

Nutzung von CO₂ aus Luft als Rohstoff für synthetische Kraftstoffe und Chemikalien

Studie im Auftrag des Ministeriums für Verkehr Baden-Württemberg

Dezember 2020

Dominik Heß, Michael Klumpp, Roland Dittmeyer

Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT)



Foto: M. Breig und A. Bramsiepe, KIT

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Executive Summary	III
Abkürzungsverzeichnis.....	I
Symbolverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	IV
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Direct Air Capture (DAC).....	2
2.1. Hochtemperatur Verfahren (HT-DAC)	3
2.2. Niedertemperatur Verfahren (LT- DAC).....	6
2.3. Andere DAC-Technologien.....	8
2.4. Potential und Evaluation der Technologien	10
3. CO ₂ Abscheidung aus Punktquellen.....	12
3.1. Technologien und Prozesse.....	13
3.1.1. Gaswäsche	13
3.1.2. Membranverfahren.....	14
3.1.3. Kryogene Destillation	14
3.1.4. Druckwechseladsorption (PSA).....	15
3.1.5. Oxy-Combustion	15
3.1.6. Carbonate- Looping	15
3.1. Energiebedarf und Kosten für CO ₂ aus Punktquellen	16
3.2. Potential und Bedarf an CO ₂ in 2050.....	19
3.3. Platzbedarf BECCS / DACCS	20
4. Power-to-X Pfade.....	21
4.1. Synthesegasproduktion.....	21
4.1.1. Wasserstoffproduktion.....	21
4.1.2. Rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS)	22
4.1.3. Co-Elektrolyse.....	23
4.2. PtL-Verfahren.....	23
4.2.1. Fischer-Tropsch-Synthese (FTS)	23
4.2.2. Methanolsynthese	24
4.3. Sicht der Firmen im PtL-Kontext.....	24
4.4. Synergien mit CO ₂ -Capture.....	25
4.4.1. Synergien mit HT-DAC und Punktquellen.....	26
5. Prozesssimulationen	27

5.1. Synthesegaserzeugung.....	28
5.1.1. rWGS (rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion).....	28
5.1.2. SOEC.....	29
5.2. Synthese.....	31
5.2.1. MeOH.....	31
5.2.2. FTS.....	32
5.3. Peripherie.....	32
5.3.1. Kompression und Entspannung.....	32
5.3.2. Separation.....	33
5.4. Energetische Analyse.....	33
5.4.1. Pinch- Analyse.....	33
5.4.1.1. Allgemein.....	33
5.4.1.2. Anwendung.....	34
5.4.2. Strombedarf.....	35
5.4.3. Wirkungsgrade.....	35
5.4.4. Wärmeintegration von DAC.....	35
5.5. Ergebnisse.....	36
5.5.1. rWGS+ MeOH.....	37
5.5.2. rWGS+ FTS.....	37
5.5.3. SOEC+ MeOH.....	38
5.5.4. SOEC+ FTS.....	38
5.5.5. Vergleich.....	52
5.6. Kostenstruktur vom PtL-Kraftstoffen.....	53
5.7. Einschätzung zur Implementierung in Baden- Württemberg.....	55
6. Möglicher Markthochlauf von DAC.....	55
7. Fazit.....	59
8. Anhang.....	60
9. Literaturverzeichnis.....	68

Executive Summary

Kann der CO₂- Ausstoß nicht auf null Gefahren werden, müssen negative Emissionen erzeugt werden, damit Deutschland THG-neutral wird

Um die Klimaziele des Weltklimarates IPCC einzuhalten, müssen die THG-Emissionen bis 2050 bilanziell null erreichen. Bis dahin geschene Emissionen über dem THG-Budget, sowie weiter bestehende Ausstöße, müssen aus der Atmosphäre entfernt werden. Dazu sind einerseits Pflanzen in der Lage, andererseits existiert mit DAC eine technische Lösung. Das gewonnene CO₂ kann entweder eingelagert und so dauerhaft gespeichert werden (CCS) oder in Produkte umgewandelt und so weiter genutzt werden (CCU).

Direct Air Capture (DAC) - ein Verfahren zur Gewinnung von CO₂ aus Luft

Zwei Hauptverfahrensvarianten stehen zur Gewinnung von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre zur Verfügung. Beides sind zweistufige Prozesse, bei denen zuerst bei Umgebungsbedingungen das CO₂ aus der Luft heraus „gefiltert“ wird. Danach muss der

hierfür benutzte „Filter“-Stoff bei erhöhter Temperatur unter Wärmezufuhr regeneriert werden, um das CO₂ in Reinform zu erhalten und ihn für den nächsten Zyklus wieder einsetzbar zu machen. Das Hochtemperatur-Verfahren (HT-DAC) benötigt für die Regeneration eine Temperatur von 900 °C, während das Niedertemperaturverfahren (LT-DAC) mit „nur“ 100 °C auskommt.

DAC benötigt 1400 bis 2500 kWh an (erneuerbarer) Energie, um eine Tonne CO₂ aus der Atmosphäre zu gewinnen

Neben elektrischer Energie, vorzugsweise erneuerbarem Strom, für Pumpen und Luftumwälzung, die etwa 200 bis 400 kWh/t_{CO₂} verursachen, wird vor allem Wärme benötigt, um die Regeneration durchzuführen. Die aufzuwendende Energie pro Tonne CO₂ ist bei beiden Verfahren vergleichbar, jedoch bestehen beim LT-DAC-Verfahren wesentlich mehr Möglichkeiten zur Nutzung von Abwärme für die CO₂-Gewinnung, bspw. aus der Industrie oder der Müllverbrennung. Im Gegensatz dazu muss für die hohe Temperatur beim HT-DAC aktuell Erdgas eingesetzt werden, da noch kein vollelektrisches System existiert. Die Emissionen aus der Verbrennung werden ebenfalls abgeschieden. Auch in puncto Skalierbarkeit gibt es Unterschiede: LT-DAC-Verfahren können

		Punktquelle				DAC	
		Zement		Abgas		2020	2050
		2020	2050	2020	2050	2020	2050
Konz.	%	14-33		7-45		0,04	
Kosten	€/t	15-140		30-130		125-800	41-82
Energiebedarf	kWh/t	>600		>330		k.A.	1400-2500

Tabelle 1: Kosten heute und prognostiziert für 2050. Die Zahlen für DAC beruhen auf Aussagen der DAC-Firmen Carbon Engineering, Climeworks und Global Thermostat. Die Daten für Punktquellen stammen aus der Literatur. Durch die technische Reife der Abscheidetechnologien wird hier keine weitere Kostensenkung angenommen.

* **PtL:** Power-to-Liquid (sinngemäß: Energie zu Flüssigkraftstoff) bezeichnet Prozesse, in welchen aus elektrischem Strom, Wasser und CO₂ oder CO Flüssigkraftstoff generiert wird.

****CCS:** Carbon Dioxide Capture and Storage (sinngemäß: CO₂-Abscheidung und Speicherung) bezeichnet die Abtrennung von CO₂ aus Luft oder Abgas und eine dauerhafte (meist geologische) Speicherung

*****CCU:** Carbon Dioxide Capture and Utilization (sinngemäß: CO₂-Abscheidung und Nutzung) bezeichnet die Abtrennung von CO₂ wie bei CCS, allerdings hier mit anschließender Weiterverwertung für bspw. synthetische Kraftstoffe (PtL).

auch bei kleinen und mittleren Anlagenkapazitäten sinnvoll umgesetzt werden, ohne dass die spezifischen Anlagen- und Betriebskosten überproportional steigen, wohingegen HT-DAC-Verfahren nur im großen Maßstab einsetzbar sind.

Drei Wettbewerber teilen sich den Großteil des derzeitigen DAC-Marktes

Die drei Firmen Carbon Engineering aus Kanada, Climeworks aus der Schweiz und Global Thermostat aus den USA sind die größten Wettbewerber in der DAC-Sparte. Während Carbon Engineering eine HT-DAC-Lösung entwickelt, konzentrieren sich die anderen beiden auf LT-DAC-Systeme. Alle Firmen sind an der Schwelle zum kommerziell einsetzbaren System und beginnen damit ihre Lösungen in Großprojekten zu demonstrieren, die sowohl CCU^{***}, als auch CCS^{**}-Anwendungen umfassen.

Eine Tonne CO₂ aus Luft kostet derzeit zwischen 150 und 800 USD/t_{CO2}

Innerhalb der erwähnten Großprojekte werden durch die Skalierung geringere Kosten ermöglicht. Diese sind durch energieoptimierten und massenproduzierten bzw. großskaligen Aufbau der Verfahren erreichbar. Durch weitere Verbesserungen sollen die Kosten nach Aussage der Firmen bis 2050 auf unter 50-100 USD/t_{CO2} sinken.

Wirtschaftlichkeit von DAC kann schon heute erreicht werden.

Die DAC-Anlagen können aktuell dann wirtschaftlich arbeiten, wenn ein funktionierender Emissionshandel vorliegt. So finanziert Carbon Engineering seine Anlage mittels des kalifornischen „low carbon fuel standard“, der aktuell CO₂-Preise um 200 USD/t_{CO2} bewirkt. Dieser Preis ergibt sich aus der gesamten CO₂-Intensität des Kraftstoffs im Vergleich zu einem gesetzlichen Referenzwert. Durch Entfernen von CO₂ aus der Atmosphäre können Zertifikate generiert werden, welche zum aktuellen Marktpreis gehandelt werden. Dadurch könne die Anlage nach Aussage von Carbon Engineering wirtschaftlich betrieben werden. Generell ist bis 2050 eine starke Kostenreduktion zu erwarten. In Tabelle 1 sind die erwarteten Kosten aufgelistet, welche von den jeweiligen Firmen zur Verfügung gestellt wurden. In der Literatur finden sich für Systeme, welche heute eingesetzt würden, etwas höhere Zahlen von 200-300 €/t_{CO2} als die geringsten Schätzungen der Firmen. Bis 2050 werden allerdings auch hier Kosten unter 100 €/t_{CO2} erwartet. (Fasihi et al., 2019)

CO ₂ €/t	Anteil CO ₂		Strompreis €/MWh	Anteil Strom		PtL-Kosten €/L	Referenz
	€/L	%		€/L	%		
37,75	0,085	3,1	105	1,85	67,5	2,74	(Albrecht et al. 2017)
11,29	0,060	2,3	105	1,87	73,1	2,56	(Becker et al. 2012)
37,59	0,1	2,9	140	2,31	68,1	3,39	(König et al. 2015)
37,59	0,1	3,6	105	1,73	62,5	2,77	Eigene Berechnung basierend auf (König et al. 2015; Albrecht et al. 2017)
37,59	0,1	7	20	0,33	24	1,37	
100	0,27	17	20	0,33	22	1,53	
250	0,67	34	20	0,33	17	1,93	

Tabelle 2: Kostenstruktur von PtL-Kraftstoffen für beispielhafte Standortszenarien mit unterschiedlichen Beschaffungspreisen für CO₂ und erneuerbarem Strom. Berechnungen basieren auf König et al. und deren simuliertem FTS-Prozess. Die Kosten wurden ausgehend von den Literaturdaten neu berechnet, indem die Kosten für Strom und CO₂ entsprechend umgerechnet wurden. Sämtliche Kosten sind reine Produktionskosten ohne Abgaben wie Steuern oder Transport.

	Mais	Regenwald	temperierter Wald	DAC	BECCS*
Landbedarf km ² /Mt _{CO₂}	329	270	390	7-8,4	424-450
Fläche für 1 Gt _{CO₂} /a in km ²	328.785	270.000	390.000	7.000-8.400	424.000- 450.000
Fläche entspricht ca.	Finnland	Großbritannien	Deutschland	Großraum London	Kalifornien/ Schweden
Referenz	(Deutsches Maiskomitee e.V. (DMK); Würdehoff et al. 2012; Schink)	(National Academies Press (US) 2018)		(Creutzig et al. 2019)	

Tabelle 3: Flächenverbrauch verschiedener Möglichkeiten, CO₂ aus der Atmosphäre zu entnehmen. Die Daten basieren auf den jeweils angegebenen Referenzen mit eigenen Umrechnungen, um die Zahlen vergleichbar zu gestalten.

CO₂ aus Punktquellen kann mit 15-30 €/t_{CO₂} deutlich günstiger sein als DAC

CO₂ kann neben der Entnahme aus der Atmosphäre auch aus konzentrierten Punktquellen stammen. Dabei wird produziertes CO₂ aufgefangen, anstatt es in die Atmosphäre zu entlasten, beispielsweise bei Zement- oder Stahlwerken. Zu beachten ist hier auch, dass die CO₂-Emissionen aus Quellen wie dem Zementbrennen zu zwei Dritteln aus der chemischen Reaktion stammen und prozessbedingt unvermeidbar sind. Dem gegenüber stehen vermeidbare Emissionen aus der Energiebereitstellung z.B. für Hochtemperaturwärme in der Industrie. Die höhere Konzentration und die technische Reife der Abscheideprozesse führt dabei zu deutlich geringeren Kosten und einem potenziell niedrigeren Energiebedarf. Diese werden sich im Gegensatz zu DAC in den nächsten Jahren voraussichtlich nicht gravierend verändern, da Technologien wie Gaswäschen bereits großindustriell eingesetzt werden und in der Regel lediglich für das spezifische Abgas validiert werden müssen. Die Technologien zur Abtrennung von CO₂ aus konzentrierten (Ab-) Gasen sind vielfältig. Weit

verbreitet sind die erwähnten Gaswäschen oder die Druck- bzw.- Temperaturwechseladsorption.

