



1 Einleitung

Seit der Industrialisierung im 18. Jahrhundert ist ein kontinuierlicher Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre zu beobachten. Während diese in vorindustriellen Zeiten bei 280 ppm lag, ist die CO_2 -Konzentration bis zum Jahr 2017 auf über 400 ppm angestiegen [1]. Dies entspricht einem durchschnittlichen Anstieg von 0.5 ppm pro Jahr. Werden nun die Messwerte der letzten Jahre als Vergleich herangezogen, so fällt auf, dass der Anstieg der CO_2 -Konzentrationen zwischen 1980 und 2017 fast 1.8 ppm pro Jahr betrug [2]. Dies bedeutet, dass ein Großteil der Anreicherung der Atmosphäre mit CO_2 in den letzten vier Jahrzehnten stattgefunden hat. Dass keine Abschwächung des beschriebenen Trends zu erwarten ist, verdeutlicht Abbildung 1.1.

Eine der hauptsächlichen Ursachen für die ansteigende CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre ist die energetische Nutzung fossiler Brennstoffe, welche sich in hunderten von Millionen Jahren durch biologische und geologische Prozesse gebildet haben. So wurden zwischen 1750 und 2010 schätzungsweise 280 Gigatonnen Kohlenstoff in Form von CO_2 in die Atmosphäre emittiert [1]. Diese sogenannten anthropogenen Emissionen des Treibhausgases CO_2 sind nach einer Studie des *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) mit einer Wahrscheinlichkeit von über 90 % die Hauptursache für den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur, welche sich im 20. Jahrhundert um etwa 1°C erhöht hat [3]. Die Folgen der globalen Erwärmung sind vielfältig: Neben dem Gletscherschmelzen, dem Ansteigen des Meeresspiegels oder der Zunahme von Extremwetterlagen hat der Klimawandel drastische Auswirkungen auf unsere Umwelt sowie auf Menschen, Tiere und Pflanzen [3].

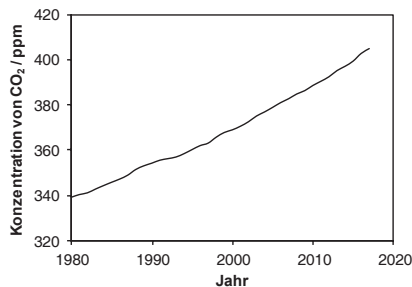


Abbildung 1.1: Entwicklung der globalen CO_2 -Konzentrationen seit 1980 [2], eigene Darstellung



Zur Begrenzung des weltweiten, anthropogenen Temperaturanstiegs wurde Ende 2015 das Pariser Abkommen verabschiedet, in dem ein maximaler Temperaturanstieg von 1.5 °C im Vergleich zu vorindustriellem Niveau angestrebt wird [4]. Um dieses Ziel langfristig zu erreichen, darf nach einer Studie des IPCC die weltweite CO₂-Konzentration nicht weiter ansteigen [3]. Nun gibt es diverse nationale und internationale Strategien, die Treibhausgasemissionen zu senken bzw. deren Anstieg zu drosseln.

Gemäß des im Jahr 2016 verabschiedeten „Klimaschutzplanes 2050“ der deutschen Bundesregierung soll Deutschland bis 2050 weitgehend treibhausneutral werden [5]. Um dies zu erreichen, sollen die Treibhausgasemissionen bis 2030 um mindestens 55 % gegenüber 1990 reduziert werden. Basierend auf der Emission von CO₂-Äquivalenten enthält die Strategie folgende Sektorziele bis 2030:

- Im Bereich der **Energiewirtschaft** sollen die Emissionen um mindestens 61 % reduziert werden, maßgeblich durch Nutzung von erneuerbaren Energien.
- Durch verschiedenste **Energieeffizienzmaßnahmen** soll der Industriesektor mindestens 49 % Emissionen einsparen.
- Im **Gebäudebereich** wird eine Minderung der Emissionen von mindestens 66 % angestrebt, die insbesondere durch neue Dämm- und Heizungssysteme stützt erreicht werden soll.
- Durch den Ausbau der Elektromobilität, des öffentlichen Personennah- und Schienenverkehrs sowie weiteren Maßnahmen sollen die Emissionen im **Verkehrsreich** um mindestens 40 % gesenkt werden.
- Als geringster Emittent von CO₂-Äquivalenten soll dennoch auch die **Landwirtschaft** mit einer Minderung von mindestens 31 % zur Emissionsreduktion beitragen.

Auffällig ist, dass die Energiewirtschaft mit einem Gesamtanteil von über 40 % zur Senkung der Emissionen von CO₂-Äquivalenten bis 2030 beitragen soll. Die Strategie der Bundesregierung beinhaltet hierbei den Ausbau erneuerbarer Energien und den schrittweisen Rückzug aus der Stromerzeugung durch Einsatz fossiler Energieträger. Im Gegensatz dazu enthält das im *World Energy Outlook 2010* veröffentlichte „450 Szenario“ der *International Energy Agency* (IEA) weitere Maßnahmen, welche als wichtige Bestandteile der Reduktion der CO₂-Emissionen angesehen werden. Dieses Szenario benennt neben Verbrauchsreduktion



und dem Einsatz erneuerbarer Energien auch den Einsatz von Kernenergie sowie *Carbon Capture and Storage* (CCS) als wichtige Bestandteile [6]. Im Vergleich zum „*Current Policies Scenario*“ betragen die CO₂-Emissionen bei der Stromproduktion im Jahr 2030 statt 600 g CO₂ pro kWh laut „*450 Scenario*“ weniger als 300 g CO₂ pro kWh. Die durch CCS vermiedene Menge an CO₂ beträgt entsprechend des Szenarios im Jahr 2030 ca. 1.6 Gigatonnen. Dies entspricht 0.44 Gigatonnen Kohlenstoff, bzw. ca. 0.67 Gigatonnen Steinkohle, aus welcher mit konventioneller Technik ca. 2000 TWh elektrischer Energie erzeugt werden können. Diese Menge entspricht dem vierfachen des deutschen Stromverbrauches aus 2016 [7].

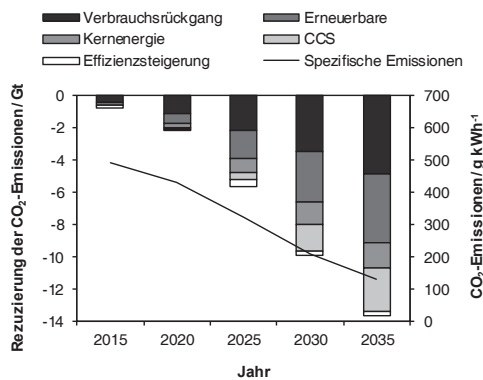


Abbildung 1.2: Reduzierung der weltweiten CO₂-Emissionen in der Stromproduktion entsprechend des „*450 Scenario*“ gegenüber der prognostizierten Entwicklung unter bestehenden energiepolitischen Bedingungen [6], eigene Darstellung

Auch im Bericht *Energy and Climate Change* der IEA aus dem Jahr 2015 wird weiterer Forschungs- und Entwicklungsaufwand gefordert, um Technologien wie CCS zur Marktreife weiterzuentwickeln, sodass die langfristigen Emissions- und Klimaziele eingehalten werden können [8]. Der Begriff CCS wird dabei häufig als Überbegriff für die Abscheidung, den Transport, sowie die Lagerung verwendet. *Carbon Capture and Utilization* (CCU) basiert auf der stofflichen Verwertung des CO₂, sodass dieses nicht eingelagert werden muss. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene CCS/CCU-Technologien näher beschrieben.



