

CO₂ als Rohstoff

Alexis Bazzanella, Dennis Krämer, Martina Peters

Chemische Industrie und Energieversorger entwickeln Konzepte, die Kohlendioxid als Edukt in chemischen Prozessen nutzen, sowie Produkte, die es als Synthesebaustein enthalten.

◆ Die Emission von anthropogen erzeugtem Kohlendioxid beträgt derzeit weltweit etwa 29 Mrd. Tonnen pro Jahr.¹⁾ Die Prognosen der Internationalen Energie Agentur (IEA) im Referenzszenario gehen von einem Anstieg auf 34,5 Mrd. Jahrestonnen bis zum Jahr 2020 und auf 40,2 Mrd. Jahrestonnen bis 2030 aus.²⁾ Die projizierte Wachstumsrate des Verbrauchs an fossilen Brennstoffen würde mit einem Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperaturen um bis zu 6°C einhergehen.²⁾

Erklärtes internationales Ziel ist die Begrenzung des Klimawandels auf +2°C. Hierzu müsste die Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre bei etwa 450 ppm CO₂-Äquivalenten stabilisiert werden (450-Szenario). Die Europäische Union strebt bis zum Jahr 2012 eine Reduktion der CO₂-Emissionen um acht Prozent gegenüber dem Niveau von 1990 an, Deutschland will die Treibhausgasemissionen im gleichen Zeitraum um 21 Prozent und

bis zum Jahr 2020 sogar um 40 Prozent verringern.

Eine wesentliche Maßnahme bei der Emissionsminderung ist es, die Effizienz im Endenergieverbrauch radikal zu steigern. Energieeffizienz in Gebäuden, Industrieprozessen und dem Verkehrssektor kann den größten Beitrag zur Emissionsminderung bis zum Jahr 2030 leisten, nämlich über die Hälfte der Emissionseinsparungen des 450-Szenarios.²⁾ Diese Maßnahmen alleine reichen jedoch nicht aus, um das angestrebte Ziel zu erreichen.

Wohin mit dem CO₂?

◆ Neben einer gesteigerten Energieeffizienz stehen zwei Techniken im Fokus der wissenschaftlichen und politischen Diskussion: Zum einen die Abscheidung aus Kraftwerken, Transport und geologische Speicherung von CO₂ (CCS: Carbon Capture and Storage) und zum anderen die Abscheidung und stoffliche Nutzung von CO₂ (CCR: Carbon Capture and Reuse).

Der CCS wird ein großes Potenzial zur Minderung von CO₂-Emissionen zugemessen. Bei der Erdgasaufbereitung und der Düngemittelproduktion wird die CO₂-Abscheidung schon kommerziell eingesetzt, der großtechnische Einsatz bei Kraftwerken ist jedoch erst ab etwa dem Jahr 2030 zu erwarten. Zudem geht die Abscheidung mit erheblichen Einbußen des Kraftwerkswirkungsgrads einher – derzeit etwa 12 Pro-

zentpunkte.³⁾ Noch haften der geologischen Speicherung des abgetrennten CO₂ außerdem viele Unsicherheiten an, angefangen von der verfügbaren Speicherkapazität über die Speichersicherheit bis hin zur gesellschaftlichen Akzeptanz.

Die CCR zielt dagegen auf die Nutzung von CO₂ als Industriegas und als C₁-Baustein für chemische Umsetzungen. Die physikalische Nutzung von CO₂ als Industriegas ist vielfältig und reicht von der Kohlensäure in der Getränkeindustrie, der Verwendung als Schutzgas in der Lebensmittelindustrie, über Anwendungen als Kühl- und Kältemittel, als Reinigungsmittel in der Textilreinigung, in Feuerlöschern, als Extraktionsmittel bis hin zum Imprägnieren von Holz. Ferner wird CO₂ in Erdgas- und Erdölfelder eingepresst, um den Förderdruck und somit die Ausbeute der Lagerstätten zu erhöhen (Enhanced Oil Recovery, EOR; Enhanced Gas Recovery, EGR). Insgesamt liegt die derzeitige Nutzung von CO₂ als Industriegas bei etwa 20 Mio. Jahrestonnen.