CO₂-Bilanz von Punktquellen hängt stark von der Weiterverwendung ab

Bei der Entnahme von CO₂ aus Punktquellen ist im Hinblick auf den Klimawandel zu bedenken, dass gefangenes CO₂ aus fossilen Quellen bei stofflicher Nutzung lediglich einmal wiederverwendet wird, ehe es endgültig in die Atmosphäre gelangt. Ein Netto-Null-Zustand oder gar negative CO₂-Emissionen stellen sich somit nicht ein. Stammt das CO₂ aus biogenen Quellen, wie beispielsweise Biogasanlagen ist ein geschlossener Kohlenstoffkreislauf möglich.

Landbedarf von biogenen Lösungen zur CO₂-Entfernung aus der Atmosphäre im Vergleich zu DAC bis zu 65-fach höher

Die verschiedenen Gewinnungsmöglichkeiten von CO₂ aus der Atmosphäre unterscheiden sich neben den wirtschaftlichen und technischen Aspekten auch in ihrem Platzbedarf. Im Vergleich zu DAC benötigen biogene Lösungen, beispielsweise BECCS*,

*BECCS: Bioenergy with Carbon Dioxide Capture and Storage (deutsch ca.: Bioenergie mit CO₂- Abscheidung und Speicherung), bezeichnet das Abscheiden und Speichern (CCS) von CO₂ aus Abgasen der Energiegewinnung mittels biogener Energieträger, bspw. Biogas/-masse.

viel größere Flächen, die außerdem ausreichend fruchtbar sein müssen. Je nach Schätzung ist DAC zwischen 40 und 65 Mal flächeneffizienter als Wälder oder der Anbau von Energiepflanzen.

Power-to-Liquid (PtL)

Unter Power-to-Liquid (kurz PtL) wird die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen auf Basis von erneuerbarem Strom, Wasser und einer Kohlenstoffquelle verstanden. Über eine Elektrolysestufe zur Wasserstoffherstellung und verschiedene Reaktionsschritte können so energiereiche Kohlenwasserstoffe hergestellt werden, die sich in existierenden Produktionsprozessen und Infrastrukturen als klimaneutraler Ersatz für fossile Erdölprodukte einsetzen lassen.

Fischer-Tropsch-Synthesen (FTS) können Kohlenwasserstoffe äquivalent zu Raffinerieprodukten liefern

Die FTS liefert Kohlenwasserstoffketten, welche aus Synthesegas, also einem Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff, hergestellt werden. Das CO₂ wird dabei unabhängig von der Quelle mittels rückwärtiger Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) oder direkt in einer Dampf/CO₂-Co-Elektrolyse in CO umgesetzt.

Methanol aus PtL-Prozessen kann zu Kraftstoffsubstituten umgesetzt oder als Grundchemikalie verwendet werden

Methanol wird analog zur FTS aus Synthesegas produziert. Die Schritte vor der eigentlichen Synthese sind dementsprechend identisch. Methanol kann direkt als Einsatzstoff für chemische Verfahren verwendet werden. Auch eine Nutzung als Kraftstoff ist möglich, entweder direkt oder nach Umwandlung über den Methanol-to-Gasoline (MtG)-Prozess.

Prozessintegration von DAC mit der PtL-Synthese kann den Wärmebedarf für die CO₂-Gewinnung deutlich senken

Die vier Prozesskonfigurationen, also die beiden Synthesegasvarianten verknüpft mit den beiden Synthesen, wurden auf grundlegender Basis simuliert. Ziel dieser Prozesssimulationen war es die Frage zu klären, ob die Abwärme der exothermen Synthesen ausreicht, um die Regenerationswärme für die DAC bereitzustellen. Diese Synergie würde DAC im Vergleich zu CO₂ aus Punktquellen deutlich attraktiver machen. Es hat sich gezeigt, dass vor allem die ineffizienteren Prozesse mit vorgeschalteter PEM-Elektrolyse im Syntheseteil ausreichend

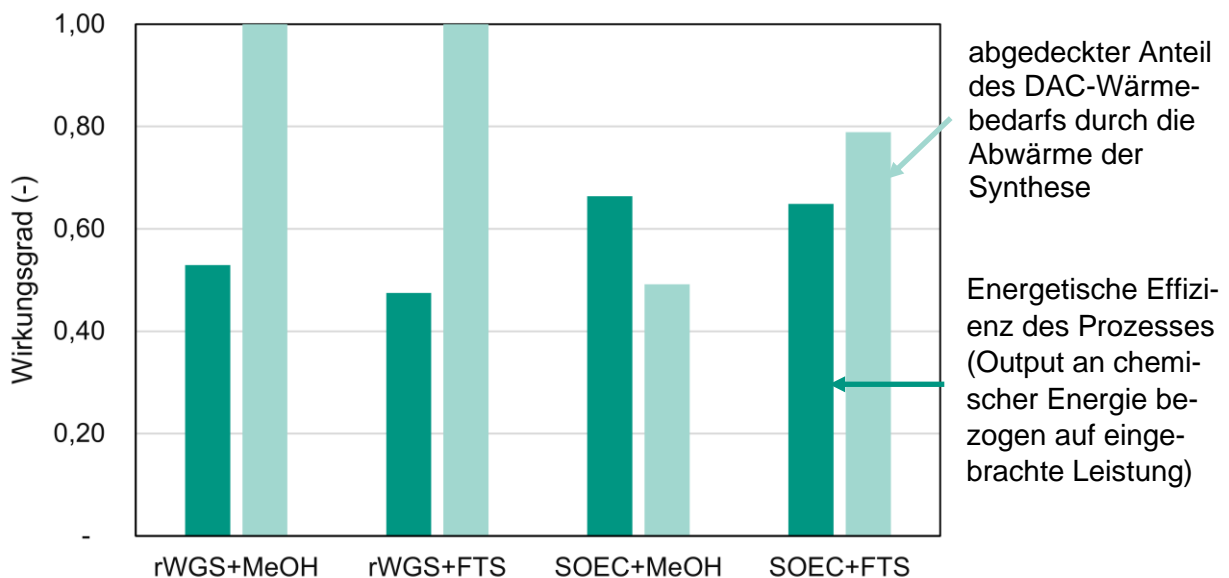


Abbildung 1: Effizienz der verschiedenen Prozessvarianten gemäß vereinfachter Prozesssimulationen mit je einer Synthesegaserzeugung (rWGS= reverse Watergasshift; SOEC= Solid Oxide Co-Electrolysis Cell) und einer PtL-Synthese (MeOH= Methanolsynthese; FTS= Fischer-Tropsch-Synthese)

Wärme auf einem Temperaturniveau höher als 100°C auskoppeln können, während die effizienteren Prozesse mit Dampfelektrolyse weniger Abwärme generieren. Alle Varianten können mindestens die Hälfte der für den DAC-Prozess benötigten Wärme zur Verfügung stellen.

Die CO₂-Kosten haben im Vergleich zu den Stromkosten einen geringen Hebel auf den Preis des fertigen PtL-Produkts

Die Kosten für Kraftstoffe aus PtL-Verfahren hängen von verschiedenen Faktoren ab. In die Kosten fließen der Strompreis, der CO₂-Preis, sowie fixe Anlagenkosten für Investment und Betrieb ein. König et al. bestimmen mit 105 €/MWh Strompreis und 38 €/t_{CO2} einen Kraftstoffpreis von 2,74 €/L für ein Fischer-Tropsch-Produkt. 70% entfallen dabei auf Energie und nur 3% auf CO₂. Bei Annahme einer CO₂-Gewinnung per DAC für 100€/t_{CO2} und günstigem erneuerbaren Strom von 20 €/MWh steigt zwar der Anteil der CO₂-Kosten auf 17 %, dennoch fallen die Gesamtkosten auf 1,53 €/L. Es kann also sinnvoll sein atmosphärisches CO₂ an Orten mit großem Potential an Erneuerbaren zu verwenden, statt Punktquellen-CO₂ mit teurer Energiebeschaffung zu verknüpfen.

CO₂-Quellen im direkten Vergleich: Je nach Szenario kann sowohl DAC als auch Punktquellen-CO₂ sinnvoll sein

Bei der Auswahl der CO₂-Quelle sollten einige Faktoren bedacht werden:

Klimaschutz: Wirklich CO₂-neutrale Kraftstoffe können nur mit atmosphärischem CO₂ aus DAC oder Biomasse realisiert werden. Fossile Punktquellen können nur mit langfristiger Speicherung (CCS) THG-neutral werden. Unvermeidbare fossile Emissionen, wie beispielsweise aus Zementwerken, sollten wie biogenes CO₂ gefangen werden, um eine maximale CO₂-Reduktion zu ermöglichen. Es sollten allerdings keine unnötigen Laufzeitverlängerungen für vermeidbare fossile Emittenten, vor allem im Energiesektor, zugelassen werden.

Wirtschaftlichkeit: Hauptkostenfaktor synthetischer Kraftstoffe ist der Strompreis. Standorte mit günstigem erneuerbarem Strom sind also in der Regel Standorten mit günstiger CO₂-Verfügbarkeit vorzuziehen, vorausgesetzt die CO₂-Kosten für DAC entwickeln sich wie erwartet. Dies hängt auch vom Markthochlauf ab.

Markthochlauf: Um den erwarteten DAC-Bedarf der nächsten Jahrzehnte für PtL und die chemische Industrie zu decken, müssen Investitionen in DAC getätigt werden. Die Zementindustrie allein könnte mit ihren aktuellen Emissionen von 22 Mt_{CO2}/a den erwarteten industriellen Bedarf an CO₂ als Rohstoff im Jahr 2050 bei weitem nicht decken. Allein für die chemische Industrie erwartet man auch bei stofflicher Nutzung der eigenen CO₂-Emissionen einen zusätzlichen Bedarf an CO₂ als Kohlenstoffquelle in Höhe von 41 Mt_{CO2}/a, um das Ziel der CO₂-Neutralität zu erreichen. (Heinzmann et al., 2020, Roland Geres et al., 2019). DAC sollte daher so schnell wie möglich ausgebaut und so Produktionskapazitäten geschaffen werden. Die Investitionssumme steigt für die von Deutschland verursachten CO₂-Emissionen dabei schätzungsweise bis ins Jahr 2050 auf knapp über 6 Mrd. €/a an. Um die erforderliche Kostensenkung auf optimalem Weg zu erreichen, ist es wichtig, schon heute DAC-Kapazitäten zu schaffen. Nur bei einem stetigen Hochlauf, weder zu langsam noch zu schnell, können die Bedarfe in einigen Jahrzehnten zu den dann gesunkenen Preisen gedeckt werden.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AEL	Alkalische Elektrolyse
AMC	Alkali Metal Carbonate Adsorption
BECCS	Bioenergy with Carbon Dioxide Capture and Storage
BECCU	Bioenergy with Carbon Dioxide Capture and Utilisation
BGM	Biogas/Biomasse
CCS	Carbon Dioxide Capture and Storage
CCU	Carbon Dioxide Capture and Utilisation
Carbon Engineering	Carbon Engineering (Firma)
CI	Chemische Industrie
CL	Carbonate Looping
CW	Chemische Wäsche
DAC	Direct Air Capture
DACCS	Direct Air Capture with Carbon Capture and Storage
DACCU	Direct Air Capture with Carbon Capture and Utilisation
DWW	Druckwasserwäsche
ES	Energiesektor
ESA	Electro Swing Adsorption
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
Global Thermostat	Global Thermostat (Firma)
GuD	Gas und Dampf Kombikraftwerk
HLM	Hybrid Membrane / Liquefaction Process
HT-DAC	High Temperature DAC
HTEL	Hochtemperaturelektrolyse
ID	Industrie und Industrieprozesse
IGCC	Integrated Gasification and Combustion Cycle
K	Kryogene Trennung
LT-DAC	Low Temperature DAC
LW	Landwirtschaft
MEA	Chemische Wäsche mit Monoethanolamin
MeOH	Methanol
MÜ	Müllwirtschaft
OC	Oxy-Combustion
PEM(EL)	Proton Exchange Membrane Electrolysis (Protonenaustauschermembran)
PSA	Pressure Swing Adsorption (Druckwechseladsorption)
PtL/P2L	Power-to-Liquid
PtX/P2X	Power-to-X
PW	Physikalische Wäsche
rWGS	Reverse Water Gas Shift
SOEC	Solid Oxide Electrolyzer Cell
THG	Treibhausgas
TSA	Temperature Swing Adsorption (Temperaturwechseladsorption)
VK	Verkehr

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
E	-	Elektrizität
\dot{m}	kg/h	Massenstrom
\dot{n}	kmol/h	Stoffstrom
P	kW	Leistung
Q	kW	Wärmefluss
W	kW	Arbeit
η	-	Wirkungsgrad/Effizienz

Indizes	Bedeutung
C	Kohlenstoff
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DAC	Direct Air Capture
E	Energetisch
El	Elektrolyseschritt
Heat	Beheizungsschritt
Komp	Kompressionsschritt
Prod	Produkt
Sep	Separation

