

Tim Thiedemann und Michael Wark

Abtrennung und Speicherung von CO₂ aus Abgasströmen

Die Verringerung der globalen Emission von Treibhausgasen ist zu einer der größten Herausforderungen unserer Zeit geworden. Kohlenstoffdioxid (CO₂) als das am meisten emittierte Treibhausgas trägt einen maßgeblichen Anteil am anthropogenen Klimawandel bei. Laut dem *Global Carbon Project* wurden im Jahr 2021 global 36,3 (± 1,8) Gigatonnen CO₂ emittiert. Der Wert für 2022 wird mit einem Anstieg von 1,03 % zum Vorjahr auf 37,5 Gigatonnen geschätzt. Die größten Anteile an den globalen Emissionen 2021 entstanden hierbei durch die Verwertung fossiler Energieträger wie Kohle (41 %) und Erdöl (32 %) [1, 2]. Es zeigt sich, dass gerade aufstrebende Schwellenländer, wie China und Indien, ein immer schnelleres Wirtschaftswachstum erleben. Damit einhergehend steigt der Kohleverbrauch und daraus resultierende CO₂ Emissionen [3].

Eine Möglichkeit, diese Emissionen zu verringern, ohne die bereits bestehenden Technologien großflächig ersetzen zu müssen, ist die Abtrennung des CO₂ aus dem Abgasstrom von beispielsweise Kraftwerken. Dieses kann anschließend mittels CCS-(*Carbon Capture and Storage*)-Technologien gespeichert werden, um es aus dem Kohlenstoffkreislauf zu entfernen. Dies ist wichtig, da aktuelle Anwendungen der Abtrennung darauf abzielen, dass CO₂ weiterzuverwenden oder zu verkaufen. In diesem Zusammenhang soll dieser Artikel heute bereits genutzte Abtrennungsmethoden, mögliche Alternativen sowie Technologien zur Speicherung von CO₂ kurz vorstellen.

Entfernung aus dem Abgas

Bevor das CO₂ aus dem Abgasstrom von beispielsweise Kraftwerken entfernt werden kann, muss dieses erst von weiteren Abgasbestandteilen befreit werden. Diese sind Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffoxide (NO_x) und Rußpartikel. Des Weiteren muss das Abgas gegebenenfalls abgekühlt werden, um eine anhaltende Effektivität der ausgewählten Abtrennungsmethode zu gewährleisten [4]. Für die Abtrennung können verschiedene Methoden gewählt werden. Ausgewählte Verfahren sind hierbei die Absorption mittels flüssigen Absorptionsmitteln, die Adsorption an geeigneten Materialien, Membrantechniken, kryogene Gastrennung und die Absorption mittels Mikroalgen.

Absorption mittels flüssiger Absorptionsmittel

Diese Methode der Absorption ist die gängigste unter den

Abtrennungsmethoden bei Abgasströmen mit einem geringen Anteil (bis zu ca. 15 Vol.%) von CO₂. Hierbei wird durch ein Absorbens das CO₂ abgetrennt und durch einen weiteren Schritt in einer Desorptionskolonne wieder freigesetzt. Es wird zwischen der chemischen und der physikalischen Absorption unterschieden. Bei der chemischen Absorption werden Komponenten eingesetzt, die eine Reaktion mit dem CO₂ aus dem Abgasstrom eingehen und dieses heraustrennen. Eines der am häufigsten kommerziell eingesetzten Absorptionsmittel ist Monoethanolamin (MEA). Neben weiteren Aminen können auch Ammoniak, wässrige Salzlösungen (K₂CO₃, CaO), ionische Flüssigkeiten und Mischungen (*blends*) dieser eingesetzt werden. Bei der Verwendung eines dieser Absorptionsmittel ist darauf zu achten, dass sie eine gewisse thermische Stabilität, ein hohes Reaktivitäts- und Absorptionsvermögen gegenüber CO₂, geringe Umweltbelastung und einen geringen Dampfdruck aufgrund von Austragungseffekten besitzen [5, 6].

