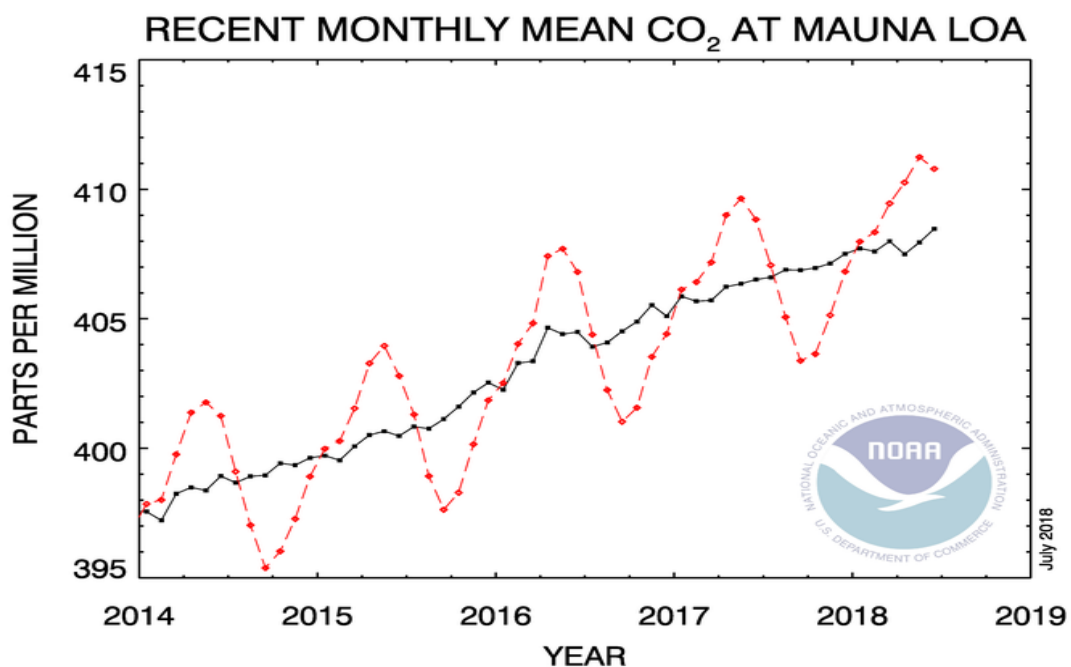


András ERDŐHELYI

DAS KOHLENDIOXID: GEFÄHRDET ES DIE WELT ODER IST ES EIN GRUNDSTOFF DER CHEMIEINDUSTRIE?

Heutzutage haben wir das Gefühl, dass das Wetter sich ändert und es immer wärmer wird. Viele denken daran, dass die Ursache der Veränderung die Zunahme der Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre ist. Das Kohlendioxid (CO_2) ist eines der wichtigsten und wohl bekanntesten Treibhausgase, dessen Konzentration in der Atmosphäre durch menschliche Aktivitäten erhöht wird. Die Erde empfängt Energie von der Sonne in Form von ultravioletter, sichtbarer und nahinfraroter Strahlung. Etwa 26% der einfallenden Sonnenenergie werden von der Atmosphäre und den Wolken in den Weltraum reflektiert, und 19% werden von der Atmosphäre und den Wolken absorbiert.¹ Der größte Teil der verbleibenden Energie wird an der Oberfläche der Erde absorbiert. Strahlung, die in Wärmeenergie umgewandelt wird, verursacht die Emission von Infrarotstrahlung zurück in die Atmosphäre, aber ein Teil dieser Strahlung wird von den Treibhausgasen wie Kohlendioxid absorbiert.

Die Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre ist seit der industriellen Revolution dramatisch angestiegen. Nach Ansicht vieler Wissenschaftler führte die höhere CO_2 -Konzentration zu den Klimaveränderungen, dem Temperaturanstieg. Es wird allgemein akzeptiert, daß + 400 ppm die Schwelle ist, aber es wurde bereits erreicht.



Aktueller Monatsmittelwert CO_2 auf dem Vulkan Mauna Loa.

