geben soll.

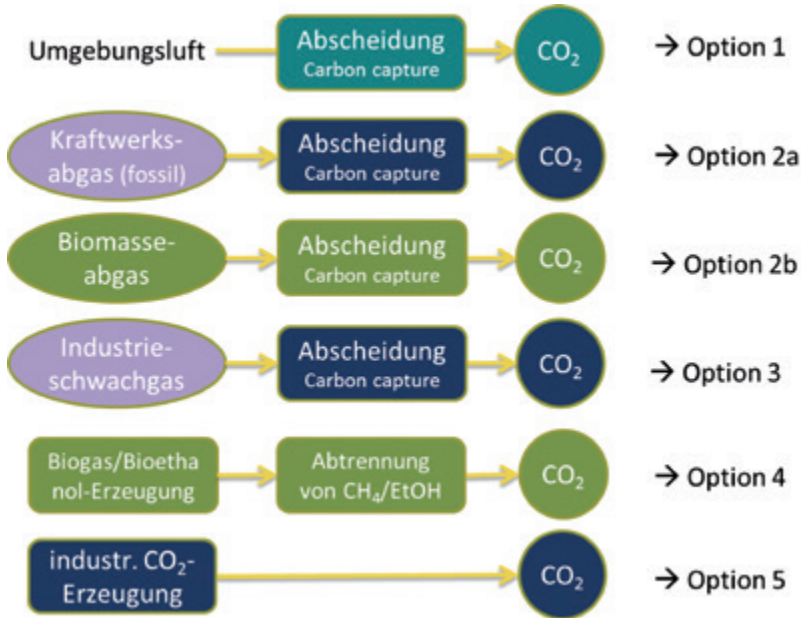


Abb. 114:
Optionen zur Herkunft von CO₂.

Option 1: Das CO₂ wird der Umgebungsluft entnommen

Dies ist wie jede andere Rohstoffbereitstellung für einen Produktionsprozess zu betrachten; die Lasten gehen ganz an den verarbeitenden Prozess.

Der Kohlenstoff ist, da sich das CO₂ der Atmosphäre im natürlichen Kreislauf mit der Biosphäre befindet, wie biogenes CO₂ zu werten, d.h., gemäß ISO/TS 14067 ist hier in der Bilanz ein Entzug zu berücksichtigen.

Wird das untersuchte Verfahren zur Nutzung von CO₂ aus einer technischen Quelle bezogen (nach einer der Optionen 2 bis 5), so wird empfohlen zur Sensitivitätsanalyse die Option 1 als Referenzoption mit zu betrachten, da sich die CO₂-Bezugsquelle unabhängig von der Verarbeitungstechnik durch Veränderung der Verfügbarkeit ebenfalls verändern kann.

Vorschlag: Option 1
als Referenzoption

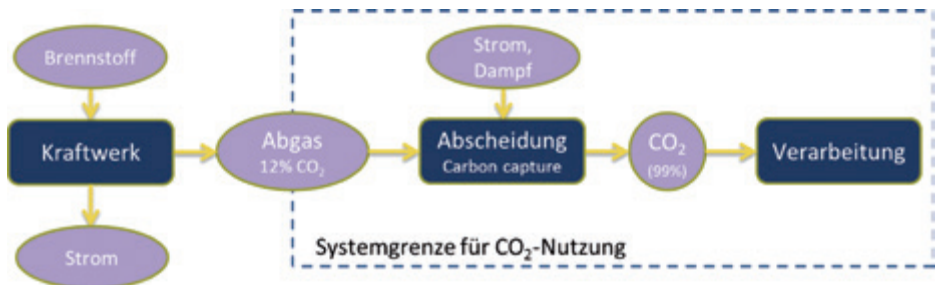
Option 2: Das CO₂ wird aus einem Verbrennungsabgas gewonnen

In Frage kommen hier Kraftwerke, Zementwerke, Müllverbrennungsanlagen oder auch mit Biomasse befeuerte Energieanlagen.

In jedem Fall muss eine Lastenaufteilung bzw. Abgrenzung gegenüber dem Verbrennungsprozess getroffen werden. Nach JRC (2016) handelt es sich hier um eine „starre Rohstoffquelle“, die in ihrer Quantität durch die Abscheidung und Nutzung des CO₂ nicht beeinflusst wird. Dementsprechend handelt es sich hier um einen Reststoff/Abfallstoff, dem keine Vorlasten anzurechnen sind.

Wo genau die Abgrenzung bei technischem Übergang vom Abgas zum nutzbaren CO₂ zu ziehen ist, kann mit Bezug auf das ILCD-Handbook (JRC 2010) über den Preis des Gases definiert werden. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass unaufbereitete Abgase immer einen negativen Marktwert haben. Daher sind alle Lasten der für die Nutzung notwendigen Aufbereitung dem System der Nutzung anzurechnen.

Abb. 115:
Option 2: CO₂
wird aus einem
Verbrennungsabgas
gewonnen



Eine entscheidende Frage ist, wie mit der Last der CO₂-Emission, die am Kraftwerk nicht mehr stattfindet, umzugehen ist. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, präjudiziert die Rechtssetzung, dass das Produkt aus der CO₂-Nutzung am Lebensende „emissionsfrei“ verbrennt. Das bedeutet, dass die am Kraftwerk technisch vermiedene CO₂-Emission dennoch dem Kraftwerk angerechnet bleibt. Ansonsten würde eine reale CO₂-Emission aus dem Bilanzraum eliminiert werden.

Fachlich kann diese Regel hinterfragt werden, denn der Vorprozess – das CO₂-abscheidende Kraftwerk – und die darauf folgende Nutzung des CO₂ sind hier eng verkoppelt. Somit sollten beide Prozesse an der insgesamt verminderten CO₂-Freisetzung beteiligt werden, sprich die CO₂-Last ist zwischen Vorprozess und Nutzung aufzuteilen. Da hier die üblichen Allokationsregeln (physikalische Größen, Marktpreis) schwer anwendbar sind, würde sich eine Teilung zu je 50 % für beide Prozesse empfehlen. Dieser Ansatz hat sich in Ökobilanzen für Recyclingsysteme in der Praxis bewährt (UBA 2002, Detzel et al. 2016).

Im Anwendungsfall muss die Wahl der Vorgehensweise transparent sein. Wird die „politisch“ begründete Vorgehensweise der „emissionsfreien“ Endnutzung des CO₂-Produkts gewählt, muss auf jeden Fall klargestellt sein, dass die CO₂-Emission beim Vorprozess angerechnet bleibt. Ansonsten würde

Rechenbeispiel zu Option 2: CO₂ aus einem Verbrennungsabgas gewonnen

Die Abtrennung von CO₂ kann in Kraftwerken mit unterschiedlichen Verfahren erfolgen. Eines der bekanntesten Verfahren ist die nachgeschaltete Gasabtrennung, welche eine „End-of-Pipe“-Technologie darstellt und damit ermöglicht, ein schon bestehendes Kraftwerk nachzurüsten. Die Abscheidung erfolgt durch Absorption des CO₂ aus dem Abgas, meist in einer Waschflüssigkeit. Als Beispiel dient ein hochmodernes Gaskraftwerk, das zur Produktion von 1 GJ elektrischer Energie ca. 45 kg Erdgas benötigt. Bei der Verbrennung entstehen ca. 120 kg CO₂. Bei den Prozessen zur Brennstoffbereitstellung (z.B. Gasförderung und Transport) werden etwa 0,5 kg CO₂-Äquivalente emittiert, die in diesem Rechenbeispiel jedoch vernachlässigt werden.

Die zur Abscheidung ausgewählte Aminwäsche erfolgt in zwei Stufen: 1. Absorption des CO₂ in einer Waschflüssigkeit und 2. Regeneration der gesättigten Waschflüssigkeit durch Zufuhr von thermischer Energie unter Freisetzung des zuvor aufgenommenen CO₂. Große Volumenströme, relativ niedrige Konzentration von CO₂ im Abgas (ca. 12 % Anteil im Rohgas wegen Luft-N₂) und begrenzte Absorptionsvermögen des Waschmittels erfordern einen vergleichsweise hohen Energieverbrauch: Im vorliegenden Beispiel werden 2,5 GJ Dampf (zur Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit) pro Tonne abgetrenntem CO₂ benötigt. Dies senkt den Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks um 8 Prozentpunkte und führt zu erhöhtem Brennstoffeinsatz im Kraftwerk für eine gleichbleibende Stromerzeugung. Für das Beispiel wird 90 % Wirkungsgrad der Abscheidung angenommen.

Ohne CO₂-Abscheidung	Input		Output	Output	
	Erdgas	45 kg		Elektr. Energie	1.000 MJ
				CO ₂ -Emission	120 kg
Mit CO₂-Abscheidung	Input		Output	Output	
	Erdgas	52 kg		Elektr. Energie	1.000 MJ
				CO ₂ -Produktion	126 kg
				CO ₂ -Emission	14 kg

Ohne weitere Informationen über die weitere Nutzung des abgetrennten CO₂ ist eine Systemraumerweiterung zunächst nicht möglich. Es entsteht ein Allokationsproblem bei der Verteilung der Lasten der Produktion: Das bislang als klimaschädliche Emission gehandelte CO₂ wird zum Nebenprodukt und der bisherige Single-Output-Prozess (nur Elektrizität) wandelt sich zu einem Multi-Output-Prozess (Elektrizität und CO₂). Die im Haupttext diskutierten Möglichkeiten der Allokation führen in diesem Beispiel zu den folgenden Ergebnissen:

- Produkt der CO₂-Nutzung ist „emissionsfrei“ am Lebensende (RL (EU) 2015/1513): Der Strom trägt die Hauptlast, also 126 kg CO₂, die bei der Verbrennung des Produktes am Lebensende freigesetzt würden, plus die 14 g Restemission. Das ist bei gleicher Stromproduktion (1 GJ) mehr als die Last ohne Abtrennung und für Kraftwerksbetreiber sicher keine Motivation, CO₂ abzutrennen.
- 50:50 für beide Prozesse: Beide Produkte erhalten 70 kg CO₂-Äq. zugewiesen. Der Strom ist damit CO₂-reduziert (70 kg statt 120 kg CO₂-Äq./GJ) und auch das CO₂-Produkt trägt bei der Verbrennung weniger Last, als wenn es aus fossilem C bestünde (70 kg statt 126 kg CO₂-Äq.).

Andere übliche Allokationsmethoden führen zu stark verzerrten Ergebnissen: Auf der Prozessebene könnte ar-

gumentiert werden, dass im Fall „ohne Abscheidung“ die Erzeugung von 1 GJ elektrischem Strom aus Erdgas eine durchschnittliche Treibhausgasemission von 120 kg CO₂-Äq. verursacht. Wird CO₂ jedoch abgetrennt (mit Wirkungsgrad von 90 %), bleibt lediglich eine Emission von 14 kg CO₂-Äq. übrig, die auf die beiden Produkte aufgeteilt werden muss.⁸ Da elektrische Energie und CO₂ keine gemeinsamen physikalischen Eigenschaften besitzen, ist nur eine ökonomische Allokation auf Basis von Marktpreisen denkbar. Werden 0,10 €/kWh und 8 €/t CO₂ angesetzt, so erhält der Strom 96 % und das CO₂ 4 % dieser Last.