Bei der physikalischen Absorption hingegen werden Stoffe eingesetzt, die das CO₂ durch Wechselwirkungen mit dem Absorbens aus dem Gasgemisch entfernen. Hierzu zählt beispielsweise das Rectisol-Verfahren, welches Methanol als Absorptionsmittel verwendet [7].

Adsorption an geeigneten Materialien

Dieser Prozess der Adsorption funktioniert analog zu dem der Absorption mit dem Unterschied, dass die Adsorption nur an der Oberfläche des festen Adsorbens stattfindet. Es wird hier ebenfalls zwischen einer Chemisorption und Physisorption unterschieden. Bei der Chemisorption bindet sich das CO₂ durch kovalente Bindungen auf der Oberfläche des Adsorbens. Im Fall der Physisorption sind die Van-der-Waals Kräfte ausschlaggebend. Das Verfahren kann als eine *Pressure Swing Adsorption* (PSA) oder als *Temperature Swing Adsorption* (TSA) durchgeführt werden. Hierfür geeignete Materialien sind beispielsweise Zeolithe, Metalloxide, *metal-organic frameworks* (MOFs), Kohlenstoffmolekularsiebe und Aktivkohle. Das Verfahren ist aufgrund seiner Fahrweise und der verwendbaren Materialien im Vergleich zu der Absorption günstiger betreibbar und damit eine gute Alternative [8].

Membrantechniken

Als eine neue und vielversprechende Technologie gewinnt das Membranverfahren immer mehr an Aufmerksamkeit. Es ist im Vergleich zu den Absorptions- beziehungsweise Adsorptionsverfahren bei den üblichen geringen CO₂ Anteilen von bis zu 15 Vol.% im Abgas zugleich kostengünstiger und energieeffizienter. Aufgrund ihres Aufbaus sind Membranverfahren kompakter und einfacher zu skalieren. Wichtig bei diesem Verfahren

M.Sc. Tim Thiedemann, Prof. Dr. Michael Wark
Institute of Chemistry, Industrial Chemistry I
Carl von Ossietzky-Straße 9-11, 26129 Oldenburg
tim.thiedemann@uol.de
michael.wark@uol.de

DOI-Nr.: 10.26125/1kk5-a667

sind die Permeabilität des CO₂ und die Selektivität. Für die Abtrennung aus dem Abgasstrom wird das *non-dispersive contact via a microporous membrane* Verfahren verwendet. Dabei werden Membranen mit Nanoporen von kleiner 2 nm Durchmesser aus beispielsweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polypropylen (PP) Hohlfasermaterialien genutzt. Innerhalb oder außerhalb dieser Membranen verläuft der Abgasstrom, während das CO₂ die Membran in einer flüssigen Phase passiert. Diese besteht meistens aus wässrigen Salz- oder Aminlösungen. Probleme bei diesem Verfahren sind die über längere Zeit auftretenden Porenbetzungen durch die flüssige Phase oder mögliche Porenvergrößerung durch unerwünschte Reaktionen [6].

Kryogene Gastrennung

Besonders für eine hohe Reinheit bis zu 99 % des CO₂ Produktstroms und Abgasströmen mit einem großen Anteil an CO₂ eignet sich eine kryogene Gastrennung. Das bedeutet, es wird mit tiefen Temperaturen von < -100 °C gearbeitet. Lange wurde erwartet, dass die Methode weder kosten- noch energieeffizient durchgeführt werden kann. Im Jahr 2002 wurde aber eine Methode vorgestellt, bei der das CO₂ auf die Oberfläche von Wärmetauschern resublimiert wurde. Der Energieverbrauch dieser Methode liegt zwischen 541 und 1119 kJ/kg CO₂ und ist damit konkurrenzfähig zu anderen Abtrennungsprozessen [9]. Eine weitere Vorgehensweise ist die Abtrennung basierend auf einem Pulsröhrenkühler (*stirling cooler*). Mit dieser Technologie konnte eine umweltfreundliche und bereits im kleinen Maßstab durchführbare Abtrennmethode entwickelt werden. Der Energieverbrauch, welcher stark von den verwendeten Parametern abhängt, belief sich im durchgeführten Experiment auf 3,4 MJ/kg CO₂ und wird damit ebenfalls als Alternative zu anderen Abtrennungsprozessen denkbar [10].