Größere Bedeutung hat CO₂ als Synthesebaustein in chemischen Reaktionen. Der Einsatz von CO₂ als Reaktionspartner ist dabei keine grundlegend neue Entwicklung. Die Kolbe-Schmitt-Synthese von Salicylsäure aus Natriumphenolat und Kohlendioxid, die Adolph Kolbe schon 1860 beschrieben hatte, wird noch heute technisch eingesetzt. Unter den Reaktionen mit CO₂, die heute im industriellen Maßstab

◆ QUERGELESEN

- »» Insgesamt dienen derzeit 110 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr als Chemierohstoff, das sind weniger als 0,5 Prozent der weltweiten CO₂-Emissionen.
- »» Die stoffliche Nutzung von CO₂ bietet einen Zugang zu Produkten mit hoher Wertschöpfung, etwa Polymeren.
- »» Das Bundesforschungsministerium unterstützt in den nächsten fünf Jahren Projekte zur stofflichen Nutzung von CO₂ als Kohlenstoff-Baustein für chemische Produkte mit 100 Millionen Euro.

etabliert sind (Abbildung 1) ist die Harnstoffproduktion aus CO_2 und Ammoniak unter hohem Druck und Ammoniak unter hohem Druck und Ammoniak mengenmäßig am bedeutendsten: Die jährliche Produktionsmenge beträgt 146 Mio. Tonnen, entsprechend 107 Mio. Tonnen CO_2 . Das CO_2 wird direkt aus der Synthesegaserzeugung für die Ammoniakproduktion entnommen. Weiterhin zu nennen sind die Methanolproduktion aus wasserstoffreichem Synthesegas (30 Mio. Jahrestonnen unter Einsatz von 2 Mio. Tonnen CO_2), die Herstellung cyclischer Carbonate mit Epoxiden als Reaktionspartner (0,08 Mio. Tonnen; 0,04 Mio. Tonnen CO_2) und die Salicylsäure (0,07 Mio. Tonnen; 0,025 Mio. Tonnen CO_2).⁴⁾ Insgesamt dienen derzeit 110 Mio. Tonnen CO_2 pro Jahr als Chemierohstoff.

Limitierungen

◆ CO_2 hat als Synthesebaustein einige Nachteile: Mit einer freien Standardbildungsenthalpie von $-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist es thermodynamisch extrem stabil und das Endprodukt der Verbrennung. Hinzu kommt eine ausgeprägte kinetische Trägheit. Um diese Barrieren zu überwinden, sind Energiezufuhr – meist über energiereiche Reaktionspartner (Wasserstoff, Epoxide, Aziridine, Acetylen, Amine, Diene, Alkene etc.) – und Katalysatoren erforderlich.

Die Grundlagenforschung bemüht sich zur Zeit um elektrokatalytische oder photokatalytische Aktivierungswege^{5,6)} und die Realisierung von Dream Reactions mit CO_2 .

Zu diesen zählen die Hydrierung zu langkettigen Alkoholen, die Hydrocarboxylierung von Ketonen und Iminen, die Umsetzung zu Isocyanaten und Carbamaten und die Copolymerisation mit Olefinen.^{7,8)}

Probleme macht die Reinheit des eingesetzten Kohlendioxids: In katalytischen Umsetzungen darf CO_2 als Rohstoff keinerlei Katalysatorgifte enthalten. Als Quellen von CO_2 bieten sich somit zunächst (petro-)chemische Prozesse an, in denen CO_2 als relativ reines Nebenprodukt anfällt: die Ammoniak-Synthese, die Ethylenoxid-Herstellung, Raffinerieprozesse und die Erdgasreinigung. Für kleinere Mengen kommen auch die zahlreichen Fermentationsprozesse infrage. Ob sich CO_2 aus Rauchgas für die chemische Synthese eignet, hängt von den Abtrennungsprozessen ab und wird aktuell intensiv erforscht.

Nur eine genaue Analyse der Stoff- und Energiebilanzen kann zeigen, ob die stoffliche Nutzung von CO_2 in einem Prozess tatsächlich dessen CO_2 -Gesamtbilanz verringert. Die CO_2 -Bilanz aller Prozessschritte ist hierbei zu berücksichtigen, inklusiver der Herstellung der energiereichen Reaktionspartner und die Bereitstellung des zur Synthese eingesetzten CO_2 .