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kosten heute und prognostiziert für 2050. Die Zahlen für DAC beruhen auf Aussagen der DAC-Firmen Carbon Engineering, Climeworks und Global Thermostat. Die Daten für Punktquellen stammen aus der Literatur. Durch die technische Reife der Abscheidetechnologien wird hier keine weitere Kostensenkung angenommen.	III
Tabelle 2: Kostenstruktur von PtL-Kraftstoffen für beispielhafte Standortszenarien mit unterschiedlichen Beschaffungspreisen für CO ₂ und erneuerbarem Strom. Berechnungen basieren auf König et al. und deren simuliertem FTS-Prozess. Die Kosten wurden ausgehend von den Literaturdaten neu berechnet, indem die Kosten für Strom und CO ₂ entsprechend umgerechnet werden. Sämtliche Kosten sind reine Produktionskosten ohne Abgaben wie Steuern oder Transport.	IV
Tabelle 3: Flächenverbrauch verschiedener Möglichkeiten, CO ₂ aus der Atmosphäre zu entnehmen. Die Daten basieren auf den jeweils angegebenen Referenzen mit eigenen Umrechnungen, um die Zahlen vergleichbar zu gestalten.	V
Tabelle 4: Steckbrief mit den grundlegenden Informationen zu HT-DAC-Verfahren, im speziellen Informationen über die Lösung des Marktführers in diesem Sektor: Carbon Engineering.	3
Tabelle 5: Steckbrief mit den grundlegenden Informationen zu LT-DAC- Verfahren, im speziellen Informationen über die Lösungen der Marktführer in diesem Sektor: Climeworks und Global Thermostat.	6
Tabelle 6: Vergleich der drei größten Hersteller und Entwickler von DAC-Systemen. Die Daten sind aus Literatur und Aussagen der jeweiligen Firmen in Interviews. Daten für heutige Systeme beziehen sich auf die erwarteten Parameter konkreter geplanter Großanlagen während die Zahlen für 2050 aus Prognosen der jeweiligen Firmen stammen.	10
Tabelle 7: Eigenschaften verschiedener Punktquellen. Basierend auf Zahlen des ifeu (Thomas Fröhlich et al., 2019), ergänzt durch weitere Literatur, vor allem zu ökonomischen Daten.	18
Tabelle 8: CO ₂ und PtL-Bedarfe prognostiziert für das Jahr 2050 zusammengefasst aus verschiedenen Studien und Schätzungen.	19
Tabelle 9: Prognostizierte CO ₂ -Emissionen durch Punktquellen im Jahr 2050 in Mt/a aus verschiedenen Studien und Schätzungen.	20
Tabelle 10: Kenndaten verschiedener Elektrolysen (Tom Smolinka et al., 2018).	22
Tabelle 11: Inputdaten für die verschiedenen Szenarien. Der CO ₂ - Feed wird hier als Konstante aus der Konfiguration mit rWGS und FTS übernommen.	28
Tabelle 12: Betriebsdaten der simulierten Apparate, sowie die jeweils verwendeten Blöcke in Aspen Plus. Die Daten wurden aus der Literatur, angelehnt an reale Parameter ausgewählt. (Kaneko et al., 2000, Ott et al., 2000a, 2000b)	28
Tabelle 13: Berechnete Wirkungsgrade der Simulationen ohne die Berücksichtigung der DAC zur CO ₂ -Gewinnung.	37
Tabelle 14: Berechnete Wirkungsgrade der Simulationen mit Berücksichtigung der DAC zur CO ₂ -Gewinnung.	37
Tabelle 15: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit rWGS&MeOH.	40
Tabelle 16: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit rWGS& FTS.	43
Tabelle 17: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit SOEC& MeOH.	45
Tabelle 18: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit SOEC&FTS.	48
Tabelle 19: Vergleich zwischen den Studien. Der Strompreis wurde zur Vergleichbarkeit auf 105 €/MWh normiert. Alle Kostenangaben sind ohne Steuern oder Abgaben und beziehen sich auf theoretische Überlegungen.	54
Tabelle 20: Basierend auf König et. al (König et al., 2015) berechnete Abhängigkeit des Kraftstoffpreises von den CO ₂ - Kosten bei geringen Stromkosten, in diesem Szenario Windstrom an der chilenischen Küste (vergleichbar mit dem Haru-Oni-Projekt). Alle	

Kostenangaben sind ohne Steuern oder Abgaben und beziehen sich auf theoretische Überlegungen..... 54

Tabelle 21: Ergebnisse der Hochlaufschätzung für DAC mit der Verdopplungsrate n , der installierten bzw. prognostizierten DAC- Kapazität K_{DAC} , sowie den mit konstanter Lernrate berechneten DAC- Capturekosten und jährlichen Kosten..... 56

Tabelle 22: Lernraten und Wachstumsraten für die obere und untere Kostenschätzung 57

Tabelle 23: Übersichtstabelle über verschiedene Literaturangaben zu HT-DAC- Technologien. Basierend auf Fasihi et. al und ergänzt. (Fasihi et al., 2019) 61

Tabelle 24: Übersichtstabelle über verschiedene Literaturangaben zu LT-DAC- Technologien. Basierend auf Fasihi et. al und ergänzt. (Fasihi et al., 2019) 64

Tabelle 25: Übersichtstabelle über Literaturdaten zu anderen DAC- Technologien. Basierend auf Fasihi et. al und ergänzt. (Fasihi et al., 2019) 65

Tabelle 26: Übersichtstabelle über Literaturdaten zu Technologien und Prozessen für die Abscheidung von CO₂ aus Herstellungsprozessen für. Zement..... 67

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Effizienz der verschiedenen Prozessvarianten gemäß vereinfachter Prozesssimulationen mit je einer Synthesegaserzeugung (rWGS= reverse Watergasshift; VI

Abbildung 2: Schematische Darstellung des DAC Prozesses, bestehend aus einem Capture Schritt und einem davon zeitlich oder räumlich getrennten Regenerationsschritt. Das Sorbens kann aus unterschiedlichen flüssigen oder festen Materialien bestehen. (HI-CAM, 2020) 2

Abbildung 3: Schematische Darstellung des Prozesses von Carbon Engineering (Carbon Engineering, 2020) 5

Abbildung 4: Schematische Darstellung des Prozesses von Climeworks (Wagener, 2017) 7

Abbildung 5: Schematische Darstellung des ESA-Prozesses mit der CO₂ absorbierenden Elektrode (außen) aus Poly-1,4-anthraquinon und der Polyvinylferrocenschicht in der Mitte. (Voskian, Hatton, 2019)..... 9

Abbildung 6: Energieverbräuche von DAC und Punktquellen im Vergleich. Daten für DAC stammen aus Literatur und Aussagen der beteiligten Firmen in Interviews. Die minimale theoretische Trennarbeit wurde nach Wilcox berechnet. (Wilcox, 2012) 12

Abbildung 7: Allgemeines Prozessflussdiagramm für Gaswäschen zur Abtrennung von CO₂. 13

Abbildung 8: In dieser Studie untersuchten Konfigurationen für die Prozesssimulationen bestehend aus einer Synthesegaserzeugung und einer der beiden untersuchten PtL-Synthesen 27

Abbildung 9: Prozessflussdiagramm der beiden Prozesse mit rWGS als Synthesegaserzeugende Stufe. Q: Wärmestrom; W: Arbeitsstrom (hier elektrisch)..... 29

Abbildung 10: Prozessflussdiagramm der SOEC- Simulation, bestehend aus Wasserspaltung in den Elektrolysestacks und einem nachgeschaltetem Wassergas-Shift-Gleichgewicht, sowie Separation des entstehenden Sauerstoffs..... 30

Abbildung 11: Prozessflussdiagramm der beiden Prozesse mit SOEC-Co-Elektrolyse als Synthesegaserzeugende Stufe. Q: Wärmestrom; W: Arbeitsstrom (hier elektrisch)..... 31

Abbildung 12: Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese nach ASF- Schema (Förtsch et al., 2015) 32

Abbildung 13: Beispieldarstellung der Composite Curves zur Veranschaulichung des Prinzips einer Pinch-Analyse. (Smith, 2005) 33

Abbildung 14: Beispieldiagramm mit beiden Composite Curves und Pinch-Punkt 34

Abbildung 15 Externer Kühlbedarf 34

Abbildung 16: Hot und cold- Composite Curves für rWGS mit Fischer- Tropsch- Synthese (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture) 50

Abbildung 17: Hot und cold- Composite Curves für rWGS mit Methanol (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture) 50

Abbildung 18: Hot und cold- Composite Curves für SOEC mit Fischer- Tropsch- Synthese (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture)	51
Abbildung 19: Hot und cold- Composite Curves für SOEC mit Methanolsynthese (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture).....	51
Abbildung 20: Vergleich von thermischer Effizienz und Wärmeabdeckung der DAC mit Daten aus den Prozesssimulationen. Die Wirkungsgrade wurden für ein theoretisches Best-Case-Szenario bestimmt. Reale Wärmeverluste führen zu geringeren Zahlenwerten.....	52
Abbildung 21: Einfluss des CO ₂ - Preises auf den Kraftstoffpreis bei FT- Kraftstoffen	53
Abbildung 22: Einfluss des CO ₂ - Preises auf den Kraftstoffpreis bei FT- Kraftstoffen	53
Abbildung 23: <i>Oben: Geschätzte Kostenentwicklung für DAC mit einer Lernrate von 15 % bzw. 10 % für die obere bzw. untere Schätzung, ausgehend von Preisprognosen der DAC- Firmen. Die Verdopplungsrate wurde anhand der DAC- Mengenschätzungen nach Viebahn et al., ermittelt. (Viebahn et al., 2018).....</i>	58

1. Einleitung und Zielsetzung

Erst 2018 veröffentlichte der Weltklimarat (IPCC) seinen Sonderbericht zum Klimawandel. Dieser fordert die Limitierung der globalen Erwärmung bis zum Ende des 21. Jahrhunderts auf maximal 1,5°C. Hierzu werden massive Reduktionen im Ausstoß sämtlicher Treibhausgase gefordert. Spätestens 2050 soll so Netto Null, also die bilanzielle Treibhausgasneutralität erreicht werden. Danach werden die Herausforderungen nicht geringer, viel mehr muss ab 2050 Kohlenstoffdioxid (CO₂) als bedeutendstes Treibhausgas, in großen Mengen aus der Atmosphäre entnommen, also bilanziell negative Treibhausgasemissionen erreicht werden, um das im Bericht formulierte Ziel erreichen zu können.

Dementsprechend müssen Wege gefunden werden, um rasch vorhandene Emissionen zu vermeiden oder wenigstens zu mindern und langfristig negative zu erzeugen. Ein Weg fossile Kraftstoffe und Kohlenstoffquellen zu ersetzen sind regenerative synthetische Kraftstoffe. Diese werden aus grünem Wasserstoff zusammen mit CO₂ gewonnen. Das Kohlenstoffdioxid kann dabei aus existierenden und nicht vermeidbaren fossilen oder biogenen Punktquellen, wie beispielsweise Zementwerken oder anderen Industrieanlagen, Biogasanlagen, Müllheizkraftwerken oder fossilen Kraftwerken stammen oder es wird mittels Direct Air Capture (DAC) direkt aus der Luft gefiltert.

Gerade DAC ist in den letzten Jahren immer stärker in den Fokus geraten und es wurden deutliche Fortschritte hinsichtlich der technischen Reife erzielt. Hauptaugenmerk dieser Studie ist es den Status dieser Technologie insbesondere mit Blick auf die Nutzung des CO₂ für synthetische Kraftstoffe zu erfassen. Dabei sollen verschiedene Ansätze herausgearbeitet werden und mit der Gewinnung von CO₂ aus Punktquellen verglichen werden.

Der Einfluss der CO₂-Quelle auf den gesamten Syntheseprozess unterliegt ebenfalls zahlreichen Parametern, welche in dieser Studie ergründet werden sollen. Mögliche Synergien sind dabei ebenso von Interesse wie Restriktionen, die sich aus Logistik, Prozessintegration oder anderen Faktoren ergeben. Die Auswahl der Syntheseroute mit mehreren Optionen soll ebenfalls ein Teil des Bewertungsprozesses sein. Die Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich Nutzbarkeit des Produktes und der Wärmeintegration, welche gerade bei Nutzung von DAC ein wichtiges Entscheidungskriterium ist, da dadurch der hohe Wärmebedarf deutlich gesenkt werden kann.

Abschließend soll ein Blick in die wirtschaftlichen Auswirkungen der Wahl der Kohlenstoffquelle geworfen werden. Dabei wird der Einfluss der CO₂-Quelle auf die Kosten der produzierten Kraftstoffe analysiert, wobei auch mögliche Kostensenkungen durch den Markthochlauf der DAC-Industrie beachtet wird. Dieser wird auch aus Sicht der involvierten Firmen geschildert, um hier auch einen industrieinternen Blickwinkel mit abzudecken.

Die Wahl der CO₂-Quelle für synthetische Kraftstoffe soll abschließend für Baden-Württemberg unter den genannten Gesichtspunkten analysiert werden und die Wahl der möglichen Prozesse begründet werden.

2. Direct Air Capture (DAC)

Prozesse, welche Kohlenstoffdioxid direkt aus der Atmosphäre filtern können, werden im Allgemeinen als Direct Air Capture (DAC) bezeichnet. Dabei werden spezifische Interaktionen des CO₂ mit Chemikalien und Materialien, sowie physikalische Eigenschaften genutzt, um das Treibhausgas von den übrigen Komponenten der Luft zu separieren. Im folgenden Kapitel soll die allgemeine Funktionsweise erklärt werden.

DAC-Prozesse arbeiten alle mit zwei separaten Arbeitsschritten. Im ersten Schritt, dem Capture oder Beladen, wird das CO₂ zunächst an ein Trägermaterial, auch Sorbens genannt, gebunden. Je nach Technologie kommen hier unterschiedliche Stoffe zum Einsatz. Die Bindung erfolgt bei DAC chemisch, da diese Bindungsart im Vergleich zu physikalischen Bindungskräften deutlich stärker und selektiver ist. Diese Selektivität verhindert, dass Fremdgase neben CO₂ mit abgetrennt werden. Eine niedrige Selektivität würde bei den geringen CO₂-Konzentrationen in der Luft zu erheblichen Verunreinigungen im abgetrennten Gas führen. Wird also die Luft mit dem Sorbens in Kontakt gebracht, reagiert das CO₂ mit diesem und die kohlenstoffdioxidfreie Luft verlässt die Anlage. Die Reaktion verläuft dabei freiwillig und exotherm. Nach einiger Zeit ist das Sorbens gesättigt und kann keine weiteren CO₂-Moleküle mehr aufnehmen. Ist dieser Zustand erreicht, wird der Capture Schritt beendet und die Luftzufuhr gestoppt. Eine schematische Darstellung von DAC Verfahren zeigt Abbildung 2.