Absorption mittels Mikroalgen

Eine weitere Möglichkeit, das CO₂ aus Abgasströmen zu entfernen, stellt die Kultivierung von Mikroalgen dar. Diese verwerten das CO₂ und bauen Biomasse auf, die dann wiederum für Prozesse wie Biokraftstoffsynthesen eingesetzt werden kann. Hierbei handelt es sich im Gegensatz zu den anderen Abtrennmethoden um eine CCU- (*Carbon Capture and Utilisation*)-Technologie, da das CO₂ nicht aus dem Kreislauf entfernt, sondern weiter verwendet wird. Für die Mikroalgen ist die Befreiung von Schadstoffen aus dem Abgas von großer Bedeutung und deshalb je nach Abgas aufwendiger sicherzustellen. Für die Kultivierung können verschiedene Reaktoren verwendet werden. Ein einfaches Verfahren nutzt zum Beispiel einen röhrenförmigen Lichtbioreaktor. Dieser besteht aus transparenten Röhren, in denen die Mikroalgen bewegt werden. In einem angeschlossenen Reaktor werden der Zulauf von Nährmedien, der CO₂ Zufluss und die Sauerstoffabgabe geregelt. Die transparenten Röhren werden im Freien aufgestellt, um die Mikroorganismen mit Licht zu versorgen [11].

Speicherung von CO₂ mittels CCS-Technologien

Das über die nun vorgestellten Verfahren, mit der Ausnahme der Mikroalgenkultivierung, abgetrennte CO₂ muss für eine Reduktion der Emissionen gespeichert und damit aus dem Kohlenstoffkreislauf entfernt werden. Vorerst muss das Gas komprimiert und verflüssigt werden, um es mit geeigneter Infrastruktur wie Pipelines oder Tankern zu Lagerstandorten

zu transportieren. Potentielle Lagermöglichkeiten mit einer langfristigen Speicherung des CO₂ können beispielsweise über geologische Speicherstätten realisiert werden. Potential bieten hierfür drei Möglichkeiten: Lagerung in alten Gas- beziehungsweise Erdölkavernen, die Adsorption in tiefen und unerreichbaren Kohleadern oder die Speicherung in salzwasserführenden Gesteinsschichten (salinen Aquiferen). Aufgrund unzureichender Datenlage zu einzelnen Reservoiren und der komplexen Berechnungsart der unterschiedlichen Speicherarten sind aktuell keine genauen Bestimmungen der globalen Kapazität möglich. Als eine Schätzung, zusammengefasst aus mehreren Publikationen, kann für die globale CO₂ Speicherkapazität ein Wert von 100.000 bis 200.000 Gigatonnen angenommen werden. Für beispielsweise Europa wird dieser zwischen 1.000 und 2.499 Gigatonnen geschätzt [12, 13]. Als ein aktuelles Beispiel plant das Erdgas- und Erdölunternehmen Wintershall Dea als führendes Mitglied im Projekt *Greensand*-Konsortium ab 2030 vor der Küste von Dänemark in alten Lagerstätten pro Jahr bis zu 8 Mio. Tonnen CO₂ zu speichern [14].

Weitere Alternativen zur Abtrennung

Alle in diesem Artikel besprochenen Verfahren beziehen sich auf eine Abtrennung des Abgasstroms nach der Verbrennung. Dies ist aber nicht die einzige Möglichkeit, die CO₂ Emissionen von beispielsweise Kraftwerken zu senken. Im Folgenden sollen noch zwei weitere Möglichkeiten kurz aufgeführt werden.