Über diesen Ansatz ist sicherlich der Kraftwerksbetreiber hocherfreut, denn sein Strom gilt nunmehr praktisch als CO₂-frei (13 kg CO₂ statt 120 kg CO₂ pro 1 GJ). Der Abnehmer des CO₂, der den restlichen Lebensweg seines Produktes bilanziert, stellt jedoch fest, dass er mit diesem Ansatz (1 kg CO₂-Äq. pro 126 kg CO₂-Produkt) schlecht fährt: Zusätzlich zu den Aufwendungen der Weiterverarbeitung und Umwandlung des CO₂ in ein Wertprodukt muss er die volle Last des Lebensendes auf sein Produkt anrechnen lassen, und das wird in etwa der Menge CO₂ entsprechen (126 kg CO₂ aus der Verbrennung), die am Anfang aus dem Kraftwerk abgetrennt wurde und das ohne zusätzliche Gutschrift in Form von negativen Emissionen, da das CO₂ ja nicht aus der Atmosphäre, sondern aus einem technischen Prozess stammt.

⁸ Da die Rechnung auf 1 GJ Strom normiert ist, wird bei reduziertem Wirkungsgrad entsprechend mehr Erdgas benötigt; damit erhöht sich die Gesamt-CO₂-Menge (aus dem Erdgas) auf 140 kg.

eine Kernregel verletzt werden: der Ausschluss von Doppelzählung, in diesem Fall doppelte Emissionsminderung. Wird eine Allokation zwischen Vorprozess und Nutzung vorgenommen (z.B. 50 % zu 50 %), muss diese gleichfalls begründet werden.

Option 2a: Das CO₂ entstammt einer fossilen Brennstoffquelle

In diesem Fall ist es besonders wichtig, dass bei einer „emissionsfreien“ Endnutzung des CO₂-Produkts die fossilen CO₂-Emissionen im weiteren Gesamtsystem (in diesem Fall das fossile Kraftwerk) bilanziell erhalten bleiben.

Im Übrigen gilt diese Option auch im Falle von Zementwerken für das mineralische CO₂ aus der Kalzinierung des Kalksteins und für Müllverbrennung für den fossilen Anteil aus dem verbrannten Abfall.

Option 2b: Das CO₂ entstammt einer biogenen Brennstoffquelle

In diesem Fall ist zum einen grundsätzlich wie bei Option 1 vorzugehen, d.h., das genutzte CO₂ ist separat als biogen auszuweisen. Wird es am Ende der Nutzung wieder freigesetzt, gleicht sich die Nettobilanz aus. Wird es am Ende dauerhaft fixiert, ist hier eine Senke für die Nutzung anzurechnen (siehe hierzu Abschnitt 4.4.3.2).

Im Übrigen gilt diese Option auch für den biogenen Anteil des Abfalls in einer Müllverbrennungsanlage.

Option 3: Das CO₂ wird aus einem industriellen Schwachgas gewonnen

In Frage kommen Hochöfen, diverse Raffinerieprozesse wie auch verschiedene chemische Prozesse (z.B. die Dampfreformierung für die Ammoniaksynthese). Auch gegenüber diesen Prozessen muss eine Lastenaufteilung bzw. Abgrenzung gegenüber dem Verbrennungsprozess getroffen werden und auch hier wäre die Regel nach JRC (2016) der „starrten Rohstoffquelle“ anzuwenden. Danach wären auch keine Vorlasten aus diesen Prozessen der Nutzung anzurechnen. Jedoch liegt hier ein wesentlicher Unterschied zur Option 2 vor, da das Schwachgas (z.B. Hochofengas) einen Energiewert besitzt und somit eher als Nebenprodukt denn als Abfall zu bewerten ist.

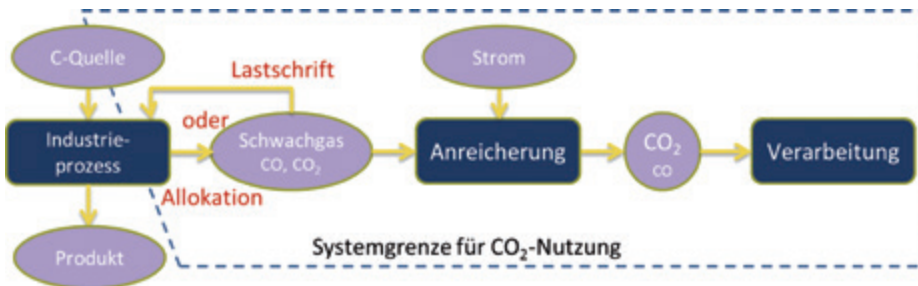
Zwei Vorgehensweisen bieten sich an, um dies zu berücksichtigen:

- a) Allokation: Der Industrieprozess inklusive seiner vorgelagerten Ketten wird in seiner Last auf das Hauptprodukt (z.B. Stahl oder Ammoniak) und das Schwachgas alloziert; dies kann unter Umständen eine Herausforderung darstellen, da der Prozess ggf. komplex ist, vor allem aber eine Allokationsregel tendenziell schwer zu definieren ist:
 - Masse ist nicht adäquat,
 - Energieinhalt bei Stahl nicht anwendbar,

- Marktpreis stellt eine Option dar, sofern für Schwachgas verfügbar und transparent
- b) Erteilung einer Lastschrift: Zumindest für den Anteil an Schwachgas, der vom Industrieprozess selbst für die Energieversorgung genutzt werden könnte, wird eine Lastschrift für den entgangenen Nutzen dem CO₂-Nutzungsprozess angerechnet. Dieser Ansatz wird auch von JRC (2016) vorgeschlagen. Er setzt eine nachvollziehbare Energiebedarfsanalyse für den industriellen Vorprozess voraus. Im zweiten Schritt muss die Lastschrift genau spezifiziert werden: z.B. Strom aus allgemeinem Netzmix für Strom, der aus dem Schwachgas erzeugt werden könnte.

Eine Allokation wäre hier nach Auffassung der Autoren zwar der konsistentere Ansatz, doch dürfte der von JRC empfohlene Lastschriftansatz die Bilanz weit weniger komplex gestalten.

Abb. 116:
Option 3: CO₂ aus
einem industriellen
Schwachgas



Aufbereitungsschritte für das Schwachgas (Reinigung, Anreicherung), sofern für den Verarbeitungsprozess erforderlich, liegen in der Systemgrenze der CO₂-Nutzung.

Option 4: Das CO₂ wird aus der Erzeugung von Biogas oder Bioethanol gewonnen

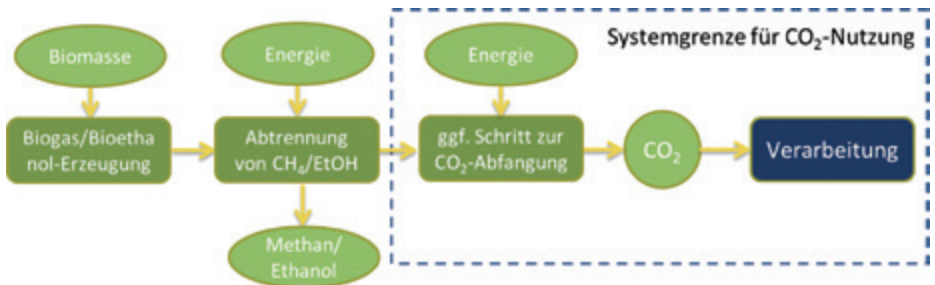
In den biologischen (ggf. auch biotechnischen) Verfahren der Biogas- oder Bioethanolproduktion fällt CO₂ in nicht unerheblichem Anteil bei der Fermentation an. Im Standardfall wird dieses CO₂ frei emittiert. Auch hier sind somit keine Vorlasten aus diesen Prozessen der Nutzung anzurechnen. Lediglich der Aufwand zum separaten Abscheiden des CO₂ wäre hier zu berücksichtigen.

Da es sich um biogenes CO₂ handelt, ist hier wie bei Option 2b vorzugehen, d.h., das genutzte CO₂ ist separat als biogen auszuweisen. Eine Gutschrift für die Produkte Methan bzw. Ethanol⁹ darf nicht vergeben werden, da analog

⁹ Zum Beispiel im Rahmen der THG-Berechnung nach RED Anhang V, Teil C, Nr. 15, für den Term *eccr*, carbon capture and replacement).

zu Option 2 und 3 der Nutzungsbonus auf das Produkt aus CO₂ übergeht und ansonsten eine doppelte Anrechnung der Emissionsvermeidung auftritt. Im Übrigen ist hier auch die unter Abschnitt 4.3.1.1 beschriebene Vorgabe der EU-Kommission (2010) zu CCR zu beachten, die als Voraussetzung für die Zulässigkeit des Bonus den Nachweis verlangt, dass mit der Nutzung des abgeschiedenen CO₂ die Herstellung von CO₂ aus fossilen Ressourcen ersetzt wird. Im hier vorliegenden Fall würde die Nutzung des CO₂ zur Herstellung eines PtX-Kraftstoffs durch die THG-Emissionseinsparung gegenüber dem eingesparten fossilen Kraftstoff gegenbilanziert. Im Falle eines Chemieprodukts ergäbe sich das Gleiche beim Vergleich mit dem substituierten Produkt.

Abb. 117:
Option 4: CO₂ aus der Erzeugung von Biogas oder Bioethanol



Option 5: Das CO₂ wird gezielt industriell erzeugt

In diesem Fall ist der Vorprozess inklusive des eingesetzten Rohstoffs (C-Quelle) Bestandteil des Systems der CO₂-Nutzung. Abgrenzungen zu anderen Systemen sind hier nicht zu bewerkstelligen.

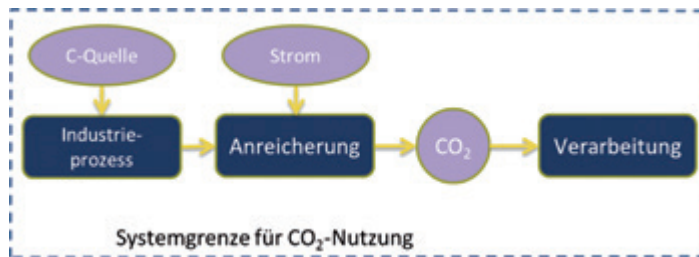


Abb. 118:
Option 5: CO₂ gezielt aus industrieller Erzeugung

Weitere Optionen oder Variationen

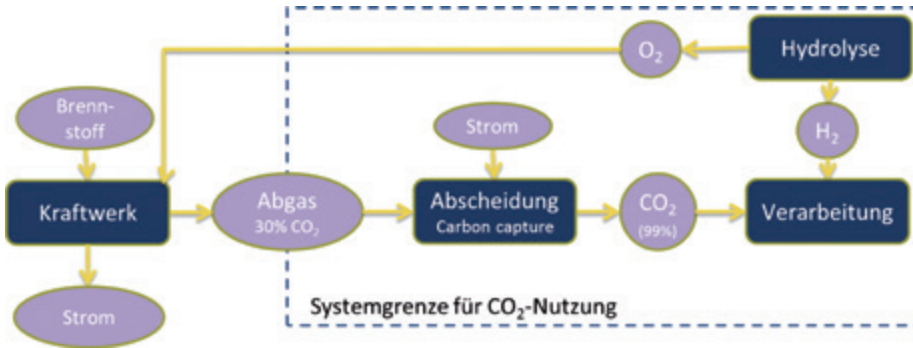
Die geschilderten fünf Optionen sollten die Grundtypologien zur Herkunft des CO₂ weitgehend abdecken. Die weiteren technischen Möglichkeiten zur Ausgestaltung dieser Grundtypen sind jedoch äußerst vielfältig, sodass hier bei weitem nicht alle denkbaren Variationen abgebildet werden können.