Im zweiten Schritt, der Regeneration, wird das gebundene CO₂ zurückgewonnen. Dabei ist allen DAC-Technologien gemein, dass die Regeneration mit erheblichem Energieaufwand verbunden ist, da die starke Bindung, welche zuvor beim Capture aufgebaut wurde, gebrochen werden muss. Die benötigte Energie wird in Form von Wärme zugeführt. Vor allem das Temperaturniveau, auf dem diese Wärmeenergie bereitgestellt werden muss, unterscheidet sich innerhalb der DAC-Technologien deutlich. Generell stellen sich für DAC-Technologien einige Herausforderungen. Mit die größte ist hierbei die mit ca. 400 ppm sehr geringe Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre. Dadurch ist die minimal erforderliche Trennarbeit, welche physikalisch zwingend aufzubringen ist, um den Faktor 3 bis 5 höher als bei höher konzentrierten Punktquellen (Wilcox,

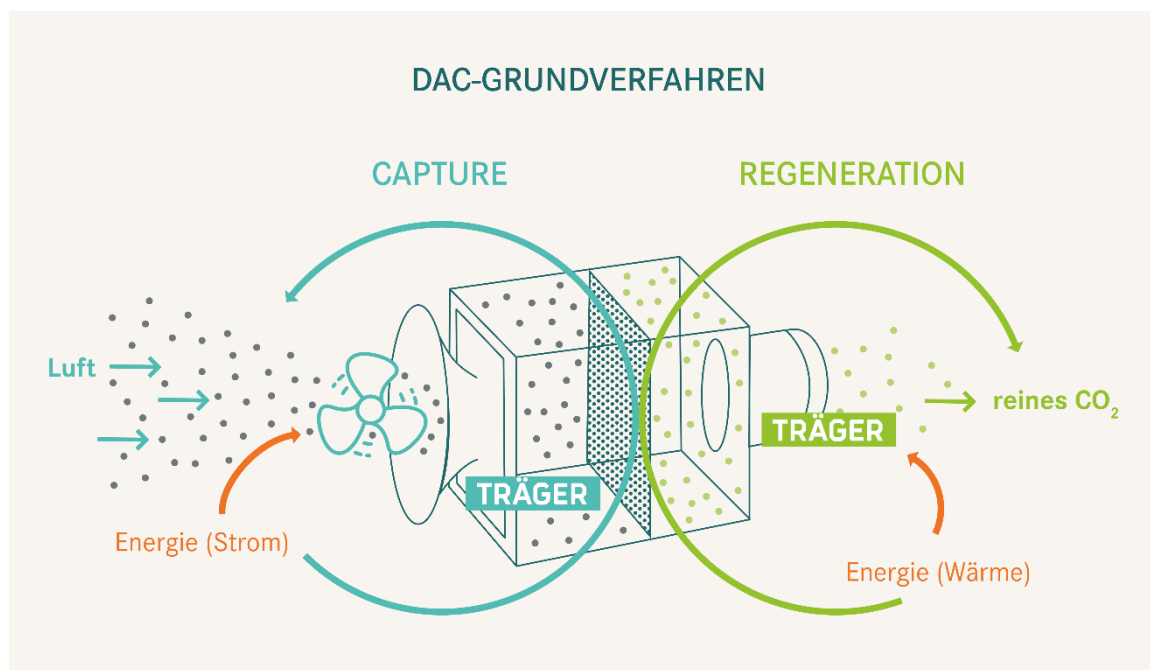


Abbildung 2: Schematische Darstellung des DAC Prozesses, bestehend aus einem Capture Schritt und einem davon zeitlich oder räumlich getrennten Regenerationsschritt. Das Sorbens kann aus unterschiedlichen flüssigen oder festen Materialien bestehen. (HI-CAM, 2020)

2012). Dadurch erhöht sich zum einen der Energiebedarf für die bloße Abtrennung, und zum anderen auch das Luftvolumen, welches mit dem Sorbens in Kontakt gebracht werden muss. Zudem sind bei dieser hohen Verdünnung ausschließlich selektive chemische Bindungen in der Lage einen ausreichenden Trenngrad zu erreichen. Physikalische Ad- oder Absorptionen scheiden aufgrund ihrer geringen Spezifität aus.

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Verfahren anhand der größten drei Hersteller und Entwickler für DAC-Module vorgestellt und eingeordnet werden. Dazu wurden vorhandene Literatur und neuste Studien gesichtet. Zusätzlich wurden Interviews mit den jeweiligen Firmen durchgeführt, um einen Eindruck über die aktuellen Aktivitäten über veröffentlichtes Material hinaus zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Recherche und vor allem die Aussagen aus den Interviews sind im Folgenden unter den jeweiligen Technologien abgebildet.

2.1. Hochtemperatur Verfahren (HT-DAC)

Sorbens

Lösung einer starken Base, meist Natrium- oder Kaliumhydroxid

Capture-Schritt

Luft wird mit der Base in Kontakt gebracht, wobei aus CO₂ und Hydroxid wasserlösliches Kalium- (Natrium-) carbonat entsteht.

Regenerationsschritt

Das Kalium (Natrium-) carbonat reagiert mit Kalziumoxid zu festem Kalziumcarbonat (Pellets) und der ursprünglichen Base, welche wiederverwendet wird.

Das Kalziumcarbonat wird stark erhitzt und zerfällt so zurück in CO₂ und Kalziumoxid, welches recycelt wird.

Energieverbrauch

Keine aktuellen Angaben. Perspektivisch (2050): 366 kWh/t_{CO2} (elektrisch) & 1458 kWh/t_{CO2} (thermisch) laut Carbon Engineering (Keith et al., 2018)

Kosten (USD/t_{CO2})

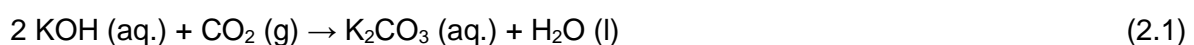
Perspektivisch (2050): 64-232 USD/t_{CO2}; aktuell <200 USD/t_{CO2} laut Carbon Engineering (Keith et al., 2018)

Entwicklungsstatus

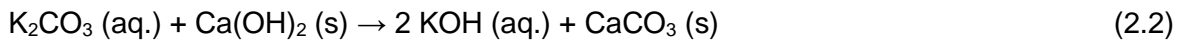
Pilotanlage von Carbon Engineering, welche als Grundlage für die Zukunftsprognose dient. Aktuelle Planungen im Joint Venture 1Pointfive sieht eine Anlage mit einer Kapazität von 1 Mt_{CO2} pro Jahr vor.

Table 4: Steckbrief mit den grundlegenden Informationen zu HT-DAC-Verfahren, im speziellen Informationen über die Lösung des Marktführers in diesem Sektor: Carbon Engineering.

Das HT-DAC-Verfahren ist prinzipiell eine alkalische Gaswäsche, ähnlich zur Amin- bzw. Druckwasserwäsche. Für die atmosphärische Abtrennung von CO₂ werden als Lösungsmittel allerdings stark konzentrierte alkalische Lösungen, meist Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingesetzt. Diese reagieren selektiv und schnell mit dem CO₂ aus der Luft, wodurch trotz der niedrigen Konzentration von ca. 400 ppm (Rogelj et al., 2018) eine ausreichende Absorptionsgeschwindigkeit und eine selektive Abtrennung möglich ist. Bei dieser ersten Kohlenstoffdioxidbindenden Reaktion entsteht wasserlösliches Kaliumcarbonat nach Reaktionsgleichung (2.1), wobei je nach Verfahren Natrium auch durch Kalium ersetzt werden kann. (Carbon Engineering, 2020, Viebahn et al., 2018)



Die Kontaktierung von Lösungsmittel mit der Luft erfolgt entweder im Naturstrom oder mittels aktiver Lüftung in Riesel- oder gepackten Kolonnen, welche eine große flüssigkeitsbenetzte Oberfläche bieten. Dies ermöglicht eine hohe Ausbeute aus der zugeführten Luft, was den umzuwälzenden Lösungsmittelstrom verringert. Die annähernd CO₂-freie Luft wird wieder in die Umgebung entlassen. Die bei der Luftkontaktierung entstandene Alkalicarbonatlösung wird in einen Kautifizierer gegeben, in welchem eine Reaktion mit Kalziumhydroxid nach Gleichung (2.2) stattfindet.



Bei dieser Reaktion entsteht Kalziumcarbonat, sowie die ursprüngliche Natrium- (Kalium-) hydroxidlösung, welche wieder zurück in den Gaswäscher geschickt werden kann. Das feste Carbonat wird in den Kalzinierer überführt. Dort wird es auf ca. 900 °C erhitzt und in einer dem Kalkbrennen ähnlichen Reaktion nach Schema (2.3) zu Kalziumoxid, auch Branntkalk genannt, umgesetzt.



Bei diesem Vorgang wird das gefangene CO₂ wieder frei und kann gesammelt und konditioniert werden. In einem letzten Verfahrensschritt wird der Branntkalk gelöscht, also mit Wasser zur Reaktion gebracht, wobei wiederum Kalziumhydroxid entsteht. Damit schließt sich auch der Regenerationskreislauf. Ein Verfahrensschema ist in Abbildung 3 dargestellt. Durch die hohen Temperaturen beim Kalzinieren ist dieser Prozess sehr energieintensiv und bestimmt so maßgeblich den Energiebedarf des Gesamtprozesses. (Fasihi et al., 2019, Keith et al., 2018, Mahmoudkhani, Keith, 2009a) Für das hohe Temperaturniveau wird in der ersten Pilotanlage von Carbon Engineering, dem führenden Hersteller der HT-DAC-Technologie, Erdgas als Wärmequelle genutzt, was, durch die zusätzlich verursachten Emissionen, die Effizienz senkt (Carbon Engineering, 2020). Die benötigte Energie für dieses Verfahren wird von Fasihi et. al in einer Übersichtstudie auf 1,5-2,8 MWh Gesamtenergieeinsatz je t_{CO2} bestimmt (Fasihi et al., 2019), während Carbon Engineering selbst von 1,82 MWh/t ausgeht (Keith et al., 2018). Dabei handelt es sich allerdings um veränderliche Anteile an thermischer und elektrischer Energie. Eine erste Versuchsanlage ist von Carbon Engineering 2015 in Squamish, Kanada, gebaut und in Betrieb genommen worden, welche 0,6 t_{CO2} pro Tag aus der Luft filtern kann. Auf Basis dieses Piloten haben Keith et al. 2018 eine Analyse veröffentlicht, welche das ökonomische Potential der Technologie beschreibt. Carbon Engineering erhofft sich durch die exaktere Auslegung der einzelnen Komponenten eine deutliche Steigerung der Effizienz, da beim Piloten verfügbare Teile verwendet werden mussten, welche nicht zwangsweise aufeinander abgestimmt waren. Bei dieser großtechnischen Umsetzung sollen, wie bereits erwähnt, Energieverbräuche von 1824 kWh/t_{CO2} realisierbar sein, wobei 366 kWh/t_{CO2} auf elektrische Energie entfallen. Der Rest ist Wärme, welche durch das hohe Temperaturniveau mittels Erdgas bereitgestellt werden muss. Die in der Veröffentlichung erwähnte Variante, den Prozess ausschließlich mit Erdgas zu versorgen, geht nach Aussage von Carbon Engineering auf eine inzwischen überholte Zielsetzung zurück, nach der eine autarke Anlage entstehen sollte, also auch der Strom selbst produziert werden musste. Die Version mit kombinierter Nutzung von (erneuerbarem) Strom und Erdgas gilt heute als bevorzugte Variante. Dabei wird das bei der Regenerierung entstandene CO₂ parallel zum atmosphärischen CO₂ abgeschieden. Dennoch verschlechtert sich durch den Einsatz die Gesamteffizienz. Weiter erklärt Carbon Engineering, dass ein rein elektrisches System in Entwicklung ist, aber nicht in naher Zukunft verfügbar sein wird. Insbesondere das Großprojekt des vor kurzem gegründeten Joint Venture 1pointfive, welche eine 1 Mt Capture Anlage in Kooperation mit der Occidental Petroleum Corporation plant, wird nicht ohne Erdgas auskommen. Das CO₂ aus dieser Anlage wird für das so genannte enhanced oil recovery (EOR)-Verfahren genutzt, wobei CO₂ in Öllagerstätten gepumpt wird, um mehr Rohöl aus dem Boden extrahieren zu können. Bisher wurde das CO₂ hierfür aus

unterirdischen Lagerstätten gewonnen, welche allerdings mit der Zeit zur Neige gehen. Occidental ist damit in Amerika der größte CO₂-Abnehmer und hat entsprechend viel Erfahrung in der Untergrundspeicherung von CO₂. Während dieser Ansatz in Europa kritisiert wird, nutzt Carbon Engineering diesen wirtschaftlichen Approach, um die Großanlage zu finanzieren. Eine Tonne CO₂ aus der Luft soll dabei weniger als 200 USD kosten. Diese Kosten werden laut Aussage in unserem Interview mit Carbon Engineering durch den Emissionshandel gedeckt. Das Geschäftsmodell funktioniert dabei besonders in Kalifornien, da hier seit 2011 der „low carbon fuel standard“ gilt. Diese Gesetzgebung soll einen stetigen Rückgang der CO₂-Emissionen von flüssigen Kraftstoffen bewirken. Dabei wird die Kohlenstoffintensität der jeweiligen Kraftstoffe über die gesamte Produktionskette bis zum Verbraucher bewertet und auf den Energieinhalt bezogen. So besteht diese Bilanz bei klassischen, fossilen Brennstoffen lediglich aus den Emissionen bei der Herstellung und bei der Verbrennung. Wird nun wie beim EOR bei der Herstellung des Kraftstoffes CO₂ aus der Atmosphäre unterirdisch verbracht, so wird diese Menge von den Emissionen des Kraftstoffes abgezogen und die Kohlenstoffintensität sinkt. Der Staat Kalifornien gibt einen jährlich sinkenden Referenzwert für die Kohlenstoffintensität der Kraftstoffe vor, welcher erreicht werden muss. Hersteller, welche diesen Wert unterschreiten können, erhalten Zertifikate, die sie an Hersteller verkaufen können, welche den Referenzwert überschreiten. Bilanziell sollen so die produzierten Kraftstoffe im Schnitt genau die Referenzkohlenstoffintensität haben. Aktuell kostet eine Tonne CO₂ in diesem Zertifikatehandel ca. 200 USD. Wenn also eine Tonne CO₂ für weniger als 200 USD aus der Luft abgetrennt und sequestriert werden kann, lohnt sich dies bei der Produktion von Kraftstoffen via EOR. Dies ist das erwähnte Geschäftsmodell von Carbon Engineering mit Occidental. (Aine, McCoy, 2018, California Air Resources Board, CARB, 2020)

Der Schritt in Richtung Großanlage ist laut Carbon Engineering der einzig sinnvolle für die HT-DAC-Technologie, da technologiebedingt kleinskalige Anlagen wenig plausibel sind.