Die gestrichelte rote Linie mit Diamantsymbolen stellt die monatlichen Mittelwerte dar, die in der Mitte jedes Monats zentriert sind. Die schwarze Linie mit den Quadratsymbolen stellt dasselbe dar, nach Korrektur für den durchschnittlichen jahreszeitlichen Zyklus. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>

Natürlicher Kohlenstoff von Land und Meer bleibt ungefähr im Gleichgewicht und hat dies lange Zeit getan. Was passiert aber, wenn mehr CO₂ aus dem natürlichen Kohlenstoffkreislauf freigesetzt wird – durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe? Obwohl unsere Produktion von 29 Gigatonnen CO₂ im Vergleich zu den 750 Gigatonnen, die sich jährlich durch den Kohlenstoffkreislauf bewegen, vernachlässigbar scheint, summiert sich dies, weil das Land und der Ozean nicht alle zusätzlichen CO₂ absorbieren können. Etwa 40% dieses zusätzlichen CO₂ wird absorbiert aber der Rest bleibt in der Atmosphäre und führt zur Erhöhung der CO₂-Konzentration.

Die globale mittlere Oberflächentemperatur erhöhte sich von 1880 bis 2017 ungefähr um 1.2 - 1.4 °C.² Wenn wir den weiteren Temperaturanstieg verhindern wollen, müssen wir die Steigerung der Kohlendioxidemissionen verhindern. Wenn wir die CO₂-Konzentrationserhöhung nicht reduzieren oder sogar stoppen können, dann kann CO₂ unsere Welt wirklich gefährden. Trotz unterschiedlicher internationalen Vereinbarungen sind die CO₂-Emissionen vor allem aufgrund neuer Wirtschaftsmächte wie China und Indien weiter angestiegen. Die Pro-Kopf-CO₂-Emissionen sind jedoch in den USA die höchsten (16,1 Tonnen pro Jahr), während in Indien es nur 1,9 Tonnen pro Jahr ist.³

Zurzeit könnte die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre auf drei Arten reduziert werden:

- Kontrolle der CO₂-Emission
- CO₂-Abscheidung und -Speicherung (CCS-Technologien). In diesem Fall sinkt die CO₂-Konzentration schnell, aber bei einem eventuellen CO₂-Austritt kann es zu Problemen führen; die sichere Lagerung ist die wichtigste.
- CO₂-Abscheidung und -Nutzung (CCU-Technologien). Dies erfordert erhebliche Menge von Energie, aber dies führt auch dazu, dass der Nutzung erneuerbarer Energien mehr Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Es gab immer eine Debatte darüber, ob CO₂ eine Verschwendung oder ein Reichtum als Ausgangsmaterial ist, und diese Debatte geht weiter. Als unmittelbar verfügbare CO₂-Quellen kommen dabei industrielle Anlagen (zum Beispiel Zement- und Kalkindustrie, Eisen- und Stahlindustrie, Raffinerien, petrochemische Industrie) und Kraftwerke in Frage, die CO₂ in höherer Konzentration emittieren. Allein die in diesen Prozessen emittierte CO₂-Menge ist mehr als 13 Gigatonnen pro Jahr. Diese Emissionen könnten auf einfachste Weise erfasst werden, und dieses CO₂ könnte gespeichert werden und könnte als Ausgangsmaterial in großem Maßstab verwendet werden.

Um emittiertes CO₂ zu nutzen, muss dieses zunächst durch sog. Abscheidungstechnologien (*capture technologies*) eingefangen werden. Im Rahmen des Abscheidungsverfahrens wird Luft oder andere emittierte Gase mit einem flüssigen oder festen Sorptionsmittel in Kontakt gebracht, das mit CO₂ reagiert und es auf diese Weise aus der Luft oder aus den Gasen entfernt. Das von CO₂ gereinigte Gas wird in die Atmosphäre abgegeben, während das CO₂-gesättigte Sorptionsmittel regeneriert wird. Das separierte und aufgefangene CO₂ ist zur weiteren Verarbeitungen verfügbar.