Gekoppelte Systeme

So bestehen z.B. verschiedene Optionen, die Systeme von Vorprozess und CO₂-Nutzung enger zu koppeln. Beispielhaft sei hier folgende Variante von Option 2a genannt: Bei der Erzeugung des im Syntheseprozess (Verarbeitung) benötigten Wasserstoffs fällt Sauerstoff an. Dieser kann im CO₂-erzeu-

genden Vorprozess (Kraftwerk, Zementwerk) eingesetzt werden (z.B. über den Oxyfuel-Prozess), um das Abgasvolumen so gering wie möglich zu halten und den Aufwand für die CO₂-Abscheidung zu verringern. Dieses Beispiel wird unter 4.4.2.2 nochmals aufgegriffen.

Abb. 119:
Option 2 mit
gekoppeltem System



4.4.2 Verarbeitung

Der technische Komplex – sprich die Prozesskette zur Synthese von chemischen Erzeugnissen aus CO₂ – weist ebenfalls eine Anzahl an Fragen auf, die sich entscheidend auf die Bilanzierung auswirken. Stark schematisiert lassen sich diese Punkte wie folgt darstellen.

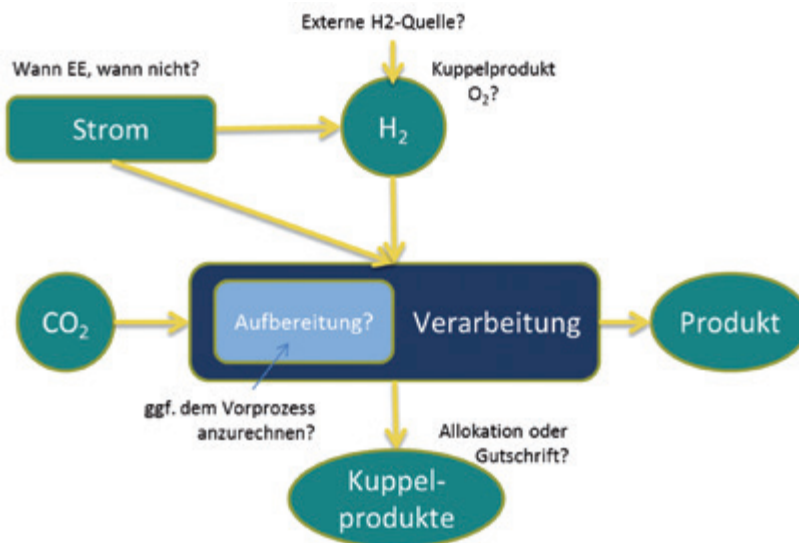


Abb. 120:
Stark vereinfachtes Schema
der Verarbeitung von CO₂
zu chemischen Erzeugnissen

Die Fragen bündeln sich dabei in folgende Hauptkomplexe:

- Abgrenzung zu Vorprozessen (Schnittstelle zu 4.4.1)
- das Vorgehen bei Multi-Output-Systemen
- Unter welchen Voraussetzungen kann EE-Strom angerechnet werden?

4.4.2.1 Abgrenzung zu Vorprozessen

Der Umgang mit den verschiedenen Optionen zu Vorprozessen ist in Abschnitt 4.4.1 behandelt worden. An dieser Stelle sei nochmals betont, dass die Abgrenzung konsistent erfolgen muss. Aufbereitungsschritte, die für die Verarbeitung des CO₂ erforderlich sind, sind stets dem System CO₂-Nutzung zuzurechnen.

Bei gekoppelten Systemen ist das konkrete Vorgehen zur Abgrenzung mit besonderer Sorgfalt zu begründen. Hierbei steht immer die entscheidende Frage im Vordergrund: Wem sind Aufwand und Nutzen exakt zuzurechnen? Es ist im Grunde eine politisch motivierte Konvention, dem Produkt aus CO₂ (z.B. PtX als Kraftstoff) „CO₂-Neutralität“ bei der Nutzung zuzuschreiben.

4.4.2.2 Vorgehen bei Multi-Output-Systemen

In der Praxis von Produktionsprozessen ist es eher die Regel statt Ausnahme, dass Koppelprodukte anfallen. Die Frage, wie diese für Ökobilanzen u.Ä. zu berücksichtigen sind, wie in Abschnitt 4.3 mehrfach gezeigt, ist seit langem eine Kernfrage, die bislang von der wissenschaftlichen Szene nicht mit einer eindeutigen Antwort geklärt ist. Die ISO-Normen zu Ökobilanz und Carbon Footprint für Produkte drücken zwar eine Priorisierung der Systemraumerweiterung gegenüber der (zu vermeidenden) Allokation aus, doch lehrt die Praxis, dass die Erweiterung komplex und die Allokation oft nicht zu vermeiden ist.

Co-Produkt oder
Abfall/Reststoff

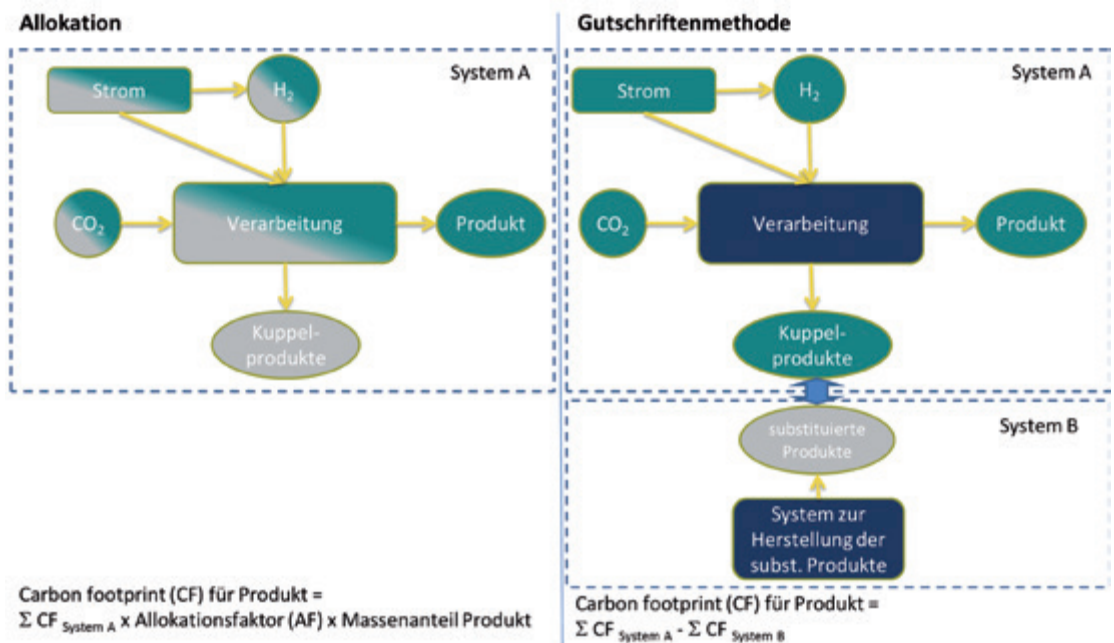
Unabhängig von der Rechenmethodik steht dabei als erste Frage im Raum: Wann ist ein Koppelprodukt ein solches und wie ist das abzugrenzen von Abfällen oder sogenannten Reststoffen? Auch für diese Frage liegt wie beim Komplex Allokation/Substitution keine einfache konsensuale Lösung vor. Sie wurde in diesem Beitrag bereits mit Blick auf den Abfallcharakter des CO₂ diskutiert. Der vom ILCD ins Spiel gebrachte positive Marktwert (JRC 2010) wird hier von der Zielorientierung am stringentesten gewertet, weil letztlich allein die ökonomische Wertigkeit den Unterschied zwischen den Kategorien definiert.

Trotz aller nachvollziehbaren Vorbehalte gegenüber ökonomischen Größen in technisch-wissenschaftlichen Berechnungen wird der positive Marktwert hier als Indikator zur Abgrenzung der beiden grundlegenden Kategorien empfohlen.

Die Autoren maßen sich nicht an, den jahrzehntelangen Disput um Allokation oder Systemraumerweiterung hier aufzulösen. Die Menge an Abhandlungen hierüber ist Legion. Die Darstellung hier ist eine sehr vereinfachte Skizzierung und setzt bereits voraus, dass Systemraumerweiterung in der Praxis vielfach mit der Gutschriftenmethode gleichgesetzt wird. Eine „echte“ Systemraumerweiterung würde bedeuten, dass das Bilanzergebnis nicht mehr für das eine im Fokus stehende Zielprodukt anwendbar ist, sondern eben für eine erweiterte Funktionalität. Der Ansatz der Substitution unterstellt, dass das Zielprodukt der Treiber des ganzen Prozesses ist. Das heißt, alle Last bleibt beim Zielprodukt, dafür rechnet man den Effekt der Substitution durch Subtraktion der ersetzten Produktionsprozesse ebenfalls ganz dem Zielprodukt an.

Allokation oder Gutschrift

Abb. 121:
Vereinfachte Schemata zum Vergleich der Vorgehensweise bei Allokation (links) und Substitution (rechts)



Bei der Entscheidung der Wahl sind folgende Punkte zu beachten:

- Die Wahl des Ansatzes muss über die gesamte Bilanz konsistent sein. Ein punktuelles Auswählen der Allokation für das eine Kuppelprodukt und Gutschrift für ein anderes an einer anderen Stelle im System ist nicht akzeptabel.¹⁰

¹⁰ Dabei muss man einräumen, dass in üblicherweise verwendeten Standarddatensätzen (z.B. Ecoinvent, Gabi, Probas etc.) für Vorprodukte (z.B. Chemikalien oder Netzstrom) bereits Allokationen oder Gutschriften enthalten sind. Eine völlige Konsistenz in einer Ökobilanz ist hier Illusion.