Zum einen kann das CO₂ vor der Verbrennung abgetrennt werden. Das mag im ersten Moment widersprüchlich klingen, ist aber durch eine Änderung des für die Verbrennung verwendeten Energieträgers möglich. Die Grundlage des Verfahrens ist die Nutzung von Synthesegas. Dieses wird aus konventionellen Energieträgern wie Kohle oder Gas produziert, mittels partieller Oxidation mit reinem Sauerstoff, Luft oder Wasserdampf; es entstehen Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Das gebildete Kohlenstoffmonoxid wird anschließend über eine Wasser-Gas-Shift Reaktion mit Wasser zu CO₂ und weiterem Wasserstoff umgesetzt. Das CO₂ wird nachfolgend über die CCS-Techniken aus dem Gasstrom entfernt und kann anschließend gespeichert werden. Hierfür können auch spezielle Membrantechniken verwendet werden, die für die Abtrennung vor der Verbrennung geeignet sind [6]. Der Wasserstoff hingegen kann als Energieträger in Verbrennungsprozessen nutzbar gemacht werden [15].

Eine weitere Alternative bietet die *oxyfuel*-Verbrennung. In diesem Verfahren wird das CO₂ wie zuvor nach der Verbrennung abgetrennt, die Prozessführung unterscheidet sich aber von denen herkömmlicher Kraftwerke. In beispielsweise Kohlekraftwerken wird die Kohle mit Luft verbrannt und dabei Wasser erhitzt, um eine Dampfturbine anzutreiben. Das entstehende Abgas wird, meist nach vorgeschalteter Aufreinigung, in die Umwelt entlassen. Bei der *oxyfuel*-Methode wird reiner Sauerstoff statt Luft verwendet. Das entstehende Abgas wird anschließend in einem Kreislauf geführt und dabei Wasser, Ruß und CO₂ kontinuierlich aus dem Gasstrom entfernt. Die Verwendung dieser Methode hat Vorteile bezüglich der verwendbaren Rohstoffe und der einhergehenden Kontrolle der Verbrennung. Zudem kann, je nach Fahrweise, eine Reduktion von NO_x und eine *in situ* Entfernung von Schwefel bewirkt werden [16].

Fazit

Dieser Artikel hat bereits verwendete und vielversprechende Technologien der Abtrennung von CO₂ und Speichermöglichkeiten vorgestellt. Allgemein sind einige Prozesse bereits in der Industrie gängig, wie die Absorption mittels MEA, dies dient aber größtenteils nur dem Verkauf des CO₂ an weitere Industrien. Für eine Abtrennung und Speicherung, um die Emissionen von CO₂ deutlich zu senken, ist weiterhin Forschung auf diesem Gebiet wichtig. Es zeigt sich aber, dass die vorgestellten Technologien in einem immer größeren Maßstab experimentell untersucht und durchgeführt werden. Technologien wie die Speicherung von CO₂ sind hilfreich, um die jährlichen Emissionen zu verringern, stellen aber für die Zukunft nur eine Übergangstechnologie mit begrenzter Kapazität dar. Aus diesem Grund ist es vor allem wichtig, Verfahren zur Energieversorgung zu entwickeln, die CO₂-neutral sind.

In diesem Artikel wurde eine zusätzliche CO₂ Abtrennungsmethode, die *direct air capture* (DAC), nicht besprochen. Ein Beispiel für diese Technologie ist die in Island stehende und mit Geothermie betriebene Anlage *Orca* von der Firma *Climeworks*. Diese filtert mit einer Gesamtkapazität von bis zu 4.000 Tonnen pro Jahr CO₂ aus der Atmosphäre und speichert dieses in lokalen geologischen Speicherstätten [17]. Es ist für die DAC aber ein sehr großer Energieeinsatz nötig, da aufgrund der im Vergleich zum Abgas viel geringeren Konzentration an CO₂ in der Luft deutlich mehr Gasstrom bewegt werden muss.

Zusammenfassend sind CO₂ Abtrenn- sowie Speichermethoden nicht mehr nur reine Theorie und werden immer häufiger in praktischen Anwendungen untersucht. Eine mögliche großflächige Implementierung der hier vorgestellten Abtrennungsmethoden in bestehende oder neue Prozesse aufgrund der immer kosten- und energieeffizienteren Methoden rückt damit immer näher.