Die CO₂-Abscheidung ist mit verschiedenen Methoden möglich. Wir können das CO₂ mit Alkalihydroxid Lösungen (NaOH, Ca(OH)₂), oder mit verschiedenen organischen Aminen reagieren lassen. Diese Methoden sind schon als industrielle Verfahren verfügbar. CO₂ könnte an verschiedenen Feststoffen (Zeolithen, aktivierten Carbon, verschiedene Metalloxiden) adsorbieren lassen. Diese Verfahren sind noch nicht implementiert, da die Kapazität und Selektivität der verfügbaren Adsorbens gering ist. Weitere Trennverfahren sind Membranfilter, und einige Polymermembranen werden bereits in der Industrie verwendet.

Wenn CO₂ aus der Atmosphäre oder aus einem anderen Gas extrahiert und gebunden wird, stellt sich die Frage, wo es gespeichert werden kann. Die Auswahlmöglichkeiten sind unterirdische geologische Lagerung oder Ozeanspeicher. Unterirdische geologische Lagerung ist in vielen verschiedenen geologischen Umgebungen möglich. Die besten Gebiete für die Speicherung von CO₂ befinden sich unter Felsen, Schiefer mit geringer Permeabilität, oder Salzschiefer, da sie das CO₂ physikalisch einfangen. CO₂ kann in ehemaligen Ölfeldern, Gasfeldern oder Kohleflözen gespeichert werden und kann auch für die Rückgewinnung von Öl (EOR, *enhanced oil recovery*) oder Gas (EGR) verwendet

werden. Was bedeuten diese Methoden? CO_2 in einem Reservoir, das tiefer als 650 m ist, befindet sich im überkritischen Zustand. Bei hohem Druck ist CO_2 mit dem Öl mischbar, was zu einer Schwellung des Öls und einer Verringerung der Viskosität sowie zu einer Oberflächenspannung mit dem Reservoirgestein führt. Bei Niederdruckreservoir oder Schwerölen bildet CO_2 eine nicht mischbare Flüssigkeit oder vermischt sich nur teilweise mit dem Öl. Es kann Ölquellungen auftreten, und die Ölviskosität kann immer noch signifikant verringert werden. Bei diesen Anwendungen kehrt die Hälfte bis zwei Drittel des eingeführten CO_2 mit dem produzierten Öl zurück und wird normalerweise erneut in das Reservoir injiziert, um die Betriebskosten zu minimalisieren. Was den Ozeanspeicher betrifft, nach einigen Schätzungen hat das Meer bereits 40% unserer Kohlenstoffemissionen absorbiert. CO_2 -Gas kann direkt in den Ozean in 1-3 km Tiefe injiziert werden, wo es sich im Wasser auflöst, während es aufsteigt. Wenn es noch tiefer abgelagert wird, wird der Druck es verflüssigen und da es dichter als Wasser ist, wird das CO_2 auf dem Meeresboden untergetaucht bleiben.

Warum kann die unterirdische geologische Lagerung oder der Ozeanspeicher gefährlich sein? Das potentielle Problem in geologischen Speichersystemen ist die Fähigkeit, dass das injizierte CO_2 austritt und in die Atmosphäre ausbricht. Das CO_2 kann durch Poren in Gesteinen oder Schiefer, durch Öffnungen in Verwerfungen und Brüchen ausbrechen. Forschungen und Entwicklungen werden derzeit durchgeführt, um zu sehen, wie dieses Leck in den zahlreichen Arten von Lagerbereichen verhindert werden kann. Was ist das Problem mit dem Ozeanspeicher? Die steigende CO_2 -Konzentration verursacht Veränderungen in der Chemie der Ozeane, die das Meeresleben schädigen könnte, wenn sie weiter steigt.⁴ Wenn Ozeanwasser einen Zusatz von CO_2 absorbiert, steigt der Säuregehalt (seit der industriellen Revolution ist der pH-Wert von 8,2 auf 8,1 gefallen) und um diesen Anstieg zu neutralisieren, löst sich die Karbonat Materialien im Meeresboden auf und schafft ein Gleichgewicht. Das auf dem Meeresboden untergetauchten CO_2 könnte wegen eines Erdbebens oder wegen der Änderung der Strömung in Ozean plötzlich einfach ausbrechen.