- Je nach Anwendungsziel der Bilanz können von außen Vorgaben bestehen. So schreibt die RED (Anhang V) in ihren bisherigen auf Biokraftstoffe zugeschnittenen Rechenregeln die Allokation als Methode der Wahl vor. Bilanzen, die in irgendeinem Zusammenhang mit der RED oder FQD stehen (z.B. THG-Minderung durch PtX), kommen nicht umhin, die Allokationsmethode durchgängig anzuwenden.
- Die Wahl der Allokationsmethode ist jedenfalls zu begründen und muss im Zusammenhang mit der Funktionalität der Koppelprodukte (z.B. Heizwert) stehen.
- Die Substitutionsmethode verlangt eine präzise Begründung dafür, welche Prozesse genau substituiert werden. Was wird „konsequenziell“ ersetzt? Die Antwort darauf verlangt zumindest umfassende Marktanalysen darüber, was geschehen würde, wenn man das Koppelprodukt auf den Markt bringt. Beispiel Überschussstrom: Welche Kraftwerke würden durch seine Einspeisung außer Betrieb gehen?
- Es ist zu beachten, dass der Einfluss von Gutschriften auf die Bilanz weit- aus signifikanter sein kann als bei der Allokation (Fehrenbach et al. 2016). Das Potenzial an Schwankungsbreiten in den Ergebnissen ist erheblich größer als bei der Allokation, welche immer im Rahmen der eigentli- chen Systemgrenze bleibt. Dies kann unter Umständen dazu führen, dass durch Gutschriften auch negative Gesamtbilanzwerte entstehen.
- Die Gutschriftenmethode kann zum schwer auflösbaren Konflikt führen, wenn Koppelprodukte gleichfalls und in gleichwertiger Weise als Pro- dukte der CO₂-Nutzung bilanziert werden sollen. Es schließt sich im Grunde aus, dass das eine Co-Produkt in die Bilanz des jeweiligen ander- en als Gutschrift eingerechnet wird, da die Gesamtbilanz dann jegliche Konsistenz verliert.

Bilanzierung bei
gekoppelten Systemen

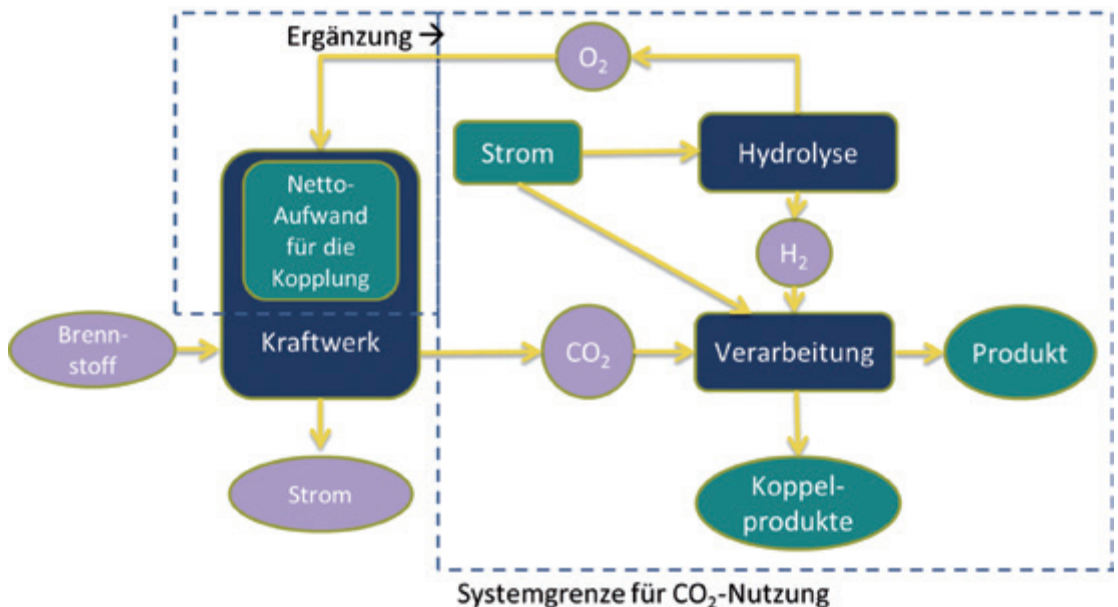
Es liegt in der Natur gekoppelter Systeme, dass sie die Komplexität weiter erhöhen. Aus diesem Grund ist es für die Bilanzierungspraxis von essentieller Bedeutung, dass präzise dargestellt ist,

- wie genau die Systeme gekoppelt sind,
- wie sich die Alternative zu dieser Kopplung darstellt bzw. worin der spe- zielle Nutzen der Kopplung besteht und
- wo Abgrenzungen zu ziehen sind und welche Konsequenzen das für die Bilanz hat.

Diese Vorgehensweise soll anhand des bereits am Ende von Abschnitt 4.4.1 genannten Beispiels der Sauerstoffnutzung für den CO_2 -liefernden Verbrennungsprozess veranschaulicht werden. Die Kopplung ist die Erfassung und Nutzung des O_2 aus der Hydrolyse zur H_2 -Erzeugung im CO_2 -liefernden Vorprozess. Voraussetzung für die Kopplung ist die technische Auslegung des Verbrennungsprozesses (z.B. das sogenannte Oxyfuel-Verfahren), um ein geringeres Abgasvolumen zu erzeugen, was wiederum den Energieaufwand für die Abscheidung von CO_2 erheblich verringert. Beide Teilsysteme sind somit aktiv an der Kopplung beteiligt und müssen von sich aus einen zusätzlichen technischen Aufwand betreiben.

Der Nutzen der Kopplung liegt ganz auf der Seite des Systems der CO_2 -Nutzung. Es erhält den Rohstoff CO_2 mit reduziertem Aufwand. Der Verbrennungsprozess hat den Mehraufwand, der unter Umständen auch die Effizienz des eigenen Prozesses an anderer Stelle verbessern kann, z.B. geringerer Aufwand des Abgashandlings wegen geringeren Volumens. Daher muss der kopplungsbedingte eventuelle (Netto-)Mehraufwand für das CO_2 -liefernde System dem System der CO_2 -Nutzung zugerechnet werden. Dies erfordert eine Bilanz des an die Kopplung angepassten Vorprozesses. Darin muss der zusätzliche Aufwand abzüglich der dem Prozess selbst zu Gute kommenden Effekte ausgerechnet werden. Diese Nettobilanz ist dem System der CO_2 -Nutzung hinzuzurechnen.

Abb. 122:
Beispiel für die Vorgehensweise
bei der Bilanz gekoppelter
Systeme



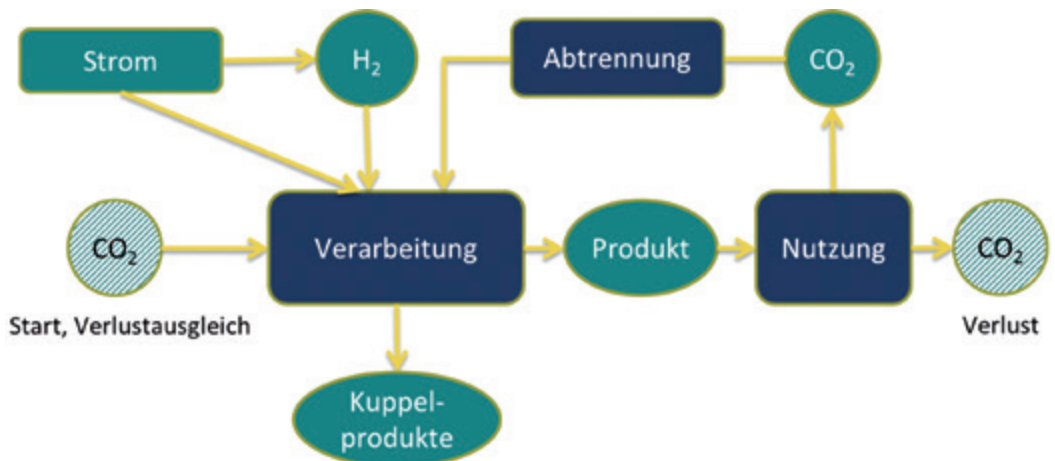
4.4.2.3 Vorgehen bei Kreislaufführung im System

Technisch sind verschiedene Konzepte von Kreislaufführungen in einem System der CO₂-Nutzung möglich, wobei an dieser Stelle die Kreislaufführung des Kohlenstoffs im Vordergrund stehen soll. Ein naheliegendes Konzept könnte die Rückführung des CO₂ nach der Nutzung zurück als Input für den Rohstoff sein. Eine externe Kohlenstoff bzw. CO₂-Quelle würde hierbei genauso entfallen wie die finale Emission bzw. die Notwendigkeit einer Sequestrierung am Ende. Ein solches Konzept könnte einen weiten Kreis über die Produktnutzung oder auch einen engeren Kreis innerhalb des Produktionsprozesses schließen. Im zweiten Fall wäre zu definieren, worin der funktionale Nutzen dieses Pfades besteht, da das Kohlenstoffprodukt den Produktionskreis nicht verlässt.

In jedem Falle ist entscheidend, dass die Grenzen des Systemraums konsistent bewahrt werden. Da Kreisläufe nie verlustfrei operieren, ist hier besondere Aufmerksamkeit auf die korrekte Anrechnung von Inputs zu Beginn des Zyklus und die Verluste, die ausgeglichen werden müssen, zu richten.

Die temporäre Speicherfunktion durch das Binden von CO₂ im Kreislauf ist als irrelevant zu werten, wenn es sich bei dem Verfahren um einen engeren Produktionszyklus handelt, in welchem CO₂ bzw. der Kohlenstoff (in der Grafik das „Produkt“) nur als Trägermedium wirksam ist. Bei einem weiteren Kreis stellt sich die Frage nach der Lebenszeit der Produkte (siehe hierzu auch Abschnitt 4.4.4.3.2), die jedoch – eine wirkliche Kreislaufführung ist in diesem Fall schwierig zu gewährleisten – von kurzer Dauer sein kann.

Abb. 123:
Beispiel für eine mögliche
Kreislaufführung von CO₂



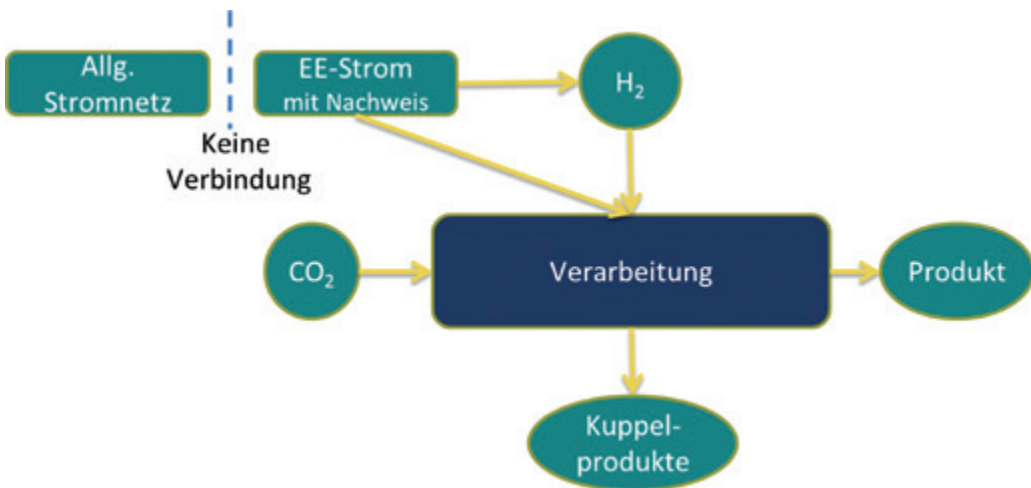
4.4.2.4 Wann ist EE-Strom zur Anrechnung in der Bilanz zulässig?