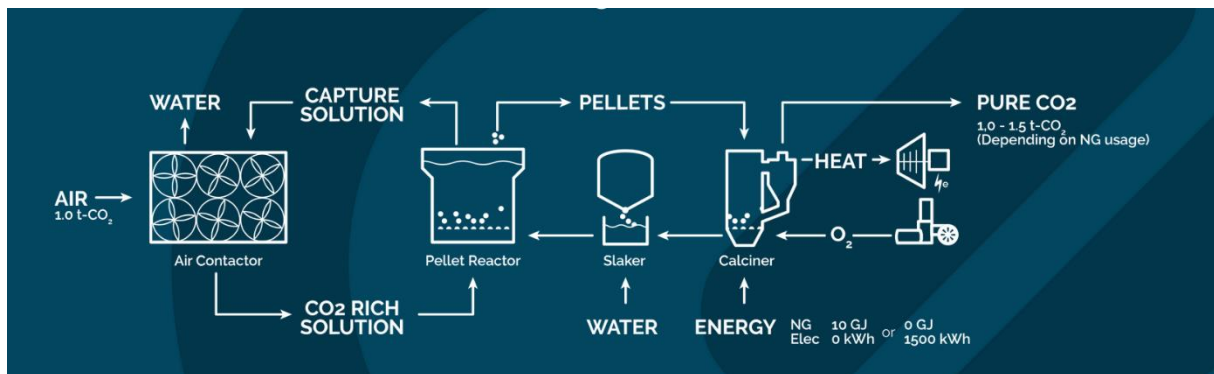


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Prozesses von Carbon Engineering (Carbon Engineering, 2020)

2.2. Niedertemperatur Verfahren (LT- DAC)

Sorbens

Stützmaterial (meist polymerbasiert) mit Aminogruppen an der Oberfläche

Capture-Schritt

Luft wird an die Oberfläche des Sorbens geleitet. Die Aminogruppen reagieren selektiv mit dem CO₂ und binden es (Chemisorption).

Regenerationsschritt

Durch Erhitzen auf moderate Temperaturen und Evakuieren wird die Bindung gebrochen und das CO₂ freigesetzt.

Energieverbrauch

150-300 kWh/t_{CO2} (elektrisch) & 1170-2000 kWh/t_{CO2} (thermisch)

Kosten

Perspektivisch <50-100 USD/t_{CO2}; aktuell: 150-800 USD/t_{CO2}

Entwicklungsstatus

Erste Pilotanlagen und kommerzielle Module von Climeworks und Global Thermostat bestehen heute. Beide planen eine Ausweitung auf größere und zahlreichere Anlagen, Climeworks eine CCS-Anlage in Island mit 4000 t_{CO2}/a (2021) (Climeworks, 2020a) und eine PtL-Anlage in Norwegen mit 8000 t_{PtL}/a (2023) (20-30% DAC mit späterer Erweiterung auf 80000 t_{PtL}/a und 100% DAC in 2026) (Norsk e-Fuel, 2020), Global Thermostat mit einer Anlage in Chile im Haru Oni-Projekt mit 2000 t_{CO2}/a (2022) und einem endgültigen Ziel von 10 Mt_{CO2}/a (2026). (Siemens Energy, Porsche)

Tabelle 5: Steckbrief mit den grundlegenden Informationen zu LT-DAC- Verfahren, im speziellen Informationen über die Lösungen der Marktführer in diesem Sektor: Climeworks und Global Thermostat.

Eines der am weitesten verbreiteten und entwickelten Verfahren ist das Low Temperature (LT)-DAC Verfahren. Dabei handelt es sich im technischen Sinn um eine Temperatur-Vakuum-Wechsel-Adsorption (TVSA). Das Sorbens ist dabei ein Feststoff, welcher an der Oberfläche über Aminogruppen verfügt. Analog zu Aminwäsche, reagieren die Aminogruppen mit dem CO₂ aus der Luft nach folgendem Reaktionsschema zu Ammoniumcarbamat (Wurzacher2011):



Dabei bezeichnet R den Rest, also das Trägermaterial, auf dem die Aminogruppen gebunden sind. Dies ist beispielsweise ein Polymermaterialmaterial bei Climeworks oder Polyethylenimin (PEI) bei Global Thermostat (Kistenmacher et al., 2018). Adsorptionsanlagen arbeiten generell in zyklischem Betrieb, das heißt eine Adsorptionsphase wird von einer Regenerationsphase gefolgt. Während der Adsorption wird Umgebungsluft über Gebläse angesaugt. Es existieren auch Konzepte mit einem natürlichen Umlauf, welche allerdings noch nicht kommerziell entwickelt wurden (Lackner, 2010). Das CO₂ aus der Luft wird bei Kontakt mit dem Sorbens an diesen gebunden und so aus der Luft separiert. Die vom Kohlenstoffdioxid befreite Luft verlässt anschließend die Anlage und wird zurück in die Atmosphäre gegeben. Dieser Vorgang wird durchgeführt, bis die

gewünschte Sättigung im Sorbens erreicht ist, also ausreichend viele der Aminogruppen mit Kohlenstoffdioxid reagiert haben, wobei die CO_2 -Aufnahmerate mit steigender Beladung exponentiell sinkt (Wurzbacher et al., 2012). Im Anschluss beginnt der Regenerationszyklus. Dazu wird die Kammer zunächst evakuiert, um eine Kontamination mit Umgebungsluft, also Sauerstoff und Stickstoff zu verhindern, sowie die Desorption zu beschleunigen. Anschließend wird der Sorbens erhitzt, um die starken chemischen Bindungen zu trennen und vom Ammoniumcarbamat zurück zu den Aminogruppen und dem freien CO_2 zu gelangen. Die Regenerationstemperaturen liegen hierbei deutlich niedriger als bei der alkalischen Gaswäsche bzw. HT-DAC. Aktuelle kommerzielle Anlagen kommen mit Temperaturen zwischen 80 und 110°C aus. Die Wärme wird dabei mittels Wasserdampf zugeführt, welcher direkt in die Kammer mit dem Sorbens geleitet wird. Das Vakuum hilft hier die nötigen Temperaturen zu verringern. Mit bis zu 480°C bei bestimmten metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) als Sorbens können die Regenerationstemperaturen allerdings auch deutlich höher liegen (Fasihi et al., 2019). Solche Systeme haben sich allerdings bis dato nicht durchgesetzt. Vergleichsweise geringe Temperaturen haben unter anderem den Vorteil, dass günstigere Energiequellen erschlossen werden können. Die Wärme kann beispielsweise Abwärme aus anderen Prozessen, wie der Kraftstoffsynthese oder der Stromerzeugung sein. Auch solarthermische oder geothermische Energiegewinnung kann mit diesen Technologien eine Möglichkeit sein die Kosten und den CO_2 -Fußabdruck weiter zu senken. Das desorbierte CO_2 kann dank der hohen Selektivität der Chemisorption in sehr guter Reinheit gewonnen werden, muss allerdings für Lagerung und Nutzung komprimiert werden. Eine Gasreinigung ist üblicherweise nicht nötig. Der Energieverbrauch liegt laut der Analyse von Fasihi und den durchgeführten Interviews zwischen 1000 und 2300 kWh je Tonne CO_2 und damit etwas niedriger als bei der alkalischen Wäsche (Fasihi et al., 2019). Auch bei dieser Technologie wird der Hauptenergiebetrag zur Regeneration benötigt und ein kleinerer Anteil elektrischer Energie für die Luftumwälzung, Vakuumerzeugung und Komprimierung des CO_2 .

Ein weiterer Vorteil der Adsorptionstechnologie ist, dass neben dem gewünschten Produkt CO_2 auch Feuchtigkeit aus der Luft gewonnen werden kann. Dieses Wasser kann in nachgeschalteten Syntheseverfahren als Grundlage für die Wasserstoffproduktion dienen und so eine externe Was-

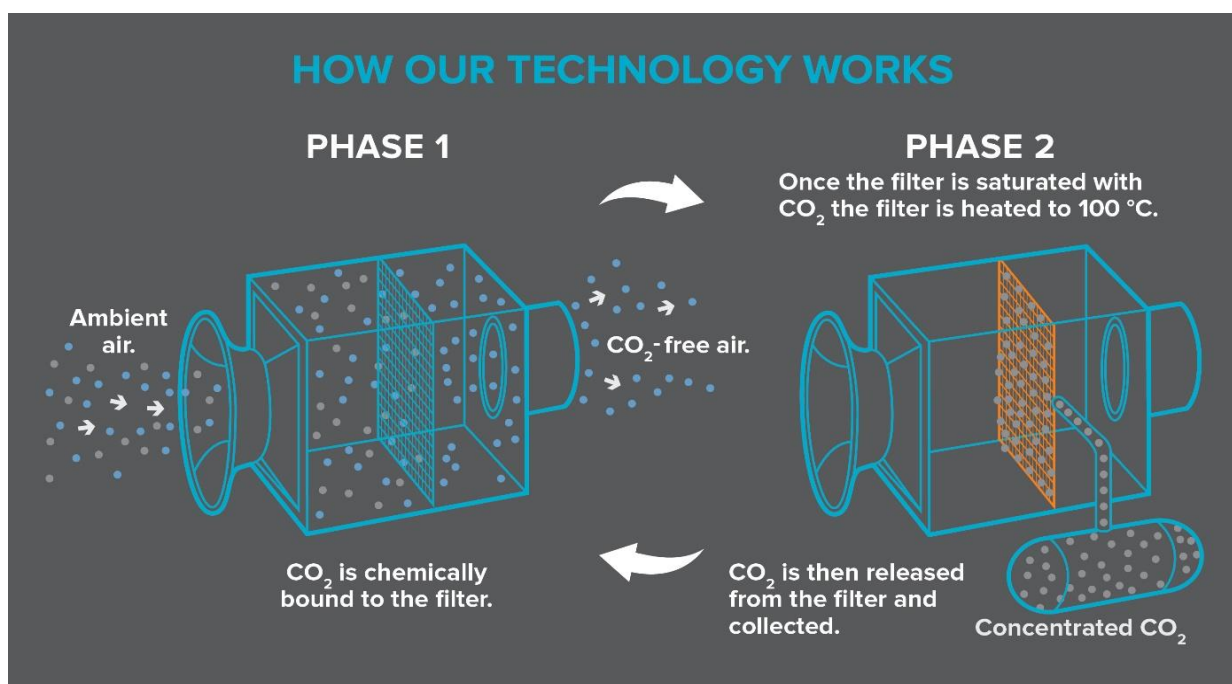


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Prozesses von Climeworks (Wagener, 2017)

serversorgung ganz oder teilweise ersetzen. Zudem könnte aus diesem Wasser der zur Regeneration benötigte Wasserdampf erzeugt werden oder Wasserstoff für etwaige Synthesen generiert werden.

Eine erweiterte Lösung wurde von Global Thermostat LLC entwickelt. Das DAC+ genannte System, kann CO₂ entweder parallel aus Abgasen und Luft oder allein aus der Luft gewinnen. Global Thermostat sieht dabei zwei verschiedene Betriebsmodi vor. Im ersten Szenario ist erneuerbare Energie im Überschuss verfügbar und die angeschlossenen Energieverbraucher, beispielsweise Anwohner oder Produktionsanlagen, können versorgt werden. Der überschüssige Strom wird dann der DAC-Einheit zugeführt, welche Kohlenstoffdioxid aus der Luft entfernt und zur Weiterverarbeitung konditioniert. Ist nicht ausreichend erneuerbare Energie oder im Extremfall gar keine verfügbar (Dunkelflaute), wird Erdgas benutzt, um in einem klassischen Kraftwerksprozess Energie zu erzeugen. Das Abgas wird dann durch die Capture-Einheit geleitet und das CO₂ entfernt. Für die Regeneration wird die Niedertemperaturabwärme aus dem Kraftwerksprozess genutzt. Neben dem Abgas wird zusätzlich Luft durch die Absorbereinheit geleitet, aus welcher ebenfalls das CO₂ entfernt wird. Der Anteil der Luft beträgt dabei ca. zwei Drittel. Damit ist die Anlage laut Global Thermostat stets CO₂-negativ, egal ob mit Erneuerbarer Energie oder mit Erdgas geheizt wird. Außerdem ist eine durchgehende Energieversorgung der Verbraucher möglich, sowie ein konstant CO₂-negativer Betrieb. Durch die saubere Verbrennung von Erdgas und dem speziell entwickelten Sorbens, bestehen wenig Probleme mit Schadstoffen, wie NO_x oder SO_x, welche üblicherweise die Adsorption kompromittieren. Die regelmäßige Regeneration und damit gewissermaßen Reinigung mit Wasserdampf hilft ebenfalls Schadstoffe zu entfernen, und die geringen Temperaturen sorgen auch für eine verlangsamte Deaktivierungskinetik. Alles in allem, so Global Thermostat, kann mit DAC+ eine kontinuierliche Versorgung mit CO₂ und Energie garantiert werden. Ein Kritikpunkt ist, dass immer noch ein fossiler Brennstoff eingesetzt werden muss. Doch auch Global Thermostat sieht das System eher als Übergangslösung hin zu einem erneuerbaren Energiemarkt. Auch deswegen und nicht nur auf Grund der Schadstoffproblematik würde Global Thermostat kein System basierend auf Kohleenergie anbieten.