Von den oben genannten Problemen scheint die Speicherung von CO_2 für eine längere Zeit nicht die beste Lösung zu sein, um den Kohlendioxidgehalt in der Atmosphäre zu verringern, da die gespeicherten Gase plötzlich in die Atmosphäre zurückkehren könnten. So stellt die erhöhte CO_2 -Konzentration eine Gefahr für unsere Welt dar.

Da stellt sich die Frage, was wir tun müssen? Es sieht so aus, dass die beste Lösung die Nutzung von Kohlendioxid würde! Was wäre die Motivation, die Technologien zur CO_2 -Abscheidung und -Verwendung zu nutzen?

- Die verbindlichen internationalen Klimaabkommen. Im Pariser Abkommen (2015) stimmten die Regierungen zu, dass ein langfristiges Ziel ist, den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur auf deutlich unter 2 °C (über dem vorindustriellen Niveau) zu halten; weiterhin dass die globalen Emissionen so schnell wie möglich ihren Höhepunkt erreichen müssen.
- Ein ausreichend hoher Preis für CO_2 -Emissionen.
- Relativ billige Technologien zur CO_2 -Transformation und Produkte, die aus CO_2 hergestellt werden können.
- Billige und erneuerbare Energie, weil die Umwandlung von Kohlendioxid in wertvollere Verbindungen Energie benötigt und daher diese Technologien relativ teuer sind.

Über das Klimaabkommen wollte ich nicht schreiben, denn es gehört leider zu der Politik. Der Preis für CO_2 -Emissionen, auch Kohlenstoffpreis genannt, ist ein Preis, der für Emissionen von Kohlenstoffdioxid gezahlt werden muß. Der CO_2 -Preis dient dazu, externe Kosten der Kohlendioxidfreisetzung zu internalisieren. Der CO_2 -Preis muß für jede Tonne CO_2 bezahlt werden, die ausgestoßen wird. Im vergangenen Jahr sind die CO_2 -Preise von 5 € um rund 15 € gestiegen⁵ und werden 2020 voraussichtlich zwischen 20 und 40 USD und 2040 zwischen 40 und 60 USD liegen. Diese Prognose basiert auf verschiedenen Faktoren, die sich auf die Kohlenstoffpreise auswirken. Dazu gehören etwas aggressivere Emissionsreduktionsziele, Verfügbarkeit oder Kosten von technologischen Alternativen wie Kern-, Biomasse- und Kohlenstoffabscheidung. Es scheint so, dass dieser CO_2 -

Preis hoch genug sein wird, um die CO₂-Nutzungstechnologien zu unterstützen, um Investoren Planungssicherheit zu bieten und um einen Anreiz zu geben, in kohlendioxidarme Technologien zu investieren. Man soll erwähnen, dass es 2008 schon ~ 30 \$/t und Anfang 2017 nur etwa 5 \$/t war. Dies bedeutet auch, dass die Prognose ziemlich unsicher ist.

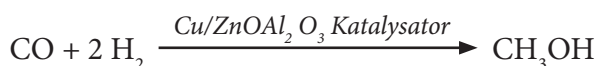
Es gibt mehrere industrielle Prozesse, bei denen CO₂ verwendet wird, wie Harnstoff (urea)-Synthese, Salizylsäure-Synthese, Reduktion von CO₂ zu Methanol, zu Ameisensäure, zu Oxalsäure, Herstellung von Polycarbonate usw. Es gibt weiterhin viele andere Versuche CO₂ in wertvollere Verbindungen umzuwandeln, aber alle sind in der Versuchsphase und es ist kaum glaubhaft, dass einer von ihnen den CO₂-Gehalt in der Atmosphäre in naher Zukunft signifikant senken könnte.