Neue Einsatzmöglichkeiten in chemischen Synthesen

◆ Über die etablierten Einsatzgebiete hinaus bietet die Herstellung von Methanol und dessen Folgeprodukten aus CO_2 das größte noch erschließbare Mengenpotenzial. Dies

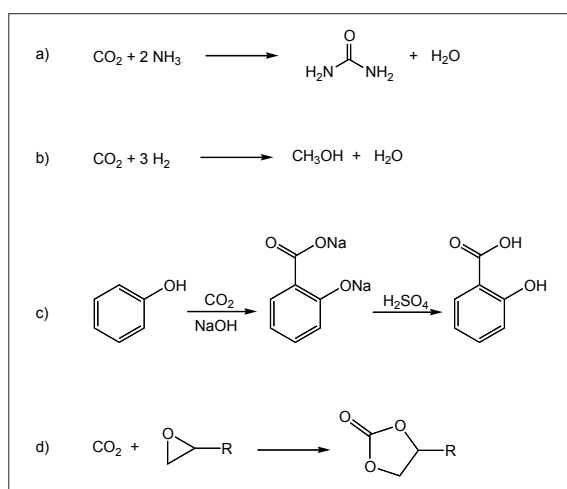


Abb. 1. Industrielle Prozesse mit Kohlendioxid als Reaktionspartner. a) Harnstoffsynthese; b) Methanolherstellung über CO_2 -reiches Synthesegas; c) Kolbe-Schmitt-Synthese zu Salicylsäure; d) Herstellung cyclischer Carbonate aus Epoxiden.

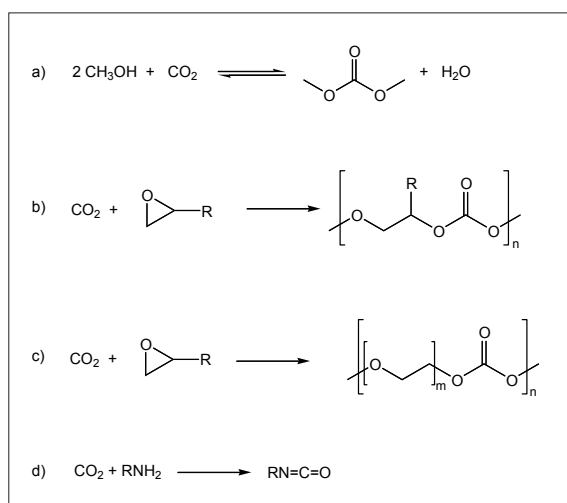


Abb. 2. a) Synthese von Dimethylcarbonat durch direkte Carboxylierung von Methanol; b) Alternierende Copolymerisation von CO_2 mit Epoxiden zu Polycarbonaten; c) Copolymerisation von CO_2 mit Epoxiden zu Polyetherpolycarbonatpolyolen; d) Umsetzung von CO_2 mit Aminen zu Isocyanaten. Dimethylcarbonat ist ein potenzieller Ersatz für Phosgen, Polycarbonate und Polyethercarbonatpolyole sind wichtige Zielprodukte für die chemische Industrie, letztere erschließen den Zugang zu Polyurethanen mit potenziell hohen Tonnagen.

gilt insbesondere für Kraftstoffe und Additive wie Dimethylether, Methyl-tert-butylether (MTBE) und Kohlenwasserstoffgemischen durch den Methanol-to-Gasoline-Prozess.

Interessant ist das Konzept des Sabatier-Prozesses:⁹⁾ $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Mit der Umwandlung von Kohlendioxid und Wasserstoff in Methan und Wasser erschließt er die nicht nutzbare fluktuierende Stromerzeugung regenerativer Energiequellen. Hierbei wird der Strom zur Wasserstoffherzeugung durch Elektrolyse von Wasser herangezogen. Das gebildete Methan könnte in das Erdgasnetz eingespeist werden.

Weitere relevante Methanolprodukte sind Formaldehyd und Methylmethacrylat (MMA) und deren Polykondensate oder Polymere wie Melamin-Formaldehydharze und PMMA.

Die dem CO_2 chemisch am nächsten stehende Industriechemikalie ist Ameisensäure. Diese ist zugänglich durch Hydrierung von CO_2 , beispielsweise durch homogene Ruthenium- oder Rhodiumkomplexe unter basischen Bedingungen.

Das derzeit noch durch oxidative Carbonylierung von Methanol hergestellte Dimethylcarbonat dient bereits heute direkt oder indirekt nach Umesterung mit Phenol zu Diphenylcarbonat als Phosgeneratz bei der Herstellung von Polycarbonaten. Die direkte Carboxylierung von Me-

thanol (Abbildung 2) ist möglich,¹⁰⁾ wurde technisch aber aufgrund thermodynamischer Limitierungen noch nicht umgesetzt.