1.1 Technologien zur CO₂-Abscheidung

Wie in vorigem Abschnitt erwähnt, können die CO₂-Emissionen durch den Einsatz von CCS reduziert werden. Dabei gibt es drei übergeordnete Technologien zur CO₂-Abscheidung aus thermischen Kraftwerken: *Post-combustion-capture*, *Pre-combustion-capture* sowie *Oxyfuel-combustion*. Stark vereinfachte Schemata dieser drei Technologien sind in Abbildung 1.3 dargestellt.

Verfahren, welche unter dem Überbegriff *Post-combustion-capture* zusammengefasst werden können, zeichnen sich durch ihre Nachrüstbarkeit an bestehenden Kraftwerksanlagen aus. Nach der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe mit Luft und der Nutzung der entstehenden Wärme (Strom- und Wärmeproduktion) wird das CO₂-haltige Abgas (Rauchgas) einer nachgeschalteten Abscheideeinheit zugeführt, in welcher das CO₂ aus dem Rauchgas abgetrennt wird. Das abgetrennte CO₂ kann je nach Reinheit direkt der Verwertung und/oder Lagerung zugeführt oder muss aufbereitet werden. Der weit größere Stoffstrom, bestehend aus CO₂-armem Rauchgas, kann an die Umgebung abgeführt werden. Zu den Verfahren der Gruppe *Post-combustion-capture* zählen chemische Absorptionswäschen, wie z.B. Aminwäschen [9], oder Wäschen mit gekühltem Ammoniak, *Chilled-Ammonia* [10], sowie Verfahren, bei welchen gebrannter Kalkstein als Sorbens für die Aufnahme von CO₂ verwendet wird (*Calcium/Carbonate-Looping* (CaL) [11-16]).

Bei Verfahren der Gruppe *Pre-combustion-capture* erfolgt die Abscheidung des CO₂ vor der eigentlichen Verbrennung. Hierbei wird ein kohlenstoffhaltiger Brennstoff zunächst durch Vergasung/Reformierung in ein Produktgas/Synthesegas überführt, welches reich an den Komponenten CO₂ und H₂ ist. Durch Einsatz von Gaswäschen (z.B. Rectisolwäsche [17], Selexolwäsche [18]) wird das CO₂ aus diesem Stoffstrom abgeschieden. Der verbleibende Gasstrom besteht aus nahezu reinem H₂, welches ohne CO₂-Emissionen in einer Gasturbine oder einem Gas- und Dampfturbinenprozess zur Strom- und Wärmeproduktion eingesetzt werden kann. Ein Beispiel für *Pre-combustion-capture* ist der Prozess *Integrated Gasification Combined Cycle* (IGCC) mit CO₂-Abscheidung [19].

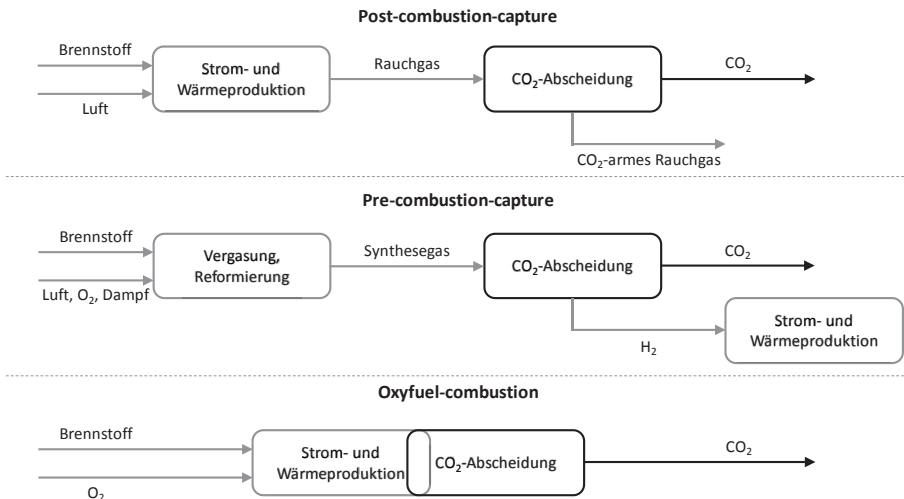


Abbildung 1.3: Vereinfachte Schemata von Verfahren zur CO₂-Abscheidung [20], eigene Darstellung