Die Menge aller Produkte, die auch aus CO₂ produziert werden können, beträgt nur 242 Mt (wie Methanol, Harnstoff, Salizylsäure, Ameisensäure, Acrylsäure usw.), während die Kohlenstoffemission nur aus den großen stationären Quellen mehr als 13,4 Gt beträgt. Das bedeutet, dass die konventionellen Produkte und Technologien zur CO₂-Nutzung, die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre nicht beeinflussen können.⁶ Wir müssen andere Möglichkeiten, andere Reaktionen für die Nutzung von Kohlendioxid finden. Der Sektor mit den höchsten CO₂-Emissionen ist die Energiewirtschaft und der Transport, daher müssen wir in diesen Bereichen Lösungen finden.

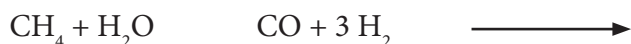
Methan und Methanol, die bei der Hydrierung von Kohlendioxid erzeugt werden können, könnten entweder in der Energiewirtschaft oder im Transportwesen als Treibstoff verwendet werden. Diese Technologien könnten zur Speicherung von Elektrizität auch beitragen, weil das größte Problem mit der Erzeugung der erneuerbarer Energie (Wind- und Solarenergie) die Fluktuation ist. Mit dem Strom aus erneuerbaren Energien wird Wasser zersetzt und der entstehende Wasserstoff kann zur Umwandlung von CO₂ genutzt werden.

Als unser erster Artikel 1980 über die CO₂-Hydrierung zu Methan veröffentlicht wurde⁷, sagten einige Kollegen, dass es ein Unsinn ist, weil damals der Wasserstoff hauptsächlich aus der Reaktion von Methan und Wasser hergestellt werden konnte. Heute gibt es schon verschiedene industrielle Projekte und Pilotanlagen zur CO₂-Methanisierung, meistens in Deutschland.⁸

Methanol wird derzeit in der Reaktion von



hergestellt, aber das CO + H₂-Gemisch, das Synthesegas wird bei der CH₄-Reformierung erzeugt.



und diese Reaktion erfordert viele Energie. Es ist also nicht wirklich ein umweltfreundlicher Prozess.

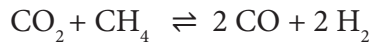
Methanol kann in der Reaktion



auch produziert werden.

Wenn das H₂ aus der Elektrolyse von Wasser kommt und der Strom eine erneuerbare Quelle hat, ist es eine umweltfreundliche Technologie. Der Nobel-Preisträger *Olah* schlägt vor, Kohlendioxid aus der Luft durch Absorbieren an geeignete Trägermaterialien anzureichern, aus denen es in konzentrierter Form wiedergewonnen werden könnte. Die erste auf diesem Grundsatz basierende Pilotanlage wurde 2012 eröffnet und befindet sich im geothermischen Kraftwerk *Svartsengi* in Island. Es wurde zu Ehren von *George Olah* benannt. Die Anlage gehört der Firma *Carbon Recycling International* (CRI). Das patentierte Verfahren nutzt CO₂ und H₂ als Rohstoff und transformiert sie in nachwachsenden Methanol; Sauerstoff ist das einzige Nebenprodukt, welches in der Elektrolyse des Wassers erzeugt wird. Das CO wird aus dem Geothermie-Kraftwerk *Svartsengi* gewonnen. Es liefert auch Strom für die Elektrolyse von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff. Diese Pilotanlage arbeitet bereits und produziert 4.500 t/Jahr Methanol.

Es gibt eine andere Möglichkeit, die Reaktion von CO₂ mit CH₄ zur Erzeugung von Synthesegas, woraus man verschiedene Chemikalien produzieren könnte.



Bei diesem Prozess reagieren zwei der Treibhausgase miteinander, aber dieses Verfahren ist noch nicht industrialisiert. Obwohl auf diesem Gebiet viele Arbeiten veröffentlicht wurden, arbeiten nur einige Pilotanlagen. Die Schwierigkeiten bei dieser Reaktion sind die folgenden:

- es ist sehr endotherm (247 kJ/mol),
- es ist eine Gleichgewichtsreaktion und die Umwandlungen bei 500 °C sind unter 30%,
- die 100%-ige Umwandlung kann über 900 °C erreicht werden,
- die Kohlenstoffbildung ist bei niedrigen Temperaturen signifikant, daher ist die Aktivität der Katalysatoren nicht stabil.