Referenzen

- [1] Global Carbon Project: (<https://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/index.htm>), 20.02.2023.
- [2] P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M. W. Jones, R. M. Andrew, L. Gregor, et al., *Earth Syst. Sci. Data* 2023, **14**, 4811–4900.
- [3] V. G. R. Chandran Govindaraju, C. F. Tang, *Appl. Energy* 2013, **104**, 310–318.
- [4] X. Wu, M. Wang, P. Liao, J. Shen, Y. Li, *Appl. Energy* 2020, **257**, 113941.
- [5] I. Sreedhar, T. Nahar, A. Venugopal, B. Srinivas, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, **76**, 1080–1107.
- [6] P. Luis, B. Van der Bruggen, T. Van Gerven, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2011, **86**, 769–775.
- [7] Autorenkollektiv, Technische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [8] R. Ben-Mansour, M. A. Habib, O. E. Bamidele, M. Basha, N. A. A. Qasem, et al., *Appl. Energy* 2016, **161**, 225–255.
- [9] M. Wilson, T. Morris, J. Gale, K. T. Eds, 2005, 1775–1780.
- [10] C. F. Song, Y. Kitamura, S. H. Li, *Appl. Energy* 2012, **98**, 491–501.
- [11] W. Y. Cheah, P. L. Show, J. S. Chang, T. C. Ling, J. C. Juan, *Biore-sour. Technol.* 2015, **184**, 190–201.
- [12] S. Bachu, D. Bonijoly, J. Bradshaw, R. Burruss, S. Holloway, et al., *Int. J. Greenh. Gas Control* 2007, **1**, 430–443.
- [13] J. Bradshaw, S. Bachu, D. Bonijoly, R. Burruss, S. Holloway, et al., *Int. J. Greenh. Gas Control* 2007, **1** (1), 62–68.

- [14] Homepage Wintershall Dea (<https://wintershalldea.com/de/newsroom/pi-23-05-0>), 09.03.2023.
- [15] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. Van Dijk, M. Carbo, Int. J. Greenh. Gas Control 2015, **40**, 167–187.
- [16] R. Stanger, T. Wall, R. Spörl, M. Paneru, S. Grathwohl, et al., Int. J. Greenh. Gas Control 2015, **40**, 55–125.
- [17] Homepage Climeworks: (<https://climeworks.com/roadmap/orca>), 10.03.2023

Tim Thiedemann



Tim Thiedemann schloss 2022 sein Masterstudium im Bereich der Technischen Chemie ab. Während seiner Masterarbeit beschäftigte er sich mit der Simulation und Modellierung von Biogasanlagen sowie der Kinetik von anaeroben Fermentationsprozessen. Als zweiter Teil seiner Arbeit forschte er an verschiedenen Aufarbeitungs- und Verwendungsmöglichkeiten des Biogases sowie der Abtrennung von CO₂. Derzeit arbeitet er als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Forschungsgruppe Photokatalyse und nachhaltige Rohstoffnutzung an der Carl von Ossietzky Universität in Oldenburg. Seine primären Forschungsgebiete sind Verfahrenstechnik, Prozesssimulation, Thermodynamik und bio-basierte Kraftstoffalternativen. Auf dem Gebiet Biokraftstoffe arbeitet er aktuell mit einem dreiköpfigen Team an einer Ausgründung.

Prof. Dr. Michael Wark



Michael Wark ist ordentlicher Professor für Technische Chemie und Leiter der Forschungsgruppe Photokatalyse und nachhaltige Rohstoffnutzung im Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg. Seit 2019 ist er zusätzlich Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät. Er studierte Chemie an der Universität Bremen und promovierte dort im Jahr 1993. Sein Forschungsinteresse gilt Materialien für Anwendungen auf mehreren Gebieten der erneuerbaren Energien, mikro- und mesoporösen Strukturen, geordneten mesoporösen Dünnschichten und anorganisch-organischen Hybridstrukturen.