Das Verfahren *Oxyfuel-combustion* basiert auf der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe mit reinem Sauerstoff [21, 22]. Dies bedeutet, dass die Umsetzung des Brennstoffes in einer stickstofffreien Atmosphäre stattfindet, sodass nahezu ausschließlich die Hauptprodukte der Verbrennung, Wasserdampf und CO₂, entstehen. Nach Kondensation des Wasserdampfes kann ein vergleichsweise reiner CO₂-Strom erhalten werden. In Bezug auf die Bereitstellung des Sauerstoffes für die Verbrennung lassen sich zwei Prozesse der Gruppe *Oxyfuel-combustion* unterscheiden. Die einfachste Weise der Sauerstoffbereitstellung erfolgt über kryogene Luftzerlegungsanlagen. Eine weitere Möglichkeit zur Bereitstellung von Sauerstoff bietet das Verfahren *Chemical-Looping-Combustion* (CLC) [23-26]. In diesem Verfahren wird der Sauerstoff für die Verbrennung durch abwechselnde Oxidation und Reduktion eines Feststoffes (Sauerstoffträger, *Oxygen-Carrier* (OC)) bereitgestellt. Dieses Verfahren sowie der Entwicklungsstand desselben sind in Kapitel 2 näher beschrieben.

CO₂ wird im großtechnischen Maßstab nicht nur bei der Stromerzeugung, sondern auch bei anderen industriellen Prozessen emittiert. Beispiele für CO₂-intensive Industrien sind die Zementindustrie oder die Stahlindustrie [20]. Um bei diesen Prozessen die Emissionen zu



verringern, bieten sich aufgrund der Nachrüstbarkeit sowie der Prozesskompatibilität insbesondere Verfahren an, welche dem *Post-combustion-capture* abgeleitet werden können.

Neben den bereits beschriebenen Konzepten zur Abscheidung von CO_2 gibt es weitere Prozesse, wie z.B. das sogenannte *Air-capture* [20]. In diesem Verfahren wird das CO_2 mit Hilfe eines Sorbens aus Umgebungsluft abgeschieden. Im Gegensatz zu den bereits vorstellten Verfahren wird das CO_2 nicht aus Stoffströmen mit hohen CO_2 -Konzentrationen ($> 10 \text{ Vol.-%}$), sondern aus Umgebungsluft mit deutlich geringeren Konzentrationen abgetrennt ($< 500 \text{ ppm} = 0.05 \text{ Vol.-%}$). Demnach muss pro abgeschiedener Menge an CO_2 mindestens 200-mal so viel Gas aufgereinigt werden.

1.2 Aufbereitung und Transport von CO_2

Nach der Abtrennung des CO_2 mittels eines der zuvor beschriebenen Prozesse muss dieses für den Transport und insbesondere die nachfolgende Lagerung bzw. stoffliche Nutzung aufgereinigt werden. Typische Verunreinigungen im CO_2 -Stoffstrom sind H_2O , O_2 , Ar, N_2 , SO_x sowie NO_x . Die Mindestanforderungen an die Reinheit von CO_2 sowie der Maximalkonzentrationen der weiteren Komponenten sind hierbei verschieden definiert. Im Allgemeinen sollten die genannten Komponenten allerdings in Konzentrationen vorliegen, welche sowohl für die Gesundheit von Lebewesen als auch in Bezug auf technische Sicherheit unbedenklich sind [27]. Es existieren verschiedene Ansätze zur CO_2 -Konditionierung, wobei die meisten auf einer mehrstufigen Kompression basieren. Unter Berücksichtigung der Aufreinigungsprozesse definieren Pipitone et al. [27] die einzelnen Prozessschritte wie folgt:

- **Kompression** des CO_2 -haltigen Abgases auf 20 bar, Abkühlung auf 25°C , Abtrennung eines Teiles des Wassers.
- **Entschwefelung** durch *Seawater-Flue-Gas-Defulfurization* (SFGD).
- **Weitere Kompression** des Gasstromes auf 33 bar, Abtrennung eines weiteren Teiles des Wassers.
- **Adsorption** des verbliebenen Anteils an Wasser.
- **Finale Konditionierung** des CO_2 durch Aufreinigung (Destillation), Kompression und Kühlung zum Erreichen der finalen Bedingungen von 25°C und 110 bar.



Der CO₂-Stoffstrom kann nach Aufreinigung und Kompression per Pipeline oder Schiff zur gewünschten Lagerstätte oder zum Ort der Weiterverarbeitung transportiert werden. Der kritische Punkt für CO₂ beträgt 31.1 °C und 73.8 bar. Somit kann der Transport entweder in Form eines überkritischen Fluides oder einer unterkühlten Flüssigkeit erfolgen. Der Vorteil der unterkühlten Flüssigkeit ist die hohe Dichte ($\rho > 800 \text{ kg m}^{-3}$ für $T < 25 \text{ °C}$ und $p > 100 \text{ bar}$). Dies erlaubt den Bau von kleineren Pipelines, was zu Kosteneinsparungen führt. Ein Transport im überkritischen Zustand ist dann interessant, wenn die zu überbrückende Distanz groß und die Umgebungstemperatur hoch ist. Dies würde im Fall der unterkühlten Flüssigkeit zu erheblichem Isolations- und Kühlaufwand führen [28]. Im Jahr 2014 betrug das Netzwerk an geplanten und betriebenen CO₂-Pipelines in den Vereinigten Staaten von Amerika (USA) ca. 3700 km, in Europa waren es knapp 600 km. Auffällig ist, dass zu diesem Zeitpunkt einige Pipelineprojekte, z.B. im Vereinigten Königreich (UK) oder Deutschland, bereits abgebrochen waren [29]. Eine Zukunftsprognose der Entwicklung des Pipeline-Netzwerkes ist unsicher, da dieses stark von der Entwicklung und Implementierung der CCS/CCU-Technologien wie der politischen und gesetzlichen Randbedingungen abhängt [28].

1.3 Lagerung und stoffliche Nutzung von CO₂

Für die Lagerung des abgeschiedenen CO₂ (CCS) existieren diverse Möglichkeiten. Die Einbringung in geologische Formationen, wie z.B. in salinen Aquiferen oder erschöpften Gasfeldern, ist die bisher einzig kommerziell verfügbare Technologie. Die Einbringung in Ölfelder wird insbesondere in den USA praktiziert, wo CO₂ als Extraktionsmittel bei der Förderung von Rohöl nach der sogenannten *Enhance Oil Recovery* (EOR) Technologie eingesetzt wird. Außerdem besteht die Möglichkeit, CO₂ in Tiefenwassern der Ozeane zu speichern, oder dieses durch aufwändige Prozesse in das Ökosystem zurückzuführen bzw. einzubinden [20].