Diese Frage ist für das Gesamtkonzept der Nutzung von CO₂ von grundlegender Wichtigkeit. Die Annahme der Verfügbarkeit von EE-Strom im Über-

schuss bildet die Ausgangsbedingung zur Rechtfertigung der überaus verlustreichen Energiespeicherung in aus CO₂ synthetisierten Stoffen. Würde man aus dem allgemeinen Netzmix bezogenen oder mit fossilen Brennstoffen erzeugten Strom einsetzen, wären die THG-Emissionen sehr hoch. Im Extremfall (z.B. mit Kohle als Energiebasis) kann die THG-Intensität beim Vielfachen eines fossilen Standardkraftstoffs liegen (siehe Beispiel aus RL (EU) 2015/652 in Abschnitt 4.4.3.1.1).

In der Praxis ist die Sachlage jedoch komplex. Zumindest nach dem aktuellen Ausbaustand unterliegt das Angebot an erneuerbarem Strom in Deutschland sowohl technischen, wirtschaftlichen als auch gesellschaftlichen Grenzen. Soll zukünftig PtX in größerem Umfang erzeugt und genutzt werden, müssen die dafür benötigten EE-Strommengen im Rahmen einer Gesamtstrategie alloziert werden (Zech et al. 2016). Die Überschussmengen liegen derzeit schließlich nicht vor. Für die Bilanz ist es zum heutigen Zeitpunkt daher ein erster Schritt, wenn die CO₂-Nutzung nachweislich mit nach EEG zertifiziertem EE-Strom betrieben wird. Dies schreibt auch der deutsche Verordnungsentwurf zu PtX (BMUB 2016a) vor, wonach der Strom nachweislich ausschließlich „aus erneuerbaren Energien nicht biogenen Ursprungs“ stammen darf, sollte der (sehr niedrige) Standardwert in Anspruch genommen werden.

Abb. 124:
Voraussetzung für
Anrechenbarkeit von
EE-Strom



Mit dieser Ausgangsposition werden zwei weitere Bedingungen deutlich:

- Zertifikate für erneuerbaren Strom oder aus dem Emissionshandel können nicht angewendet werden. Das wird u.a. auch durch die Regeln des GHG-Protokolls und weitere Standards fachlich breit gestützt.

- Langfristig muss für die Anrechenbarkeit von EE-Strom neben Zusätzlichkeit auch der Sachverhalt des überschüssigen EE-Stroms in die Nachweisführung eingebunden werden. Allein der physikalische Nachweis der Nutzung von EE-Strom kann bei breiter Umsetzung von CO₂-Nutzungskonzepten nicht mehr tragen, wenn der gleiche Strom von der allgemeinen Versorgung gebraucht werden könnte.

4.4.2.5 Umgang mit anderen Inputs

Wasserstoff kann auch aus anderen Quellen als der Hydrolyse von Wasser beruhen. Verschiedenste Prozessgase aus der chemischen Industrie weisen nutzbare Wasserstoffkonzentrationen auf. Werden solche Gase für die Synthese von CO₂-basierten Stoffen eingesetzt, sind die üblichen Regeln guter Praxis der Bilanzierung genauso zu berücksichtigen wie z.B. bei CO₂-Herkunft (siehe auch Abschnitt 4.4.1, z.B. Option 3, industrielles Schwachgas).

4.4.2.6 Erstellung einer konsistenten Kohlenstoffbilanz

Angeht die Komplexität der Verfahren zur CO₂-Nutzung wird dringend empfohlen, bei der Berechnung eines Carbon Footprints eine vollständige Kohlenstoffbilanz durchzuführen. Dadurch können Inkonsistenzen zwischen Input und Output identifiziert und entsprechend korrigiert werden. Dabei ist das Augenmerk insbesondere auf Verluste in der Prozesskette zu legen, die nicht nur als CO₂-Emissionen (falls fossil) relevante Beiträge zur Bilanz leisten können, sondern auch auf der Inputseite im Fall von angerechneten Entzügen (biogen bzw. Umgebungsluft) den Bonuswert schmälern.

4.4.3 Einsatz

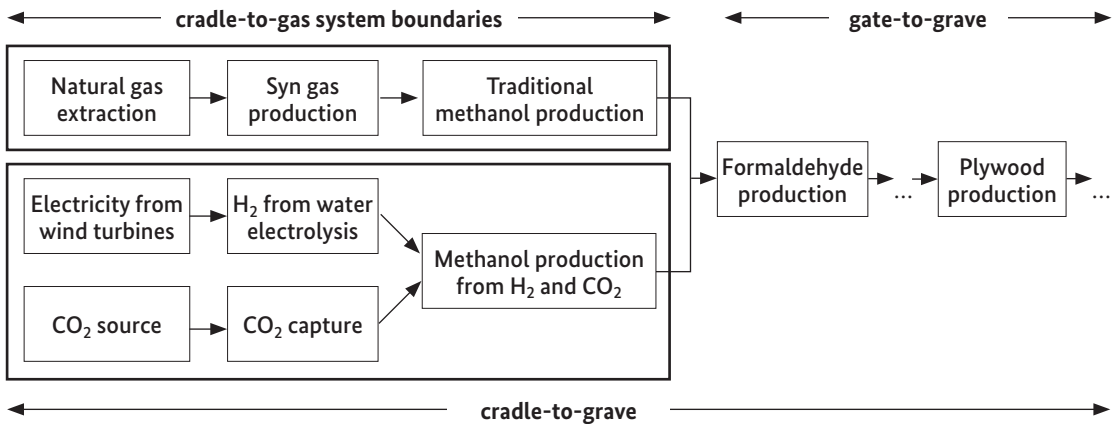
Die Verwendung des durch CO₂-Nutzung erzeugten Produkts stellt den dritten großen Komplex im Rahmen der Bilanzierung eines Carbon Footprints dar. Nutzungsphase und End-of-Life sind darin zusammengefasst, was im Falle einer Nutzung z.B. als Kraftstoff auch ein und dasselbe ist.

Da die Nutzungsphase zunächst eine Frage der Bewertung des speziellen Erzeugnisses ist (z.B. die in ein Fahrzeug eingebaute Konsole aus einem speziellen Kunststoff) und so komplex bewertet werden kann, wie es die Nutzung selbst ist, wird sie beim Vergleich von alternativen Produkten häufig außer Acht gelassen, es sei denn, der Lebenszyklus des als Beispiel genannten Fahrzeugs steht im Untersuchungsziel und die Einsparung (z.B. durch geringeres Gewicht) spielt eine Rolle bei der Berechnung des Kraftstoffverbrauchs).

Ähnlich wird auch beim End-of-Life davon ausgegangen, dass die Optionen hier (Aufbereitung, Recycling, Verbrennung) unabhängig von der Frage, ob es sich um einen konventionellen oder einen CO₂-basierten Kunststoff handelt, zum gleichen Ergebnis führen.

Daher ist es übliche Praxis bei der Bilanzierung die Systemgrenze am Punkt, an welchem ein funktional gleiches Referenzprodukt für den relationalen Vergleich bereitgestellt ist, zu schließen. Von der Assen (2013a) hat dies in Abbildung 125 anschaulich dargestellt: Die „gate-to-grave“-Phase ist für das Methanol aus „traditioneller“ Herstellung wie aus CO_2 identisch. Die Systemgrenze kann folglich auf „cradle-to-gate“ begrenzt werden.

Abb. 125:
Beschränkung der Systemgrenze auf cradle-to-gate, wenn Nutzungsphase und End-of-Life zwischen den zu vergleichenden Systemen identisch sind (aus von der Assen et al. (2013a))



Bei einer reinen „cradle-to-gate“-Analyse darf jedoch nicht vergessen werden, dass am Ende des Lebenszyklus eine Freisetzung des gebundenen Kohlenstoffs als CO_2 -Emission tatsächlich stattfindet – es sei denn, es erfolgt eine Sequestrierung (z.B. in einer Deponie). Daher sind hier folgende zwei Aspekte nicht außer Acht zu lassen:

- Beim Verbleib schließt sich wieder der Kreis zu der anfangs bei der Bilanzierung der Rohstoffherkunft (in diesem Falle des CO_2) getroffenen Unterscheidung zwischen biogenem CO_2 und fossilem bzw. mineralischem CO_2 .
- Der Faktor der temporären Speicherung von CO_2 in Produkten. Allein mit der Nutzung des CO_2 wird dieses Treibhausgas für einen bestimmten Zeitraum aus der Atmosphäre und damit seiner Wirksamkeit ferngehalten. Bislang ist die Frage, wie dies methodisch in THG-Bilanzen zu berücksichtigen ist, in den Fachkreisen sehr umstritten.

Wie nach Auffassung der Autoren mit den beiden sich im Übrigen überlagernden Aspekten umzugehen ist, wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

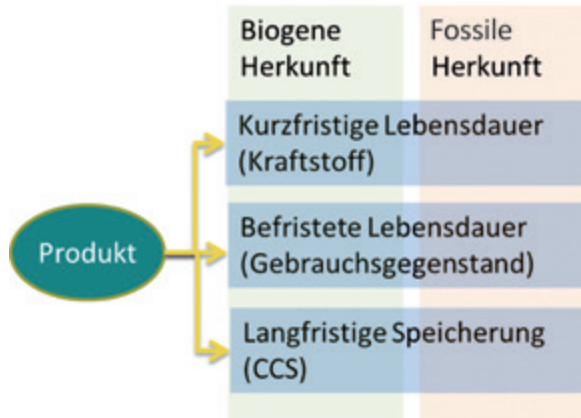


Abb. 126:
Optionen zum Einsatz und Verbleib des Produkts aus der CO₂-Nutzung

Biogene Herkunft

4.3.1 Unterscheidung zwischen biogenem und fossilem/mineralischem CO₂

In Abschnitt 4.4.4.1 wurden anhand der Optionen 1, 2b und 4 zwei Fälle von biogener Herkunft des CO₂ dargestellt. Für die Bilanz wurde dabei ein Entzug des CO₂ aus der Atmosphäre durch das Biomassewachstum, sprich ein negativer Emissionswert, angerechnet.

Hier ist die Bilanz am Ende des Lebenswegs durch die Nutzung (Kraftstoff) oder Entsorgung (stoffliches Produkt) wieder netto auszugleichen.

Im Falle einer Sequestrierung am Lebenswegende (CCS bei Verbrennung oder dauerhafte Deponierung des Produkts) findet der Ausgleich nicht statt, der negative Bilanzbeitrag bleibt dann bestehen. Damit ist grundsätzlich auch ein insgesamt negativer Nettobilanzwert möglich.

Fossile oder mineralische Herkunft

Die anderen Optionen in Abschnitt 4.4.4.1 beschreiben fossile oder im Falle von z.B. Zementwerken auch eine mineralische Herkunft des CO₂. Hierbei war außerdem zu unterscheiden, ob das CO₂ als Abfall lastenfrei der Nutzung überlassen wird (Option 2a und 3) oder gezielt hergestellt worden ist (Option 5). Im ersten Fall ist die Nettobilanz von Entzug und Emission von vorneherein nivelliert, die Last der CO₂-Emission wird dem Vorprozess angelastet – es sei denn, eine adäquate Allokation zwischen Vorprozess und Nutzung wird angewandt.