Vielversprechend ist der Einbau von CO_2 in Polymere. In solchen Produkten ist CO_2 – im Gegensatz zu Kraftstoffen und vielen Feinchemikalien – auch über einen längeren Zeitraum gebunden. Bei der Nutzung von CO_2 für Polymere gibt es verschiedene Wege. Neben den Pfaden über die Reduktion von CO_2 zu Formaldehyd oder Oxalsäure zählen dazu u. a.:

- die Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 je nach Katalysatorsystem zu Polycarbonaten oder Polyetherpolycarbonatpolyolen (Vorstufe von Polyurethanen) (siehe Abbildung 2, S. 1227 und nachfolgend vorgestelltes Projekt Dream Production),
- die Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat über Dimethylcarbonat und Umesterung mit Phenol zu Diphenylcarbonat oder
- die Synthese von funktionalisierten cyclischen Carbonaten als Polymerbausteine.

Die Bildung von Carbonaten und Polycarbonaten aus CO_2 ist Gegenstand aktueller Forschungs- und Umsetzungsprojekte, denn sie macht umfangreiche Märkte im Chemie- und Kunststoffsektor zugänglich.

Stoffliche CO_2 -Nutzung und Klimaschutz

◆ Das Mengenpotenzial der stofflichen Nutzung ist begrenzt. Der maximale weltweite CO_2 -Bedarf für Polymere und andere Chemiebasisprodukte wird derzeit auf etwa 178 Mio. Jahrestonnen CO_2 geschätzt. Gemessen an der weltweiten anthropogenen CO_2 -Emission sind das knapp über 0,6 Prozent. Das Mengenpotenzial für die Umsetzung zu Kraftstoffen ist etwa zehnfach höher, aus CO_2 -Bilanzgründen lässt es sich aber nur sinnvoll erschließen, wenn der zur Reduktion von CO_2 benötigte Wasserstoff aus regenerativen Quellen stammt. Selbst unter idealen Bedingungen könnte so nur ein Äquivalent von wenigen Prozent der weltweit anfallenden CO_2 -Emissionen in chemischen Produkten und Kraftstoffen verwertet werden.

Auch wie lange CO_2 fixiert ist, hängt stark vom Produkt ab. Die Zeit reicht von unmittelbarer Wiederfreisetzung bei Kraftstoffen bis zu Jahrzehnten bei Polymeren.

Die stoffliche Nutzung von CO_2 in chemischen Synthesen kann daher keine bedeutende CO_2 -Reduktion erreichen, zumal die erforderliche CO_2 -Bilanz für die etablierten und noch zu entwickelnden Prozesse meist noch nicht vorliegt.

CO_2 als Synthesebaustein bietet aber einen Zugang zu Produkten mit

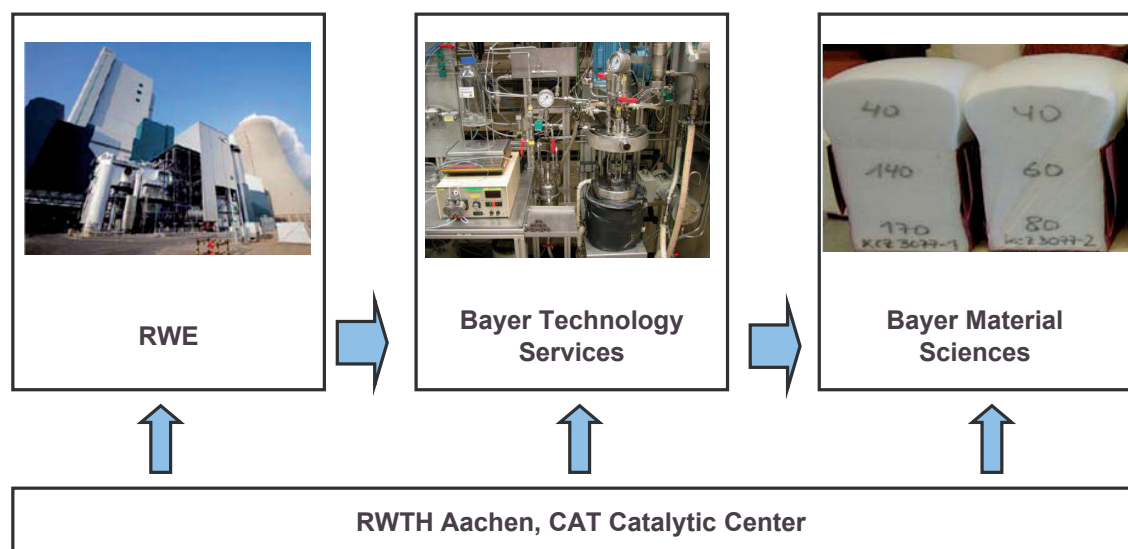


Abb. 3. Konsortium des Projekts „Dream Production“.

hoher Wertschöpfung, die zu wirtschaftlich selbst tragfähigen Konzepten der CO₂-Nutzung führen. Damit können sie einen wichtigen Beitrag in einer Gesamtstrategie zum Umgang mit CO₂ und zum nachhaltigen Umgang mit natürlichen Ressourcen leisten.