Eine Alternative zur Einlagerung von CO₂ ist die stoffliche Nutzung (CCU). Hierbei unterscheiden Huang und Tan [30] die direkte Nutzung des CO₂, z.B. für Getränke, Feuerlöschanlagen oder als Lösemittel, und die Nutzung als Edukt für die Synthese von Folgeprodukten. Die wichtigsten Folgeprodukte sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Ein wichtiger Faktor zur weiteren Entwicklung vieler dieser Anwendungsbeispiele ist die Bereitstellung von Wasserstoff in ausreichender Qualität und Quantität. An dieser Stelle könnte Strom durch Erzeu-



gung mittels erneuerbaren Energien verwendet werden, um die für die Elektrolyse von Wasser benötigte elektrische Energie bereitzustellen. Nach Huang und Tan ist allerdings finanzielle Förderung notwendig, um die Entwicklung dieser Technologien voranzutreiben und folglich die großtechnische Umsetzung zu demonstrieren.

Tabelle 1.1: Folgeprodukte durch CCU [30]

Produkt	Information
Mikroalgen	Direkte Einbindung von CO ₂ durch Photosynthese
Harnstoff	Synthese von Harnstoff durch Umsetzung von CO ₂ mit der doppelten Stoffmenge an Ammoniak
Methanol	Umsetzung mit der dreifachen Stoffmenge an Wasserstoff
Dimethylether (DME)	Umsetzung zu Methanol, Folgereaktion zu Dimethylether

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung von CO₂ ist die Selektivhydrierung zu Synthetischem Erdgas (*Synthetic Natural Gas*, SNG) [31]. Hierbei könnte durch erneuerbare Energien erzeugter Wasserstoff verwendet werden. Durch diese stoffliche Umwandlung könnten Lagerungsschwierigkeiten von Wasserstoff umgangen werden [32].

1.4 Kosten der CO₂-Abscheidung

Neben der vollständigen logistischen Integration der großtechnischen CO₂-Abscheidung in die Verwertungskette von CCS bzw. CCU ist auch die Wirtschaftlichkeit der Abscheidungsprozesse von großer Bedeutung. Die Abscheidung im Bereich der thermischen Kraftwerke führt nicht nur zu apparativem Mehraufwand, sondern auch zu Wirkungsgradeinbußen. Somit steigen die Stromerzeugungskosten aufgrund der CO₂-Abscheidung an, während gleichzeitig die spezifischen Emissionen (kg CO₂ pro elektrischer kWh) verringert werden. Aus dem Quotienten der Mehrkosten der Stromerzeugung und der Differenz der spezifischen Emissionen lassen sich die CO₂-Vermeidungskosten berechnen [12]. Ein wissenschaftlicher Vergleich der Berechnungen ist aufgrund mangelnder belastbarer Daten sowie unterschiedlicher Randbedingungen nur bedingt möglich. Weiterhin ist zu erwähnen, dass Transport, Lagerung oder Verwertung des CO₂ in der Berechnung der CO₂-Vermeidungskosten nicht berücksichtigt sind [33-35].



In Abbildung 1.4 sind die Kosten für CO₂-Vermeidung verschiedener CCS-Prozesse dargestellt. In einer Studie der IEA aus 2011 wurden Vermeidungskosten der in Abbildung 1.3 genannten Prozesse (*Pre*-, *Post*-, und *Oxy-combustion-capture*) verglichen [36]. Diesem Vergleich fügten Junk et al. [12] die Kosten des *Oxy*-gefeuerten *Carbonate-Looping*-Verfahrens (Standard CaL, [37]) sowie des indirekt beheizten CaL Verfahrens hinzu. Letztgenanntes Verfahren wurde an der TU Darmstadt thermodynamisch und experimentell untersucht [11, 14]. Weiterhin sind dem Vergleich die CO₂-Vermeidungskosten durch *Chemical-Looping-Combustion* hinzugefügt, welche von Lyngfelt und Leckner [33] in einer Studie zur Hochskalierung von CLC ermittelt wurden. Auffällig ist, dass sich alle ermittelten Kosten in der gleichen Größenordnung befinden. Durch das Verfahren *Chemical-Looping-Combustion* kann demnach am wirtschaftlichsten CO₂ abgeschieden werden, das teuerste Verfahren dieses Vergleiches ist *Post-combustion-capture*.