Im zweiten Fall trägt das Produkt aus der CO₂-Nutzung den fossilen Charakter bis zum Lebenszyklusende, d.h., daraus wird ein Carbon Footprint resultieren, der voraussichtlich weit größer ausfällt als der des eingangs eingesetzten fossilen Rohstoffs.

4.4.3.2 Temporäre Speicherung von CO₂

Durch die CO₂-Nutzung kommt es zwangsläufig zu einer temporären Speicherung von CO₂, welches andernfalls in der Atmosphäre zum Klimawandel

beitragen würde. Beim direkten Abscheiden aus der Umgebungsluft umfasst die temporäre Speicherung die Zeitspanne von der Abscheidung bis zum Ende der Lebensdauer des daraus produzierten Produktes (Ausnahmen: Kreislaufführung). Bei der Nutzung von CO₂ aus Abgasströmen wird kein CO₂ aus der Atmosphäre entnommen, sondern CO₂, welches anderenfalls in die Atmosphäre emittiert worden wäre, wird in ein Produkt eingebunden. Dadurch kommt es zu einer verzögerten Freisetzung am Lebenszyklusende dieses Produktes.

In der derzeit üblichen Praxis der Öko- bzw. Treibhausgasbilanzierung findet der Zeitpunkt von Emissionen und Entnahmen jedoch keinerlei Beachtung. Als Standard zur Wirkungscharakterisierung wird momentan das GWP verwendet, das die Auswirkungen der Treibhausgasemissionen für einen fixen Zeitraum berücksichtigt. Üblicherweise beträgt dieser Zeitraum 100 Jahre. Dabei ist die Wahl der Länge des Zeitraums eine nicht allein wissenschaftlich begründbare Entscheidung, sondern vielmehr politischer Natur (Brandão 2012). Der dem GWP 100 zugrunde liegende Zeithorizont kann dazu führen, dass es bei der Betrachtung von Emissionen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt werden, zu Konsistenzproblemen kommt. Bei Nutzung des GWP 100 werden die Auswirkungen von Treibhausgasemissionen, die beispielsweise 2017 bei der Herstellung eines Produktes verursacht werden, bis 2117 berücksichtigt. Die Auswirkungen der Treibhausgasemissionen aus der Entsorgung des Produktes nach einer 10-jährigen Lebensdauer werden hingegen bis 2127 mitbilanziert. In diesem Fall würde eine Öko- bzw. Treibhausgasbilanz die Auswirkungen der Emissionen nicht nur für den politisch festgelegten 100-jährigen Zeithorizont erfassen, sondern zumindest teilweise für 110 Jahre.

Im Kontext der CO₂-Nutzung bedeutet dies vor allem, dass die Entnahme von CO₂ und die spätere Wiederfreisetzung sich aufgrund zeitunabhängiger Charakterisierungsfaktoren gegenseitig ausgleichen. Die temporäre Speicherung ist nicht ergebniswirksam. Eine verzögerte Freisetzung wirkt sich nicht positiv aus, weil immer der gleiche 100-jährige Zeithorizont betrachtet wird. Verschiedene Wissenschaftler haben daher bereits Methoden zur Berücksichtigung des Zeitpunktes der Emittierung von CO₂ entwickelt. Eine konsensfähige Methodik konnte sich jedoch bisher nicht etablieren. Auch weil es, wie Brandão et al. anhand mehrerer Publikationen aufführt, umstritten ist, ob die temporäre Speicherung von CO₂ überhaupt positive Auswirkungen hat (Brandão et al. 2012).

Die Berücksichtigung des Emissionszeitpunktes ist auch keine auf CO₂-Nutzung beschränkte Problematik, sondern ist auch in weiteren Kontexten von Relevanz. Grundsätzlich stellt sich die Problematik bei allen biobasierten Produkten, aber auch beispielsweise bei der Bilanzierung von Aufforstungs-

Berücksichtigung des Emissionszeitpunktes

projekten, da hierbei die gesamte CO₂-Sequestrierung nicht in einem Jahr, sondern über einen längeren Zeitraum erfolgt.

Die Berücksichtigung des Emissionszeitpunktes als Grundlage für die ergebniswirksame Bewertung der temporären CO₂-Einbindung bedingt, dass für alle CO₂-Emissionen aus allen vor- und nachgelagerten Prozessen der Emissionszeitpunkt bekannt sein muss, um eine konsistente Bilanzierung sicherzustellen. Dies ist jedoch oft nicht gegeben.

Im Kontext der CO₂-Nutzung wird die Dauer der Speicherung vor allem durch die Produktlebenszeit bestimmt. Diese fällt bei den meisten in diesem Zusammenhang diskutierten Produktgruppen eher gering aus.

Zu den Produkten mit kurzfristiger Lebensdauer gehören Kraftstoffe, aber auch Kohlensäure für die Getränkeindustrie. Die befristete Lebensdauer von Gebrauchsgegenständen, wie beispielsweise Kunststoffprodukten, umfasst in den meisten Fällen auch weniger als 10 Jahre.

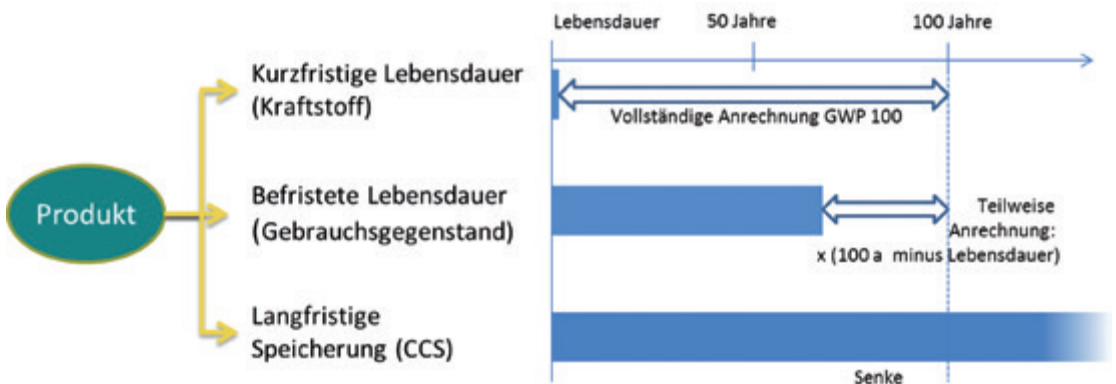
Unterschied zu CCS

Die temporäre Speicherung durch die Nutzung von CO₂ unterscheidet sich von der CO₂-Abscheidung und anschließender Speicherung (CCS) durch den signifikant kürzeren Zeitraum. Auch bei Letzterem (CCS) kann keine verlustfreie Speicherung auf Ewigkeit garantiert werden, jedoch rechnet man hier in Tausenderdimensionen, während es bei der temporären Speicherung durch die stoffliche Nutzung von CO₂ vorwiegend um einige Jahre und in manchen Fällen um einige Jahrzehnte geht.

Handlungsempfehlung

Aufgrund der sowieso grundsätzlich umstrittenen Bewertung der temporären CO₂-Speicherung, der derzeit fehlenden konsensfähigen Methodik, des üblicherweise kurzen Speicherzeitraums, des meist fehlenden zeitlichen Profils der Treibhausgasemissionen sowie der Tatsache, dass mehrere Standards (siehe Abschnitt 4.4.3, vor allem GHG Protocol, ILCD) zwar den Aspekt

Abb. 127:
Möglicher Umgang mit temporärer Speicherung von CO₂



behandeln, aber trotzdem am konventionellen Ansatz festhalten, empfehlen wir für die Treibhausgasbilanzierung von Systemen mit CO₂-Nutzung weiterhin den etablierten Ansatz mittels des zeitunabhängigen GWP 100. Die temporäre Speicherung von CO₂ sollte allerdings ggf. gesondert untersucht werden, wenn es sich um einen vergleichsweise langen Speicherzeitraum handelt (z.B. >50 Jahre).

4.4.3.3 Wann tritt eine Senke auf?

Im vorausgehenden Abschnitt wurde der Fall einer dauerhaften Speicherung (CCS) bereits diskutiert. Was bedeutet das konkret für die Bilanz? Die Einberechnung einer Senke ist stets im Zusammenhang mit der Herkunft zu sehen. Entscheidend ist, dass die C-Bilanz insgesamt konsistent ist, keine reale Emission aus dem Systemraum wegdefiniert wird oder Emissionseinsparungen doppelt gerechnet werden. Mit Blick auf die Optionen aus Abschnitt 4.4.1 bedeutet dies im Falle einer Sequestrierung Folgendes:

Bei den Optionen 1, 2a, 3 und 5 ist die Vorgehensweise vorgezeichnet:

Option 1: CO₂ wird der Umgebungsluft entzogen, was einen negativen Emissionswert zu Beginn der Bilanz einbringt, die am Ende bestehen bleibt und der CO₂-Nutzung angerechnet wird.

CCS bei fossilem CO₂ bedeutet „Null-Netto-Emission“, keine echte Senke

Bei den **Optionen 2a und 3** wird fossiles CO₂ von einem Vorprozess „lastenfrei“ übernommen, die finale fossile CO₂-Emission bleibt in der Bilanz des Vorprozesses. Da Sequestrierung bei fossilem CO₂ insgesamt eine „Netto-Null-Emission“ bedeutet, bleibt der „Nettobonus“ bei der CO₂-Nutzung zum „Ausgleich“ der beim Vorprozess verbleibenden „Nettolast“.

Bei der **Option 5** wird fossiles CO₂ eigens für die Nutzung erzeugt. Ohne Sequestrierung muss das Produkt aus der CO₂-Nutzung wie jedes fossil basierte Produkt die CO₂-Emission am Lebenswegende tragen. Die Sequestrierung bedeutet hier den Ausgleich zurück zur „Netto-Null-Emission“.

Komplexer ist die Sachlage bei den Optionen mit biogenem CO₂ (Option 2b und 4). Dieses wird von einem Vorprozess (z.B. Bioethanolproduktion) übernommen, die Abscheidung des CO₂ ist Teil der Bilanz des Vorprozesses. Die entscheidende Frage ist nun: Gibt der Vorprozess mit der Übergabe des CO₂ zur Nutzung auch den Anspruch auf den anfänglichen „Nettobonus“ auf und an die Nutzung weiter oder erhebt er zu Recht Anspruch auf zumindest Beteiligung an diesem Bonus? Mit Blick auf die Praxis ist davon auszugehen, dass Bioethanolhersteller von einer CCR für das „Abfallprodukt“ CO₂ in ihrer eigenen Bilanz profitieren wollen. Wenn das der Fall ist, kann die folgende CO₂-Nutzung den Bonus für die C-Speicherung nicht ein zweites Mal in Anrechnung bringen. Somit stellt sich hier die Frage, ob eine Aufteilung

Echte Senke nur bei biogenem CO₂

zwischen beiden Systemen nicht ein adäquater Weg wäre, wie es auch in Abbildung 128 in „Lösung 3“ dargestellt ist.