Dream Production

◆ Im Projekt „Dream Production – Technische Erschließung von CO₂ als Synthesebaustein für Polymere“ arbeiten Forscher von Bayer Material Science und Bayer Technology Services zusammen mit dem Energieversorger RWE sowie der RWTH

Aachen an einer nachhaltigen Verwertung von CO₂. Im Mittelpunkt steht die Errichtung und Inbetriebnahme einer Pilotanlage, die Polyetherpolycarbonatpolyole im Kilogramm-Maßstab produzieren soll. Diese werden im Projektverlauf zu Polyurethanen weiterverarbeitet, die sich nicht nur als Gebäudedämmung und als Leichtbauteile in der Automobilindustrie eignen, sondern unter anderem auch für Matratzen und Polstermöbel. Damit eröffnet ein erfolgreicher Projektabschluss den Weg zu einer großindustriellen Anwendung.

Das Projektconsortium ist eine bisher einmalige Kooperation zwi-

◆ Forschungsförderung des BMBF zur stofflichen Nutzung von CO₂

Mit der Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ unterstützt das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für fünf Jahre Verbundvorhaben zu CCR und zu energieeffizienten chemischen Verfahren mit insgesamt 100 Millionen Euro. Gefördert werden Projekte zur stofflichen Nutzung von CO₂ als Kohlenstoff-Baustein für chemische Produkte mit den folgenden Inhalten:

- Untersuchung und Weiterentwicklung von möglichen Routen zur CO₂-Aktivierung unter Einbeziehung vor- und nachgelagerter Schritte, z. B. die intelligente Herstellung hochenergetischer Reaktionspartner für CO₂;
- Nutzung von CO₂ als Baustein reaktiver Zwischenprodukte;
- Entwicklung von Alternativsynthesen mit CO₂ als Kohlenstoff-Baustein;
- photoelektrochemische oder photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff für die Umsetzung mit CO₂;
- Entwicklung von robusten Katalysatoren zur stofflichen Nutzung von unreinem CO₂, z. B. aus Kraftwerksabgasen.

Bislang werden vier Verbundprojekte und eine Nachwuchsgruppe gefördert:

- Dream Reactions – Stoffliche Verwertung von CO₂; Projektleitung: Aurel Wolf, Bayer Technology Services.
- CO₂ als Polymerbaustein; Projektleitung: Anna-Katharina Ott, BASF.
- Dream Production – Technische Erschließung von CO₂ als Synthesebaustein für Polymere; Projektleitung: Christoph Gürtler, Bayer Material Science.
- CO₂RRECT – Verwertung von CO₂ als Kohlenstoff-Baustein unter Verwendung überwiegend regenerativer Energie; Projektleitung: Aurel Wolf, Bayer Technology Services.
- Orgkokat: Neue Organokatalysatoren und kooperative Katalyseverfahren für die stoffliche Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein; Nachwuchsgruppe; Kontakt: Thomas Werner, Leibniz-Institut für Katalyse.

Weitere Projekte werden in Kürze starten.

Kurzfassungen der Projektinhalte sind unter www.chemieundco2.de erhältlich.

schen Energie- und Chemiewirtschaft. Es bildet die gesamte Wertschöpfungskette der CO₂-Nutzung ab – von der Quelle bis zum Produkt (Abbildung 3, S. 1228). Das Bundesministerium für Bildung und Forschung fördert die vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt als Projektträger betreute Initiative in den kommenden drei Jahren mit insgesamt über 4,5 Mio. Euro.

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, Prozesse zur technischen Erschließung von CO₂ als Synthesebaustein für Polymere zu entwickeln. Dazu wird kohlestämmiges CO₂ aus dem Rauchgasstrom eines Braunkohlekraftwerkes abgetrennt und in einer CO₂-Verflüssigungs- und Abfüllanlage verfügbar gemacht. So wird Braunkohlen-CO₂ erstmals für die chemische Synthese zum Einsatz kommen.