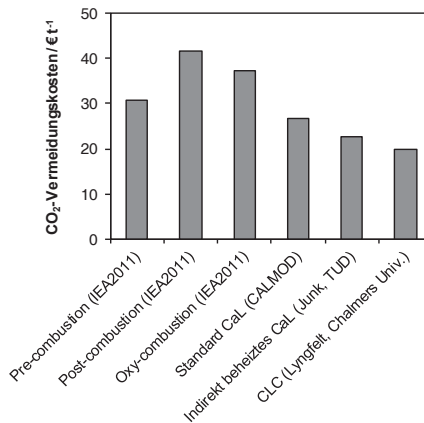


Abbildung 1.4: Kosten für die Vermeidung von CO₂ für unterschiedliche Abscheideverfahren [12, 33, 36, 37], eigene Darstellung

Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten der Daten lässt sich jedoch keine belastbare Aussage über das ökonomischste und somit attraktivste Abscheideverfahren treffen. Die größten Unsicherheiten, die in die Kostenrechnung einfließen, können nach der Studie von Junk et. al [12] nach aufsteigender Unsicherheit definiert werden als:



- Einfluss des **Brennstoffpreises**, welcher - je nach Brennstoffversorgung - stark von der Entwicklung des Rohstoffpreises abhängt.
- Einfluss der **Betriebskosten**, welche sich unter anderen aus Personalkosten, Versicherungsbeiträgen, Instandhaltungskosten und Steuern zusammensetzen.
- Einfluss der **Kapitalkosten** durch mehrere Faktoren, wie zum Beispiel die Unsicherheiten der Kosten für Apparate oder Unsicherheiten in Bezug auf die Finanzierung.
- Einfluss der jährlichen **Betriebsstunden** der Anlage, welche auch als Ausnutzungsgrad definiert werden können.

Die Ähnlichkeit der CO₂-Vermeidungskosten der verschiedenen Prozesse sowie die beschriebenen Unsicherheiten in den Kostenrechnungen unterstreichen die Wichtigkeit weiteren Forschungsaufwandes im Bereich der CO₂-Abscheidung. Dies wird auch durch Kalkulationen der *International Energy Agency* aus dem Jahr 2014 deutlich [38]. In der relevanten Studie wurden die CO₂-Vermeidungskosten von *Pre-combustion-capture* (96-99 €/t CO₂, + 211-321 %), *Post-combustion-capture* (65 €/t CO₂, + 56 %) und *Oxyfuel-combustion* (61 €/t CO₂, + 63 %) deutlich höher eingeschätzt als drei Jahre zuvor, sodass die CO₂-Abscheideverfahren der zweiten Generation (*Carbonate-Looping*, *Chemical-Looping-Combustion*) deutlich an wirtschaftlicher Attraktivität hinzugewinnen. Basierend auf dieser Einschätzung lässt sich die Motivation dieser Arbeit sowie die Aufgabenstellung ableiten.

1.5 Motivation und Aufgabenstellung

Aufgrund der steigenden CO₂-Konzentration in der Atmosphäre sowie getrieben durch den stetigen respektive wachsenden Bedarf an Energie werden zur Begrenzung der Erderwärmung auf 1.5 bzw. maximal 2 °C verschiedene Maßnahmen unumgänglich sein. Neben Maßnahmen wie Verbrauchsreduktion oder CO₂-freier Stromerzeugung bieten CCS/CCU-Verfahren die Möglichkeit von nahezu emissionsfreier, wetterunabhängiger und somit sicherer Stromerzeugung. Da sich bis zum heutigen Zeitpunkt keines der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Verfahren als Schlüsseltechnologie herausgestellt hat, sollte die Entwicklung verschiedener Technologien weiter vorangetrieben werden. Neben *Carbonate-Looping* bietet *Chemical-Looping-Combustion* im Vergleich zu anderen CO₂-Abscheidetechnologien niedrige