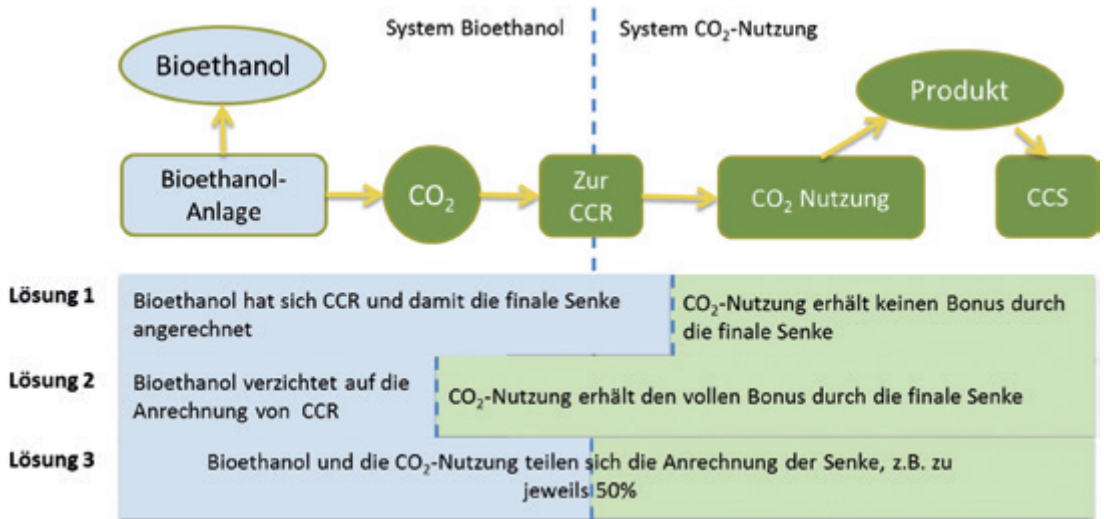


Abb. 128: Möglichkeiten der Zurechnung der Senke bei biogener CO₂-Nutzung mit gekoppelten Vorprozessen

Es geht hier nicht um die Frage, was methodisch richtig oder falsch ist. Grob falsch wäre es, wenn sich beide Systeme die Senke voll anrechnen würden.

4.4.4 Zusammenführung der Grundeinheiten

Die Gesamtbilanz der CO₂-Nutzung ist durch das Zusammenführen der drei Grundeinheiten zu erstellen. Dies soll anhand eines vereinfachten Rechenbeispiels wie im Folgenden beschrieben und mit Abbildung 19 und 20 veranschaulicht werden. Hierbei werden zwei Systeme gegenübergestellt, in denen dieselbe Menge thermischer Energie in Form von Kraftstoff (20 MJ Methanol bzw. Benzin) sowie elektrischer Energie (13,4 MJ) bereitgestellt wird.

Das in Abbildung 130 dargestellte Basisszenario, das in etwa heutigen Gegebenheiten entspricht, umfasst die Herstellung von Benzin aus Rohöl (15 g CO₂-Äquivalente (Äq.)/kg Benzinbereitstellung) und die anschließende Verbrennung im Kraftfahrzeug (90 kg CO₂-Äquivalente/GJ Hu) sowie die gleichzeitige Erzeugung von Strom in einem Gaskraftwerk (el. Wirkungsgrad 50 %, Hu Erdgas = 45 MJ/kg).

Das Vergleichsszenario in Abbildung 19 erzeugt ebenfalls Strom aus Erdgas, das dabei freigesetzte CO₂ wird jedoch abgetrennt (Wirkungsgrad der Abscheidung 100 %, Energiebedarf Abscheidung 2,5 MJ/kg CO₂, Kraftwerkswirkungsgrad 42 %), zusammen mit Wasserstoff zunächst in Synthesegas (CO/H₂-Gemisch) und schließlich in Methanol umgesetzt (dabei prozessbedingte CO₂-Verluste). Methanol wird dann im Kraftfahrzeug verbrannt (1,4 kg

CO₂-Äq./kg Methanol). Da Methanol nur einen Energiegehalt von 20 MJ/kg aufweist gegenüber ca. 40 MJ/kg für Benzin, muss die doppelte Menge an Methanol hergestellt werden. Der für die Synthese notwendige Wasserstoff wird in diesem Beispiel durch Wasserelektrolyse erzeugt, die mit regenerativem (Solar/Wind/Wasser) Strom betrieben wird, der keine CO₂-Lasten mitbringt. Für die anderen Umwandlungsprozesse notwendige elektrische und thermische Energie wird hier durch Verbrennung von Erdgas in KWK-Anlagen erzeugt.

Der direkte Vergleich der beiden Systeme, die den gleichen Nutzen (= elektrische und thermische Energie) bereitstellen, zeigt, dass die Zweitnutzung des CO₂ in einem Produkt zu geringeren Gesamtemissionen führen kann (2,2 kg CO₂-Äq. gegenüber 3,4 kg CO₂-Äq.). Es zeigt sich auch, dass die Betrachtung des gesamten Lebensweges eine klare Aussage über den Vorteil oder Nachteil eines Produktionssystems geben kann. Dennoch stellt sich die Frage, wie die Emissionen aus den unterschiedlichen Prozessen auf die beiden Produkte aufzuteilen sind. Dies soll im Folgenden anhand der zuvor vorgestellten Methoden durchgeführt werden:

1. Das Konzept des „recyclten Anteils“ weist die Lasten von primärer Energie, Rohstoffextraktion usw. dem primären Produkt zu, während die Aufwendungen für Sammlung und Aufbereitung des Abfalles dem sekundären Produkt zugeteilt werden (Guinée, Heijungs und Huppes 2004). Eine theoretische Trennung der elektrischen Stromproduktion von der CO₂-Abscheidung zeigt, dass sich die THG-Emissionen für die Erzeugung von 13,4 MJ elektrischer Energie ohne Abscheidung auf 1,6 kg CO₂-Äq. belaufen. Wird CO₂ abgetrennt, erhöht sich dieser Wert auf 1,9 kg CO₂-Äq. bei gleicher Strommenge. Dies kann so interpretiert werden, dass die zusätzlichen 0,3 kg CO₂ eine unvermeidbare Folge der CO₂-Abtrennung sind, weil sie durch den zusätzlichen Energiebedarf für die Abscheidung verursacht werden – ohne die CO₂-Abscheidung würden diese Emissionen nicht entstehen. Das führt dazu, dass der elektrische Strom – als wäre die CO₂-Abscheidung nicht vorhanden – weiterhin die Last von 1,6 kg CO₂-Äq. trägt, während der thermischen Energie 0,3 kg CO₂-Äq. aus dem Kraftwerk zugewiesen werden, sowie die Lasten aus den Prozessen zur Herstellung von Methanol (insgesamt 0,6 kg CO₂-Äq.).
2. Bei Anwendung der 50:50-Methode (Detzel et al. 2016) würden die Lasten der CO₂-Emissionen aus der Verbrennung am Lebensende und durch Verluste in den Umwandlungsprozessen (= gesamte abgetrennte CO₂-Menge) zu gleichen Teilen auf elektrische und thermische Energie aufgeteilt (je 0,95 kg). Die Aufwendungen zur Herstellung von Methanol verbleiben jedoch bei der thermischen Energie, sodass diese insgesamt 1,25 kg CO₂-Äq. zugeteilt bekommt.

- Die von den EU-Richtlinien vorgeschriebene „emissionsfreie“ Verbrennung setzt voraus, dass die thermische Energie ohne Emissionen aus der Verbrennung des Methanols bereitgestellt wird. Hierbei ist jedoch nicht klar, wie mit den prozessbedingten Verlusten in Höhe von 0,5 kg CO₂-Äq. zu verfahren ist. Werden diese noch dem Methanol zugerechnet, so trüge die thermische Energie eine Last von 0,8 kg CO₂-Äq., die elektrische

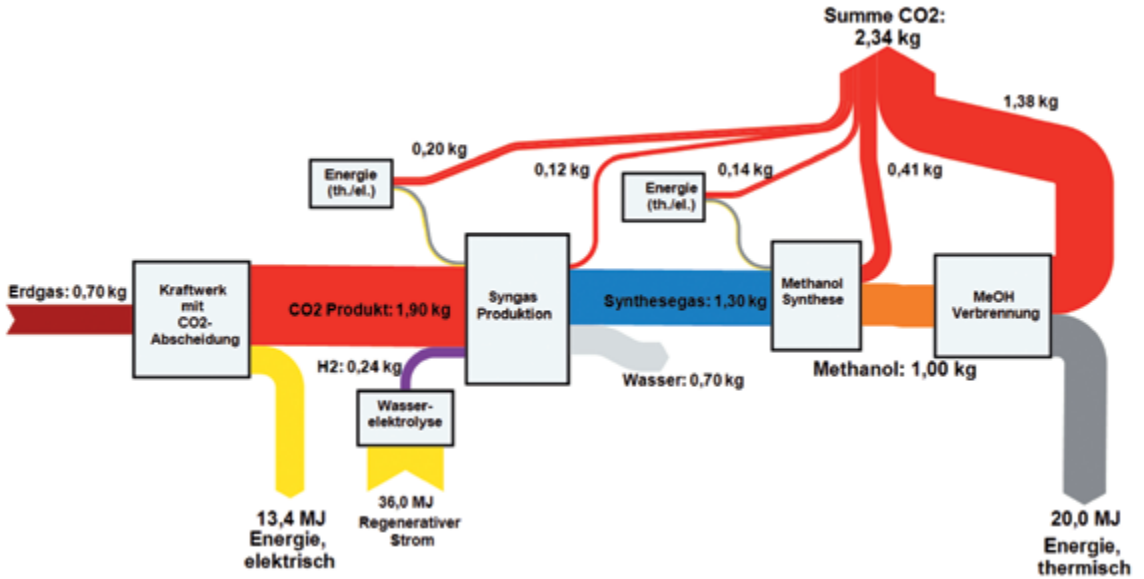


Abb. 129: Sankey-Diagramm für ein Rechenbeispiel zur Erzeugung von thermischer und elektrischer Energie unter Verwendung von CO₂ aus Kraftwerksabgasen zur Herstellung von Methanol

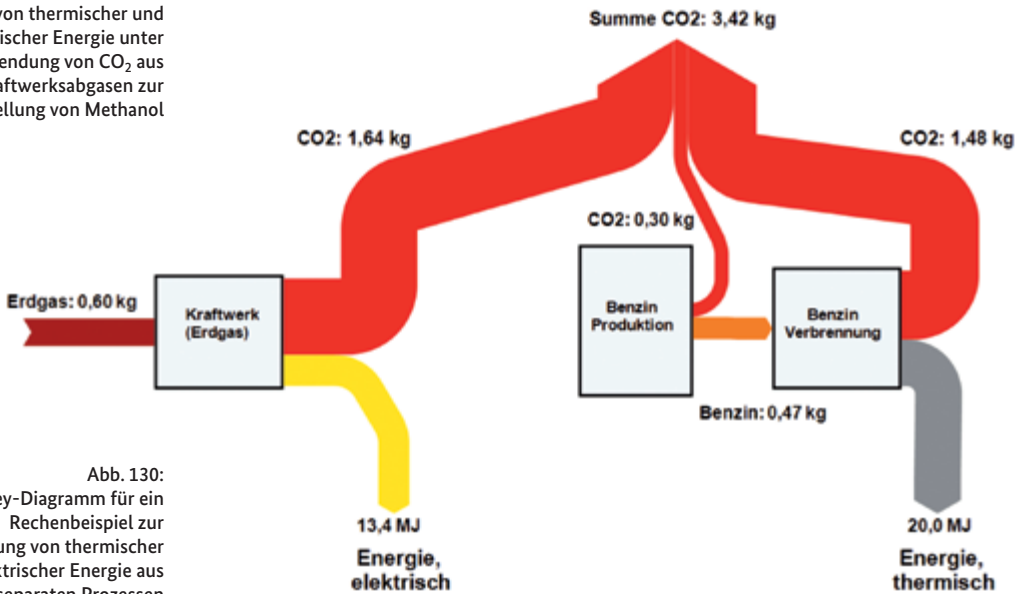


Abb. 130: Sankey-Diagramm für ein Rechenbeispiel zur Erzeugung von thermischer und elektrischer Energie aus separaten Prozessen

Energie 1,4 kg CO₂-Äq. Im anderen Fall müssten der elektrischen Energie 1,9 kg CO₂-Äq. zugerechnet werden und die thermische Energie würde mit nur 0,3 kg CO₂-Äq. bereitgestellt.