2.3. Andere DAC-Technologien

Neben den beiden etablierten Verfahren, gibt es noch einige andere Ansätze, CO₂ aus der Luft zu filtern. Diese sind allerdings noch im Laborstadium. Dementsprechend ist es schwierig zum aktuellen Zeitpunkt technologische oder ökonomische Prognosen zu treffen. Ein vielversprechender Ansatz von Eisemann et al. bzw. Voskian und Hatton ist die so genannte Elektro-Wechsel-Adsorption. (Eisemann et al., 2009, Voskian, Hatton, 2019) Letztere schlagen dabei einen Aufbau ähnlicher einer galvanischen Zelle vor. Die Elektroden sind dabei in einer Art Sandwichbauweise angefertigt. Die Außenschicht ist aus einem porösen Material mit Guadininbeschichtung aufgebaut. Diese ist beim Beladungsvorgang mit der Luft in Kontakt. Durch einen Elektronenüberschuss erfolgt eine Reaktion, welche das CO₂ ähnlich einer Chemisorption an Anthraquinon an der Oberfläche bindet. Für den Ladungsausgleich sorgt die innenliegende Schicht, welche gegen die Umwelt abgeschlossen ist und aus Polyvinylferrocen besteht, bzw. mit einem solchen Material beschichtet ist. Dieses Material dient je nach Betriebszustand als Elektronen-Donor oder Akzeptor, indem das Eisenatom wahlweise reduziert oder oxidiert wird. Im Falle des Regenerationszyklus wird das Eisen reduziert, um Elektronen aufzunehmen und einen Mangel im carboxylierten, also beladenen, Anthraquinon hervorzurufen. Dadurch erfolgt die reversible Reaktion zur Beladung und das CO₂ wird frei und kann abgepumpt werden. Ein solches System soll mit einem Strombedarf von 253 kWh/t CO₂ realisierbar sein und Capturekosten von lediglich 50-100 USD/t_{CO2} ermöglichen. Die Firma Verdox hat sich diesem Ziel verschrieben und will schon in naher Zukunft kommerzielle Systeme zur Marktreife entwickeln, indem zahlreiche Einzelzellen parallelisiert werden. Allerdings ist die Gründung so frisch, dass man zu keinem Interview bereit war, und so lässt sich schwer abschätzen inwieweit und wann ggf. ESA eine Alternative zu den etablierten DAC-Verfahren darstellen wird.

Ein weiter Ansatz, welcher bis dato von keiner Firma aufgegriffen wurde, ist das Kristallisationsverfahren zur Direct Air Capture. Hierbei handelt es sich analog zur HT-DAC um ein Chemisorptionsverfahren mit flüssigem Sorbens. Dieses besteht in diesem Fall aus einer Aminosäurelösung. Bei Kontakt mit Luft reagiert das CO_2 daraus zu einem ebenfalls wassergelösten Carbonatsalz. In einer Sekundärreaktion wird dieses Salz zu festem m-BBIG (meta-benzene-bis(iminoguanidine) umgesetzt, wobei die ursprüngliche Aminosäure sowie ein in diesem Fall unlösliches und damit festes Carbonatsalz entsteht. Ähnlich dem Pelletreaktor von Carbon Engineering kann nun dieses feste Salz unabhängig vom Capture-Schritt regeneriert werden. Dazu werden moderate Temperaturen von 60-120°C benötigt. Bei der Regeneration entsteht direkt gasförmiges CO_2 und flüssiges Wasser. Das regenerierte Salz kann zurückgeführt und erneut mit beladener Aminosäure zur Reaktion gebracht werden. Ein solches System soll mit 2273 kWh/t an Energie auskommen und so eine kostengünstige Capture-Technologie darstellen. Zahlenwerte zu den Kosten sind aber zum aktuellen Zeitpunkt nicht veröffentlicht.

Ein sehr futuristisch anmutendes Konzept stammt von Freitas (Freitas, 2015), welcher Nanomaschinen verwenden möchte, um CO_2 aus der Luft zu filtern. Dabei handelt es sich gewissermaßen um „Sortierrotoren“, welche selektiv CO_2 durch eine Barriere transportieren können. Diesen, an natürliche Membranen, wie die in der menschlichen Lunge, angelehnten Apparate, könnten so Kohlenstoffdioxid aus der Luft filtern. Die Moleküle haften dabei selektiv am Rotor und werden durch Drehung auf die andere Seite transportiert. Dort entlassen, kann das CO_2 zur Weiterverarbeitung transportiert werden. In großer Anzahl könnten diese Maschinen eine kostengünstige DAC-Alternative bieten, so Freitas. Die „Nanofabrik“-Lösung könnte dabei kombiniert mit günstigem erneuerbarem Strom, Capture Kosten von 21 USD/ t_{CO_2} erreichen. Durch den sehr frühen Status der Entwicklung sind Prognosen allerdings schwierig.

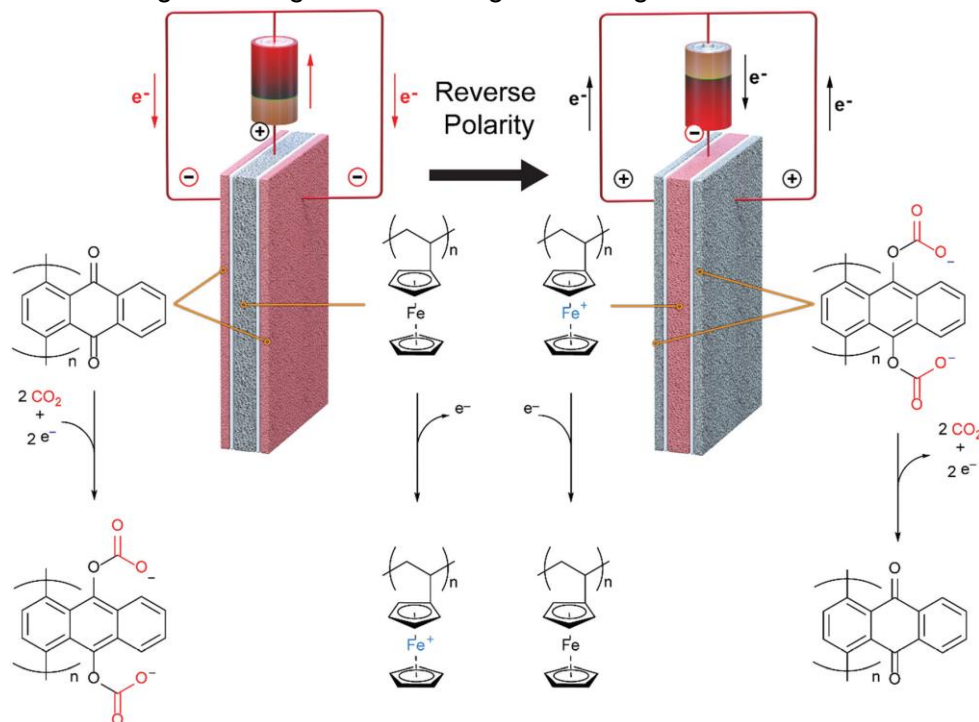


Abbildung 5: Schematische Darstellung des ESA-Prozesses mit der CO_2 absorbierenden Elektrode (außen) aus Poly-1,4-anthraquinon und der Polyvinylferrocenschicht in der Mitte. (Voskian, Hatton, 2019)

2.4. Potential und Evaluation der Technologien

Hersteller	Carbon Engineering	Climeworks	Global Thermostat
Technologie	HT-DAC	TVSA	TVSA
Energiebedarf (kWh/t _{CO2})	elektrisch 366 (1500*)	200-300	200
	thermisch 1458 (2448**)	1500-2000	1170
Perspektivische Kosten (USD/t _{CO2})	64-232 (aktuell <250)	<100 (aktuell 600-800)	50 (aktuell <200)

* rein elektrisches System zur Wärmegewinnung und Luftumwälzung

** Energiegewinnung rein durch Erdgas

Tabelle 6: Vergleich der drei größten Hersteller und Entwickler von DAC-Systemen. Die Daten sind aus Literatur und Aussagen der jeweiligen Firmen in Interviews. Daten für heutige Systeme beziehen sich auf die erwarteten Parameter konkreter geplanter Großanlagen während die Zahlen für 2050 aus Prognosen der jeweiligen Firmen stammen.

Zum aktuellen Zeitpunkt im Jahr 2020 haben sich also auf dem DAC-Markt drei Hauptwettbewerber hervorgetan: Carbon Engineering aus Squamish in Kanada, Climeworks aus Zürich in der Schweiz und Global Thermostat aus New York in den USA. Neben diesen Hauptdarstellern existieren noch weitere, zum Teil recht junge Unternehmen, welche vor allem an spezielleren Lösungen arbeiten. Beispielhaft wäre hier Skytree aus den Niederlanden zu nennen, welche kleinskalige LT-DAC-Systeme für den Einsatz in PKW-Klimaanlagen entwickeln. Das Ziel ist hierbei eine Reichweitenerhöhung von elektrischen Fahrzeugen, indem, statt Frischluft anzusaugen, lediglich CO₂, Schad- und Geruchstoffe aus der Raumluft entnommen werden, um die Luftqualität aufrecht zu erhalten. Der Vorteil besteht darin, dass keine oder deutlich weniger Frischluft auf Raumtemperatur erhitzt oder gekühlt werden muss, was eine Energieersparung bedingt. Skytree will so eine Reichweitensteigerung von bis zu 20% erreichen. Dieses System zielt dementsprechend nicht auf eine Entnahme von atmosphärischem CO₂, sondern dient der Luftqualitätssteigerung.

Auf dem Gebiet CO₂ aus der Luft zu filtern sind oben genannte Firmen seit einigen Jahren aktiv. Carbon Engineering betreibt HT-DAC und hat bereits eine funktionierende Pilotanlage in Squamish installiert. Diese ist allerdings bedingt durch die Verfügbarkeit bestimmter Komponenten in entsprechender Dimension nach eigenen Aussagen nicht wirtschaftlich, sondern dient als Proof-of-Concept. In der geplanten Großanlage des Ablegers 1pointfive will Carbon Engineering dank Skaleneffekte und aufeinander ausgelegten Bauteilen Wirtschaftlichkeit erreichen, welche allerdings zum heutigen Zeitpunkt nur dank des kalifornische LCFS erreicht werden kann. Die hohen Temperaturen für den Regenerationsschritt sollen dabei durch die Verbrennung von Erdgas erreicht werden, welches aus fossiler Quelle stammt. Das dabei entstehende CO₂ wird zwar ebenfalls abgeschieden, senkt aber dennoch die Effektivität der Gesamtanlage. Es gibt Bestrebungen das benötigte Brenngas aus einer nachgeschalteten Fischer-Tropsch-Synthese, bei welcher Methan als ungewünschtes Nebenprodukt entsteht, zu entnehmen, ein konkretes Konzept steht allerdings noch aus. Auch ein vollelektrisches System auf Basis regenerativer Energie befindet sich in Entwicklung. Im geplanten Großprojekt, welches von dem Joint Venture 1pointfive umgesetzt wird, mit einer Capture-Kapazität von 1 Mt_{CO2} aus der Luft im Jahr kommt allerdings konventionelles Erdgas zum Einsatz, da hier gar keine FT- Synthese nachgeschaltet ist, sondern

das Kohlenstoffdioxid für enhanced oil recovery (EOR) eingesetzt wird. Die Mineralölfirma Occidental will damit zur Neige gehende unterirdische CO₂ Reserven nachhaltig ersetzen und so den gesamten THG-Fußabdruck seiner Produkte verringern. Carbon Engineering profitiert dabei von Occidentals großer Erfahrung in der unterirdischen Verbringung von CO₂. Des Weiteren können so, gerade in Kalifornien, CO₂ Zertifikate gehandelt werden, wodurch die Anlage wirtschaftlich betrieben werden kann. Die Preise für eine Tonne CO₂ werden dabei stetig neu verhandelt und sind in den letzten Jahren stark gestiegen. Während 2015 eine Tonne CO₂ noch für unter 50USD gehandelt wurde (Aine, McCoy, 2018, California Air Resources Board, CARB, 2020) stieg der Preis mit einigen Schwankungen auf ca. 200 USD zum aktuellen Zeitpunkt. Zur Kalenderwoche 51 2020 wurden 198,99 USD/t aufgerufen. Den Produktionspreis für das CO₂ gibt Carbon Engineering mit unter 250 USD pro t an. Der Bau der Anlage soll 2022 beginnen.

Global Thermostat setzt hingegen auf die Produktion synthetischer Kraftstoffe mittels regenerativer Energie. Dafür wurde erst vor kurzem eine Anlage an der chilenischen Küste angekündigt. Diese soll im ersten Schritt ab 2022 ca. 2000 t_{CO2} aus der Luft abtrennen. Mit den Erfahrungen aus diesem Projekt soll die Kapazität sukzessive bis 2026 auf 10 Mt_{CO2} im Jahr erhöht werden. Mit diesem CO₂ sollen synthetische Kraftstoffe mittels MtG-Prozess produziert werden, welche unter anderem vom Projektpartner Porsche verwendet werden sollen. Die Energie wird durch Wind aus küstennahen Anlagen erzeugt, was nach eigener Aussage sehr geringe Kosten von 18 USD/MWh ermöglicht. Die Kosten für DAC sind damit schon heute bei unter 200 USD/t und sollen bis 2050 auf unter 50USD sinken. Das theoretische Limit gibt Global Thermostat bei 25USD/t an, was allerdings noch viel Entwicklungsarbeit bedarf. Bei heutiger Installation einer Anlage mit einer Kapazität von 50 kt_{CO2}/a schätzt Global Thermostat die Capturekosten auf 100 bis 105 USD/t_{CO2}. Dabei beinhalten die 100 USD/t_{CO2} bereits Lerneffekte und die 150 USD/t_{CO2} ist die konservativere Abschätzung, also was nach eigener Aussage schon heute in dieser Größenordnung möglich ist.