Der Fokus der Verwendung von CO₂ als C₁-Baustein liegt auf der Herstellung von Polyetherpolycarbonatpolyolen aus CO₂ und Propylenoxid. Diese anspruchsvollen Reaktionen, bei denen die Aktivierung des reaktionsträgen CO₂-Moleküls eine zentrale Rolle spielt, soll im Labormaßstab realisiert werden. Anschließend ist die Übertragung auf eine kontinuierlich betriebene Miniplant-Anlage geplant.

Aus Polyetherpolycarbonatpolyole sollen im anschließenden Schritt Polyurethan-Werkstoffe entstehen, die auf ihre Materialeigenschaften sowie ihre Konkurrenzfähigkeit mit bereits im Markt etablierten Produkten hin untersucht werden sollen. Parallel hierzu wird die gesamte neue Wertschöpfungskette im Rahmen einer Ökoeffizienzanalyse mit bestehenden Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen verglichen.

Die Forschungsbasis sollen weitere Ideen erweitern, zum Beispiel die Synthese von Isocyanaten aus CO₂ und Aminen. In Kombination mit der Herstellung von Polyetherpolycarbonatpolyolen würde diese Art der Isocyanat-Synthese einen umfassenden Zugang zu Polyurethanen auf Basis von CO₂ als Rohstoff erlauben.

Der Einsatz von CO₂ als Rohstoff zur Herstellung von Polymeren ebnet so den Weg zu einem Wandel von petrochemischen hin zu alternativen Rohstoffquellen.

Alexis Bazzanella, Jahrgang 1968, leitet die Gruppe Forschungs- und Projektkoordination der Dechema, Frankfurt. Er studierte Chemie an der TU Darmstadt. Nach Promotion und anschließender dreijähriger FuE-Tätigkeit bei Evotec OAI in Hamburg wechselte er im Jahr 2001 zur Dechema. Fachlich betreut er insbesondere die Themen Prozessintensivierung und Klimaschutz.



Dennis Krämer, Jahrgang 1980, ist seit Ende 2008 als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Dechema tätig. Er studierte Umwelttechnik/ Umweltmesstechnik an der FH Wiesbaden und fertigte seine Diplomarbeit am National Center for Atmospheric Research in Boulder, USA, an. In der Arbeitsgruppe Forschungs- und Projektkoordination ist seine Hauptaufgabe die wissenschaftliche Begleitung des BMBF Förderschwerpunkts „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“.



Martina Peters, Jahrgang 1980, studierte Chemie an der RWTH Aachen und promovierte dort bei Walter Leitner. Nach Forschungsaufenthalt bei Shell und im CAT Catalytic Center arbeitet Sie bei Bayer Technology Services an der stofflichen Nutzung von CO₂.



Literatur

- 1) IPCC Climate Change 2007: The Physical Science Basis: K. L. Denman, et al., 2007: Couplings between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Hrsg.: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 2) World Energy Outlook 2009, International Energy Agency/OECD, Paris.
- 3) IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Hrsg.: B. Metz, O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, L. A. Meyer]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 4) 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.
- 5) W. Y. Lin, H. X. Han, H. Frei, J. Phys. Chem. B 2004, 108 (47), 18269–18273.
- 6) H. Yamashita, K. Ikeue, M. Anpo, in: CO₂ Conversion and Utilization, American Chemical Society [Hrsg.: C. S. Song, A. M. Gaffney, K. Fujimoto], Washington, DC, ACS Symposium Series, 2002, 809, 330–343.
- 7) T. Sakakura et al. Chem. Rev. 2007, 107, 2365–2387.
- 8) A. von Wangelin, ChemSusChem 2008, 1, 565–568.
- 9) Energiekonzept 2050 – Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100% erneuerbaren Energien, Fachausschuss „Nachhaltiges Energiesystem 2050“ des Forschungsverbunds Erneuerbare Energien, Juni 2010.
- 10) D. Ballivet-Tkatchenko et al., Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate, Catalysis Today 2006, 115, 80–87.
- 11) ACS, Facts & Figures for the Chemical Industry. Chem. Eng. News, 2000, 26, 48–89.

Anzeige

Wir suchen Kaufgelegenheiten für Unternehmen im Bereich der Auftrags-synthese und der chemischen Auftragsforschung und/oder kleinere Unternehmen die im Bereich der Katalogchemikalien tätig sind mit einer eigenen Produktpalette.

Senden Sie Angebote unter
Chiffre NA1210 bitte per E-Mail an nachrichten@gdch.de.