4.5 Zusammenfassung

Die Nutzung von CO₂ als Rohstoff kann in der Zukunft eine bedeutende Rolle für die Bereitstellung von ressourcen- und klimaschonenden Energieträgern wie auch von Grundstoffen für die chemische Industrie spielen. Sie kann damit auch einen Beitrag zur Dekarbonisierung der Wirtschaft leisten. Entscheidend ist jedoch, dass die Errechnung dieser Beiträge auf Methoden beruhen, die der guten Praxis der Bilanzierung entsprechen und solide sind.

Zum einen liegen zahlreiche international anerkannte Standardwerke (z.B. ISO-Normen) vor, die ein Fundament für einen soliden Satz an Grundregeln bilden. In Teilen geben auch gesetzliche Regelvorgaben (RED, FQD) Leitplanken. Von daher ist die Bilanzierung eines Carbon Footprints für ein aus CO₂ erzeugtes Produkt eine lösbare Aufgabe.

Auf der anderen Seite treten gerade bei dieser Aufgabe eine Reihe von Unwägbarkeiten zur Vorgehensweise auf, für die die Standardregelwerke keine Anleitung bieten. Die wissenschaftliche Szene bemüht sich, diese Lücken zu schließen und die Fachliteratur bietet auch Empfehlungen zu diversen Aspekten, doch die spezifische Thematik ist noch vergleichsweise neu und die technischen Optionen, die es zu bewerten gilt, sind sehr vielfältig und entwickeln sich aktuell sehr dynamisch.

Der vorliegende Beitrag soll hierzu

- einen möglichst breiten Überblick über die Regelsetzungen auf verschiedensten Ebenen geben,
- die Kernaspekte, die speziell eine Bilanzierung der CO₂-Nutzung komplex gestalten, herausarbeiten und
- einen Leitfaden an die Hand geben, der entlang der Hauptkompartimente des Lebenswegs Orientierung für den Anwender geben soll.

Der Beitrag versteht sich vor allem auch als Input in die Fachdiskussion zu diesem mit hoher Wahrscheinlichkeit an Bedeutung zunehmenden Technologiebereich. Dabei können sicherlich nicht alle in diesem Kontext denkbaren Fragen erfasst und behandelt werden.

Abschließend sei auch betont, dass mit dem Carbon Footprint als Bewertungsmethode nur ein dezidierter Umweltaspekt betrachtet wird, wenngleich ein sehr bedeutsamer. Häufig gehen andere negative Umweltwirkungen in die gleiche Richtung, wenn sie mit der Nutzung von fossilen Ressourcen oder Emissionen aus dem Einsatz von Brennstoffen (Versauerung, Eutrophierung, Sommersmog, Feinstaub u.a.) einhergehen. Es gibt jedoch auch Umweltwirkungen, die sich nicht analog zur THG-Bilanz verhalten. Gerade das Beispiel der Nutzung von Biomasse zum Ersatz von fossilen Ressourcen zeigt, dass Klimavorteile unter Umständen auf Kosten der Biodiversität gehen können. Bei Verfahren, die als CO₂-arm gelten, sprich, von denen erwartet wird, dass sie eine günstige CO₂-Bilanz aufweisen, aber technisch aufwendige Komplexe darstellen, sollte auf Umwelteffekte jenseits des Carbon Footprints mit besonderer Aufmerksamkeit geachtet werden.

Literatur und Quellen:

- BMUB (2016): Klimaschutzplan 2050 – Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung BMUB-Hausentwurf vom 06.09.2016; <http://www.klimaschutzplan2050.de/>
- BMUB (2016a): Verordnung zur Anrechnung von strombasierten Kraftstoffen und mitverarbeiteten biogenen Ölen auf die Treibhausgasquote – 37. BImSchV; Referentenentwurf vom 19.08.2016
- BMUB (2015): Klimaschutz in Zahlen – Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik, Ausgabe 2015
- Brandão, M.; Lemasseeur, A.; Kirschbaum, M.; Weidema, B.; Cowie, A.; Jørgensen, V.; Hauschild, M.; Pennington, D.; Chomkamsri, K. (2012): Key issues and options in accounting for carbon sequestration and temporary storage in life cycle assessment and carbon footprinting, in: *The International Journal of Life Cycle Assessment*, Band 18, 2012, Ausgabe 1, S. 230–240.
- Consentec, ifeu, Fraunhofer ISI (2016): *Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland unter besonderer Berücksichtigung der nachhaltigen Entwicklung sowie regionaler Aspekte*; im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie; laufendes Projekt
- Detzel, A., Kauertz, B., Grahl, B., Heinisch, J. (2016): Prüfung und Aktualisierung der Ökobilanzen für Getränkeverpackungen; im Auftrag des Umweltbundesamts; FKZ 3711 92 315; Texte 19/2016; <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/pruefung-aktualisierung-der-oekobilanzen-fuer>
- Edwards (2016): *Proposed Principles for calculating Emissions from RENEWABLE FUELS of NON Biological Origin (REFUNOBIOs) and CCU Fuels (CCUFs)*; input into MS expert group on FQD7a implementation 28.06.2016
- EU (2016): Vorschlag für einen Beschluss des Rates über den Abschluss des im Rahmen des Rahmenübereinkommens der Vereinten Nationen über Klimaänderungen geschlossenen Übereinkommens von Paris im Namen der Europäischen Union; Brüssel, den 10.06.2016 COM(2016) 395 final
- EU-Richtlinie (EU) 2015/1513 (iLUC-RL): zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren und zur Änderung der Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen; vom 09.09.2015
- EU-Richtlinie (EU) 2015/652: zur Festlegung von Berechnungsverfahren und Berichterstattungspflichten gemäß der Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren; vom 20.04.2015
- EU-Richtlinie 2009/28/EG (RED): zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG; vom 23.04.2009
- EU Richtlinie 2009/30/EG (FQD): zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/12/EWG; vom 23.04.2009
- Frischknecht, R. (2010): LCI modelling approaches applied on recycling of materials in view of environmental sustainability, risk perception and eco-efficiency. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(7), S. 666–671. <https://doi.org/10.1007/s11367-010-0201-6>
- Guinée, J.B., Heijungs, R., & Huppes, G. (2004): Economic allocation: Examples and derived decision tree. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 9(1), S. 23–33. <https://doi.org/10.1007/BF02978533>

- IPCC (2006): *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*;
<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/>
- IPCC (2013): *The Physical Science Basis. Working Group I contribution to the IPCC Fifth Assessment*; Hrsg.: Intergovernmental Panel on Climate Change. 30.09.2013,
<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>
- JRC (2010): *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Hand-book – General guide for Life Cycle Assessment – Detailed guidance*. First edition March 2010.
EUR 24708 EN. Luxembourg. Publications Office of the European Union; 2010
- JRC (2016): *Data requirements and principles for calculating the life cycle GHG intensity of novel fuels for transport purposes and invitation to submit data*; internal Draft from 16.06.2016
- Rabl, A., Benoit, A., Dron, D., Peupartier, B., Spadaro, J.V., Zoughraib, A. (2007): How to account for CO₂ emissions from biomass in an LCA ; *Int. J. Life Cycle Assess.*, 2007, 12, S. 281.
- UBA (2016): Klimaschutz und regenerativ erzeugte chemische Energieträger – Infrastruktur und Systemanpassung zur Versorgung mit regenerativen chemischen Energieträgern aus in- und ausländischen regenerativen Energien; 08/2016
- UBA (2013): Treibhausgasneutrales Deutschland im Jahr 2050; Umweltbundesamt, hintergrund // Oktober 2013
- UBA (2002): Ökobilanz für Getränkeverpackungen II / Phase 2; Studie von Prognos und ifeu, Auftrag des Umweltbundesamts; Texte 51/02
- von der Assen, N.; Bardow, A. (2014): Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO₂ as feedstock: insights from an industrial case study, in: *Green Chemistry*, Band 16, 2014, Ausgabe 6, S. 3272–3280.
- von der Assen, N.; Jung, J.; Bardow, A. (2013a): Life-cycle assessment of carbon dioxide capture and utilization: avoiding the pitfalls, in: *Energy Environ. Sci.*, Band 6, 2013, Ausgabe 9, S. 2721–2734.
- von der Assen, N.; Voll, P.; Peters, M.; Bardow, A. (2013b): Life cycle assessment of CO₂ capture and utilization: a tutorial review, in: *Chemical Society Reviews*, Band 43, 2013, Ausgabe 23, S. 7982–7994.
- von der Assen, N.; Müller, L. J.; Steingrube, A.; Voll, P.; Bardow, A. (2016): Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves, in: *Environmental science & technology*, Band 50, 2016, Ausgabe 3, S. 1093–1101.
- Weidema, B. (2000): Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. *Journal of Industrial Ecology*, 4(3), S. 11–33. <https://doi.org/10.1162/108819800300106366>
- WRI, WBCSD (2008): *Product Life-Cycle Accounting and Reporting Standard*; World Resources Institute und World Business Council for Sustainable Development;
<http://ghgprotocol.org/standards/product-standard>
- Yu, C.-H., Huang, C.-H. und Tan, C.-S. (2012): A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, S. 745–769.
- Zech, K.; Naumann, K.; Müller-Langer, F.; Ponitka, J.; Majer, S.; Schmidt, P.; Weindorf, W.; Altmann, M.; Michalski, J.; Niklaß, M.; Meyer, H.; Lischke, A.; Fehrenbach, H.; Jöhrens, J.; Markwardt, S. (2016): Biokerosin und EE-Kerosin für die Luftfahrt der Zukunft – von der Theorie zu Pilotvorhaben; Studie im Rahmen der Mobilität und Kraftstoffstrategie für das Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI); Leipzig, München, Berlin, Heidelberg



GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



DECHEMA

Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.