Climeworks hat als einzige Firma beide Möglichkeiten der CO₂ Verwendung in Projekten integriert. Zum einen soll in Island in Kooperation mit Carbfix ab 2021 4000 t_{CO2} im Jahr geologisch gespeichert werden. Dafür wird das Kohlenstoffdioxid in Basaltschichten gepumpt, wo es sich zu Carbonaten wandelt und so dauerhaft gespeichert wird. Die Energie für den Prozess wird durch Erdwärme bereitgestellt. Synthetische Kraftstoffe will Climeworks mit dem Joint-Venture Norsk E-Fuel angehen. Dabei soll in Norwegen ab 2023 ca. 25000 t_{CO2} pro Jahr mittels Wasserkraft in 8000 t PtL- Kraftstoff gewandelt werden. Zunächst sollen 20-30% davon aus DAC stammen, was aber im nächsten Schritt bis 2026 auf 100% ausgebaut werden soll, wobei die Anlagenkapazität auf 80000 t Kraftstoff pro Jahr erhöht werden soll. Die Umwandlung soll dabei von Sunfire und ihrer Co-Elektrolyse Technik übernommen werden. Wirtschaftlich bewegt sich Climeworks aktuell bei 600-800 USD/t_{CO2}, will aber bis 2050 unter 100 USD/t_{CO2} kommen, indem auf Serienfertigung und Standardisierung gesetzt wird.

Insgesamt sind die drei Ansätze alle recht ähnlich im Energieverbrauch. Vorteil der LT-DAC Lösung ist, dass zahlreiche Wärmequellen wie Prozessabwärme oder Geothermie in Frage kommen. Außerdem ist die Technologie beliebig skalierbar und so wären Standard Module für private und gewerbliche Nutzer ermöglicht. Die Carbon Engineering-Lösung kann dafür mit einer besseren Standzeit und kontinuierlicher Produktion aufwarten. Zudem sind die meisten Komponenten technisch ausgereift im großen Maßstab. Die Kosten und Energiebedarfe sind in Tabelle 6 im Vergleich dargestellt.

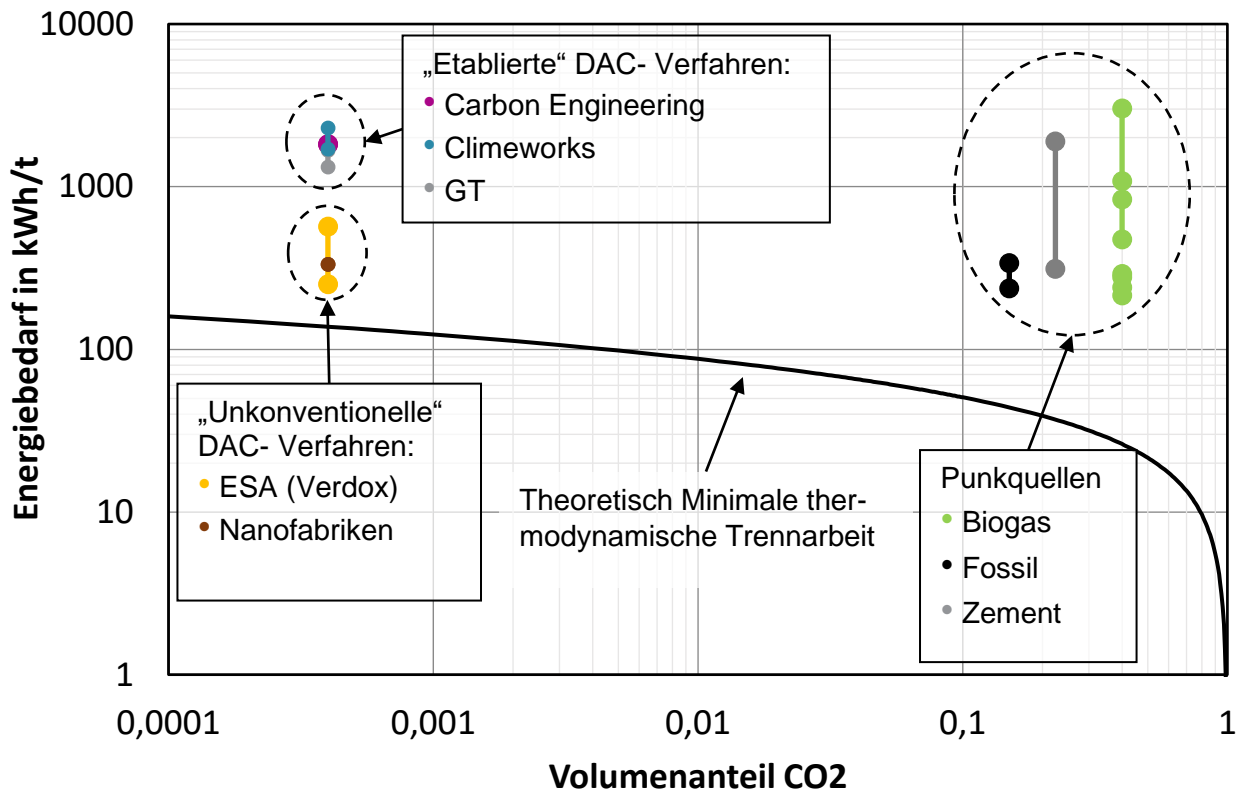


Abbildung 6: Energieverbräuche von DAC und Punktquellen im Vergleich. Daten für DAC stammen aus Literatur und Aussagen der beteiligten Firmen in Interviews. Die minimale theoretische Trennarbeit wurde nach Wilcox berechnet. (Wilcox, 2012)

3. CO₂ Abscheidung aus Punktquellen

Neben der Abscheidung von CO₂ direkt aus der Atmosphäre ist es möglich, Kohlenstoffdioxid aus punktuellen Quellen zu gewinnen. Dabei sind jegliche konzentrierten Quellen, wie Verbrennungs- oder Fermentierungsprozesse gemeint. Der Vorteil bei der Erschließung dieser Quellen ist die höhere Konzentration an CO₂ im Gasgemisch. Dies ermöglicht den Einsatz großindustrieller Prozesstechnik, welche technisch ausgereift und dementsprechend günstig ist im Vergleich zu den DAC-Technologien. Aus diesem Grund werden in bisherigen CCS/CCU-Vorhaben häufig Punktquellen in Betracht gezogen.

3.1. Technologien und Prozesse

3.1.1. Gaswäsche

Der verbreitetste Prozess zur CO₂-Abtrennung ist die Gaswäsche. Dabei wird ein Lösungsmittel mit dem zu reinigenden Rohgas in Kontakt gebracht. In aller Regel geschieht dies in einer Rieselkolonne. Im Innern einer solchen Kolonne wird das Lösungsmittel möglichst fein verteilt, um dem Rohgas eine möglichst große Oberfläche zu bieten. Die abzutrennende Komponente, in diesem Fall CO₂, absorbiert im Lösungsmittel und verlässt die Kolonne am Fuß. Das gereinigte Gas wird am Kopf abgeführt und kann zur weiteren Verwendung transportiert werden. Das beladene Lösungsmittel wird in den Desorber gepumpt, wo es das gebundene CO₂ abgeben soll. Dazu muss die Löslichkeit des CO₂ im Lösungsmittel gesenkt werden. Meist kann dies durch eine Druckabsenkung, Temperaturerhöhung oder eine Kombination aus beidem erreicht werden. Das CO₂, welches den Desorber ebenfalls über Kopf verlässt, kann nun je nach Anforderung weiter konditioniert werden. Das regenerierte Lösungsmittel wird über den Fuß des Desorbers zurück in den Absorber gepumpt und der Kreislauf schließt sich. (Wilcox, 2012) Das einfachste Lösungsmittel ist dabei Wasser, welches beispielsweise beim Biogas-Upgrading zum Einsatz kommt. Die Löslichkeit von CO₂ in Wasser ist dabei deutlich höher als die von Methan. Unter Druck wird das Gas im Wasser gelöst und im Desorber entlässt. Allerdings müssen korrosive oder giftige Schadgase wie H₂S, welche auch eine gute Wasserlöslichkeit besitzen, im Vorfeld abgetrennt werden. (Sun et al., 2015) Die häufigste Form der CO₂-Gaswäsche ist die Aminwäsche. Hierbei wird als Lösungsmittel MEA oder DEA (Mono- bzw. Diethanolamin) eingesetzt. Diese haben den Vorteil, dass das CO₂ bei der Absorption nicht rein physikalisch gelöst wird wie beim Wasser, sondern eine chemische Reaktion stattfindet. Diese, so genannte Chemisorption, ist deutlich selektiver, da nur spezielle Moleküle, wie in diesem Fall das CO₂, eine Reaktion mit den Aminogruppen des Lösungsmittels eingehen können. Die Energie, welche für die Regeneration benötigt wird, ist allerdings deutlich höher als die bei der physikalischen Lösung, da die starke chemische Bindung zwischen CO₂ und Amin aufgebrochen werden muss. Dies wird in Kauf genommen, da dank der Selektivität hohe Reinheiten erreicht werden können und so weitere Aufreinigungsschritte entfallen. Lediglich im Gasstrom verbleibendes Lösungsmittel muss im Nachgang abgetrennt werden, sowohl aus dem Reingas als auch aus dem CO₂. (Gary T. Rochelle, 2009)

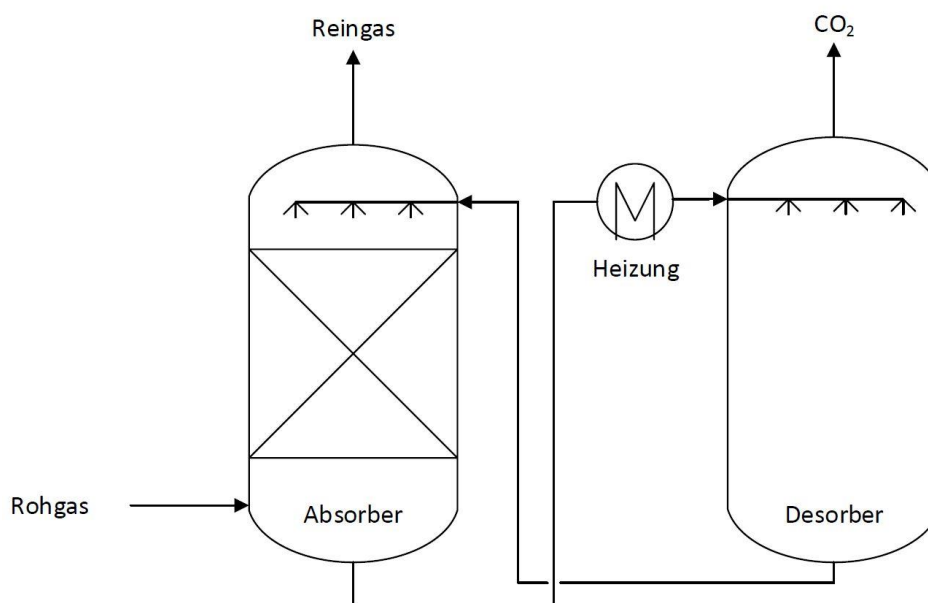


Abbildung 7: Allgemeines Prozessflussdiagramm für Gaswäschen zur Abtrennung von CO₂.

3.1.2. Membranverfahren

Eine Alternative zur Gaswäsche stellen Membranverfahren dar. Diese werden erst seit kurzem für die CO₂-Abtrennung in Betracht gezogen, da erst neue Membrantechnologien einen wirtschaftlichen Einsatz ermöglichen. Das Herzstück solcher Anlagen sind selektive Polymermembranen. Diese weisen eine chemische Natur bzw. Porenstruktur auf, welche es bestimmten Gasen ermöglicht einzudringen und die Membran zu passieren. Andere Gase werden wiederum aufgehalten und an einem Durchtritt gehindert. Dabei tritt keine Strömung im physikalischen Sinne auf, sondern ein molekularer Transportmechanismus basierend auf Lösung oder Diffusion. Durch die individuellen chemischen oder physikalischen Wechselwirkungen verschiedener Molekülarten, kommt es zu Unterschieden in der Transportgeschwindigkeit, was zur gewünschten Trennwirkung führt. (Wilcox, 2012) Diese Effekte können auf der Größe der Moleküle (sterische Hinderung), ihrer elektrostatischen Wechselwirkungen oder auch hier auf chemischen Eigenschaften beruhen. So kommen in der CO₂ Abtrennung auch hier Amine vor, welche in der Membranstruktur fixiert sind und mit dem CO₂ reagieren können und somit andere Gase wie Stickstoff oder Wasserstoff außen vorlassen. (Huang et al., 2008) Die Triebkraft für die Diffusion durch die Membran ist der Unterschied des chemischen Potentials zwischen Rohgasseite und Permeatseite, der bei vereinfachter Betrachtung im Wesentlichen durch die Konzentrationsdifferenz gegeben ist. Das Permeat ist dabei der Teil des Gases, welche die Membran passiert hat, also im Idealfall reines CO₂. Da das Kohlenstoffdioxid im Rohgas verdünnt vorliegt muss der Druck erhöht werden, um die Molekülzahl pro Volumen so stark zu erhöhen, bis die CO₂-Konzentration auf der Rohgasseite höher ist als im Permeat und somit CO₂ abgetrennt wird. In dieser Komprimierung des Gases liegt auch der Hauptenergieverbrauch des Prozesses. Probleme bei Membranverfahren sind vor allem der Haltbarkeit der Membran geschuldet. Bei Abgasreinigungen, wie sie beispielsweise in der Zementindustrie vorkommen würden, muss das Abgas heruntergekühlt werden und auch von korrosiven Schadstoffen befreit werden. Außerdem können Partikel zu einer Belegung oder Verblockung der Membran führen, was einen hohen Aufwand für die Reinigung oder gar ein Ersetzen erfordern würde. Membranverfahren sind nicht geeignet, um Kohlenstoffdioxid direkt aus der Atmosphäre zu filtern, denn um die Konzentration auf nutzbare Werte zu steigern, müssten sehr hohe Drücke erreicht werden. Für die CO₂-Gewinnung aus Abgasen stellen sie allerdings eine zunehmend attraktive Lösung dar und sind beispielsweise im Biogasupgrading bereits State-of-the-art. (Adler et al., 2014)