Im Titel wurde gefragt, ob Kohlendioxid eine Gefahr für die Welt darstellt oder ob es ein Rohstoff für die chemische Industrie ist. Wie gesehen, reicht es nicht aus, das CO₂ irgendwo auf der Welt zu speichern, oder das CO₂ in herkömmlichen Produkten zu konvertieren, um ein Gleichgewicht im Kohlenstoffkreislauf zu erreichen. Deswegen müssen wir das CO₂ in den Kohlenstoffkreislauf zurückbringen. Was ist nötig, um dieses Ziel zu erreichen?

Man muss viel erneuerbare Energie, weiterhin ausreichendes Budget und treibende Kraft für die Forscher haben, um die neue Technologie zu entwickeln. Es ist auch notwendig, dass die Politiker ein besonderes Interesse in diesem Bereich haben. Wenn dies alles geschieht, kann CO₂ wirklich ein wichtiger Bestandteil einer zukünftigen chemischen Industrie sein. Andernfalls, kann meiner Meinung nach eine steigende CO₂-Konzentration unsere Welt gefährden. Es scheint so, dass die führenden Politiker in Europa dieses Problem verstanden haben und alles tun wollen, um dieses schlechteste Szenario zu verhindern.

1 G. L. Stephens, J. Li, M. Wild, C. A. Clayson, N. Loeb, S. Kato, T. L'Ecuyer, P.W. Stackhouse Jr, M. Lebsock, T. Andrews
Nature Geoscience 5 (2012) 691–696.

2 NASA Goddard Institute for Space Studies, <http://data.giss.nasa.gov/gistemp>

3 Netherlands Environmental Assessment Agency
http://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=CO2ts_pc1990-2015

4 O. Hoegh-Guldberg, P. J. Mumby, A. J. Hooten, R. S. Steneck, P. Greenfield, E. Gomez, C. D. Harvell, P. F. Sale, A. J. Edwards, K. Caldeira, N. Knowlton, C. M. Eakin, R. Iglesias-Prieto, N. Muthiga, R. H. Bradbury, A. Dubi, M. E. Hatzioles, Science 318 (2007) 1737–1742.

5 <https://www.finanzen.net/rohstoffe/co2-emissionsrechte>

6 M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini J. CO₂ Utilization 3-4 (2013) 65–73.

7 F. Solymosi, A. Erdöhelyi J. Mol. Catal. 8 (1980) 471–474.

8 S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Fuel 166 (2016) 276–296.



Prof. Dr. András ERDŐHELYI ist 1949 in Szombathely (Ungarn) geboren. Er studierte Chemie an der Universität Szeged. Er promovierte 1973 in Szeged. Er begann seine wissenschaftliche Tätigkeit in der Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften an der Universität Szeged. Als Humboldt-Stipendiat arbeitete er in dem Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg 1984 und 1985. Seine wissenschaftlichen Aktivitäten liegen im Bereich der Katalyse und Oberflächenchemie. 1997 habilitierte er an der Universität Szeged und erhielt den Titel Doctor Scientiarum (DSc), höchste wissenschaftliche Qualifikation an der Ungarischen Akademie der Wissenschaften. Von 1997 bis 2009 hatte er einen Lehrstuhl für Festkörper- und Radiochemie Chemie inne, und von 2010 bis 2014 war er Lehrstuhlleiter für Physikalische Chemie und Materialwissenschaft der Universität Szeged. An seiner Universität war er der Leiter des Instituts für Chemie (2003 – 2009) und des Rates der Doktoratsschule für Chemie (2008 – 2014). Er erhielt das Széchenyi-Stipendium (1997), den Akademie-Preis (2001) und den Ungarischen Kreuzritterorden (2014). Er ist Mitglied des Rates der Internationalen Vereinigung der Katalysegesellschaften. Seit 2014 ist er Professor Emeritus an der Universität Szeged.