3.1.3. Kryogene Destillation

Bei der kryogenen Destillation wird der Siedetemperaturunterschied von CO₂ im Vergleich zu den anderen Gasen ausgenutzt. Kohlenstoffdioxid siedet bei deutlich höheren Temperaturen als beispielsweise Methan oder Wasserstoff. Dadurch ist es möglich CO₂ durch Abkühlen aus dem Gasgemisch abzutrennen. Da Kohlenstoffdioxid bei Standarddruck keine flüssige Phase aufweist, findet die kryogene Destillation üblicherweise bei erhöhtem Druck statt, denn die Flüssigkeit ist deutlich einfacher handhabbar als der Feststoff. Dadurch steigt die Siedetemperatur weiter, was die erforderliche Kühlleistung zusätzlich reduziert. Da sich deutlich weniger Methan in festem CO₂ löst als in flüssigem, kann für die Biogasaufbereitung auch sublimiertes Kohlenstoffdioxid interessant sein (Fredric Bauer et al., 2013). Es sind sehr tiefe Temperaturen von -70 bis -80 C für dieses Verfahren erforderlich, welche durch Nutzung des Joule-Thomson-Effekts erreicht werden können. Dabei wird das Gas meist mehrstufig komprimiert und anschließend wieder auf Umgebungstemperatur gekühlt. Je nach Verfahren wird das Gasgemisch vor Eintritt in die Gaskolonnen weiter mit dem kalten Produkt gekühlt. Beim Entspannen des Gasgemischs in der Destillationskolonne sinkt die Temperatur unter die Siedetemperatur des CO₂. Dadurch wird dieses verflüssigt und kann abgetrennt werden. Der Hauptenergiebedarf liegt bei diesem Verfahren also in der Komprimierung des Rohgases. (Adler et al., 2014)

Anantharaman et al. haben 2014 einen hybriden Membran-Verflüssigungsprozess (HLM) vorgeschlagen. Dabei wird in einer ersten Membranstufe ein hochkonzentriertes, aber noch nicht reines Permeat gewonnen, welches in einem zweiten Schritt, einer kryogenen Destillation, aufgereinigt wird. Der kombinierte Prozess soll eine höhere Energieeffizienz besitzen. (Anantharaman et al., 2014)

3.1.4. Druckwechseladsorption (PSA)

Ein physikalisches Adsorptionsverfahren ist die Druckwechseladsorption (engl. pressure swing adsorption PSA). Dabei wird wie bei LT-DAC CO₂ an der Oberfläche eines Sorbens gebunden. Allerdings ist der Mechanismus hierbei nicht die Chemisorption, sondern die Physisorption, welche nicht auf kovalenten Bindungen beruht, sondern auf physikalischen Kräften wie Adhäsion oder Van-der-Waals-Kräfte. Die Physisorption ist deutlich weniger selektiv, was allerdings bei den höher konzentrierten Punktquellen weniger ins Gewicht fällt. Gerade beim Biogasupgrading, einem Haupteinsatzgebiet der PSA, sind CO₂-Konzentrationen von bis zu 40% üblich. Als Sorbens werden meist Aktivkohlen oder Molekularsiebe eingesetzt, die bei hohem Druck beladen werden. Durch ein Spülgas wird das Rohgas ausgetrieben und der Druck kann für die Regeneration abgesenkt werden. Anlegen von Vakuum kann den Entladungsprozess zusätzlich beschleunigen. Für geringer konzentrierte Quellen wie Abgase ist der Prozess nicht etabliert. (Wilcox, 2012)

3.1.5. Oxy-Combustion

Unter Oxy-Combustion versteht man die Verbrennung eines kohlenwasserstoffbasierten Energieträgers mit reinem Sauerstoff. Dabei entsteht neben Verunreinigungen ein Rauchgasgemisch bestehend aus lediglich CO₂ und Wasser. Der Vorteil ist, dass das Wasser relativ simpel durch Auskondensieren aus dem Rauchgas entfernt werden kann und man so einen reinen CO₂-Strom erhält. Allerdings muss dem Prozess eine Luftzerlegung vorgeschaltet werden, was zusätzlichen Energiebedarf erfordert. Dennoch ist diese Verbrennungsvariante mit Blick auf die nachgelagerte CO₂-Gewinnung verhältnismäßig energieeffizient. Um die Verbrennungstemperaturen zu steuern wird das Brenngas mit Rauchgas verdünnt und so der Energieinhalt des Feed gesenkt. Der Prozess ist nicht anwendbar auf Verfahren, bei denen das Kohlenstoffdioxid nicht durch Verbrennung entsteht, wie z.B. Biogas. (Barker et al., 2009b)

3.1.6. Carbonate- Looping

Beim Carbonate- Looping handelt es sich um einen Prozess ähnlich zum HT-DAC. Dabei wird das Abgas mit Calciumoxid zur Reaktion gebracht, wobei Calciumcarbonat entsteht. Dieses wird bei hohen Temperaturen in einem separaten Kalzinierer gebrannt, wobei das ursprüngliche Calciumoxid und reines CO₂ entsteht. Der Prozess bietet sich vor allem dann an, wenn ohnehin Hochtemperaturwärme verfügbar ist, wie bei fossilen Kraftwerken. Den Haupteinsatz könnten aber Zementwerke darstellen. Hier wird ohnehin Calciumcarbonat gebrannt, um Calciumoxid zu gewinnen. Wird nun zusätzlich das CO₂ aus der Verbrennung zur Wärmeerzeugung mit in den Kreislauf integriert, so könnte das Kohlenstoffdioxid sehr energiesparend gewonnen bzw. zur Speicherung oder Weiternutzung in guter Reinheit erhalten werden.

3.1. Energiebedarf und Kosten für CO₂ aus Punktquellen

CO ₂ -Quelle	CO ₂ -Konz. (Vol.-%)	Technologie	Energiebedarf (kWh/t)		Kosten (€/t)
			elektrisch	thermisch	
Biogas (-aufbereitung)	20-45	CW, DWW, PSA, M, PW, K	278 (DWW,PSA)	723 (CW)	3-116 (PSA)
			111 (CW)	758 (CW)	3-33 (DWW)
			328 (K)	(Adler et al., 2014)	86 (M)
			(Yousef et al., 2016)		222 (K)
			240 (PSA)		(Patterson et al., 2011)
			215-291 (DWW)		
			(Adler et al., 2014)		
			291-341 (PW)		
			114 (CW)		
			3031,2 (M)		
			(Adler et al., 2014)		
			475 (M)		
			973-1084 (CW)		
			(Selen Ezgi ÇELİK et al., 2016)		
Bioethanolherstellung	99	-	111	3	-
PC-Allgemein	12%	CW	370		44
					(Gary T. Rochelle, 2009)
	13	CW	1029		74
					(Raynal et al., 2011)
	13	CW (DMX)	-		56
					(Raynal et al., 2011)
		MEA	-	-	69
					(Mores et al., 2014)
Erdgas GuD	3-4	CW PC	445	-	75
					(IEAGHG, 2013)
Raffinerie Kohlekraftwerk	3-13	CW	253	878	
	12-15	CW	339	-	
	13-15	M	105	132-198	31 (opt)-110
	-				(Zhao et al., 2010)
	-				
		CW	-	-	55
					(Dave et al., 2011)
		CW CAP AMC M CL	-	-	52 (CW)
				45 (CAP)	
				29 (AMC)	
				58 (M)	
				25 (CL)	
				(Zhao et al., 2013)	
		HML	-	-	48
					(Anantharaman et al., 2014)

CO2 Abscheidung aus Punktquellen

		PC	-	-	126 (IEAGHG, 2013)
Integrierte Zellstoff-/ Papierfabrik	7-20	PW	11	-	-
	7-20	PW	286	-	-
Zellstofffabrik Eisen-/Stahlwerk	17-35	CW, PW CW	97-139 (CW) 214 (PW)	695-1223 (CW)	- 84-212 je nach Energiepreis und LM (Tsupari et al., 2013)
	14-33	CW, CL	181 (CL) 136 (CW)	603 (CL) ³ 1015 (CW)	
Zementfabrik	-	CL	-	-	14 (Luis M. Romeo et al., 2011)
	-	CL	260	1626	20 (Rodríguez et al., 2012)
	-	-	-	-	31/52 (60/90% capture Rate) (IEA, 2013)
	-	CW	-97	1000-1529	76 (Kuramochi et al., 2012)
	-	CL	150	445	35 (Kuramochi et al., 2012)
	-	-	-	-	42-126 (IEA, 2012)
	-	OC	-	-	44-57 (IEAGHG, 2013)
	-	OC	-	-	51 (IEA GHG, 2008)
	-	CW	-	-	137 (IEA GHG, 2008)
	-	CW	-	-	56 (Hegerland et al., 2006)
	-	CL	-	-	65 (Barker et al., 2009a)
	-	CW	1309	-	140 (Barker et al., 2009b)
	-	OC	106	206	75 (Barker et al., 2009b)

IGCC	40	PW,PS A,TSA, K	111	225 ³	-
Ammoniakherstellung ¹	100	-	111	3	-
Ethylenoxidherstellung ¹	100	-	111	3	-
Erdgaskonditionierung ²	100	-	111	3	-

Tabelle 7: Eigenschaften verschiedener Punktquellen. Basierend auf Zahlen des ifeu (Thomas Fröhlich et al., 2019), ergänzt durch weitere Literatur, vor allem zu ökonomischen Daten.

PC=Post-Combution; CW = Chemische Wäsche (MEA); DWW = Druckwasserwäsche; PSA = Druckwechseladsorption; M = Membran; PW = phys. Wäsche (Polyglykol); K = Kryogen; CL = Ca-Looping; CAP = chilled ammonia proces; AMC = alkali metal carbonate adsorption; HLM = Hybrid membrane / Liquefaction process; OC = Oxycombustion.

¹Nur Kompression, Wärme zur Gastrocknung (Farla et al. 1995); ² Ohne Kompression des Rohgases; ³Zusätzlicher Brennstoff; ⁴Berechnet aus kWh/m³_{Rohgas} mit 40 % CO₂-Konzentration.

Der größte Vorteil bei der Erschließung von Punktquellen ist die höhere Konzentration an Kohlenstoffdioxid im Gasmisch. Dadurch ist der benötigte Energieverbrauch zur Abtrennung üblicherweise geringer. Zwar liegt die mindestens erforderliche thermodynamische Trennarbeit aus Luft nur um den Faktor 3 bzw. 5 höher als bei einer Quelle mit 15 bzw. 40% CO₂, jedoch ist der Unterschied im Energieaufwand in der Technischen Umsetzung teilweise deutlich größer.

In

Tabelle 7 sind für verschiedene CO₂-Quellen die Energieverbräuche und Kosten aufgelistet. Die Tabelle basiert auf einer Studie des ifeu (Thomas Fröhlich et al., 2019), in welcher die Ergebnisse von drei Studien zusammengetragen wurden ((Assen et al., 2016, Fishedick et al., 2015, Vatopoulos, Tzimas, 2012)). Da keine Daten zu Kosten in der Tabelle vorhanden waren, wurden diese auf Basis weiterer Literatur ergänzt. Basis hierfür sind Konzepte und Simulationen, da kaum kommerzielle CO₂-Capture-Anlagen bestehen. Zu erwähnen ist zudem, dass die Kosten von CO₂ aus der Biogasaufbereitung berechnet wurden. Bei der Aufbereitung wird Biogas durch Entfernen von CO₂ und anderen Verunreinigungen auf Erdgasqualität gebracht, um in das Erdgasnetz eingespeist zu werden. In der Studie von Patterson (Patterson et al., 2011) sind lediglich die Kosten zur CO₂-Abscheidung pro Kubikmeter aufgereinigtem Biogas genannt. Daher wurde berechnet, wie viel das CO₂ kosten muss, wenn das entstehende Methan zum Marktpreis verkauft wird. Dafür wurde der aktuelle Marktpreis (30.10.2020) von 3,30 USD/BTU bzw. 0,106 €/m³ angenommen. Die Formel zur Berechnung ist wie folgt:

$$\frac{\text{Aufbereitungspreis} \left(\frac{\text{€}}{\text{m}_{\text{NG}}^3} \right) - \text{Ergaspreis} \left(\frac{\text{€}}{\text{m}_{\text{NG}}^3} \right)}{\text{CO}_2 - \text{Menge je m}^3 \text{ aufbereitetem Biogas} \left(\frac{0,67 \text{m}_{\text{CO}_2}^3}{\text{m}_{\text{NG}}^3} \right)} \cdot 505 \frac{\text{m}_{\text{CO}_2}^3}{\text{t}_{\text{CO}_2}} \quad (3.1)$$

Aus den Zahlen wird klar, dass Punktquellen durchaus geringere Energieeinsätze erfordern. Vor allem wenn keine zusätzliche Wärmequelle benötigt wird, wie beim Carbonate Looping oder der Oxy-Combustion, können geringe Energiebedarfe erreicht werden. Punktquellen mit großer Abwärme, wie Kraftwerke, können die nötige Energie zur Regeneration des Sorbens ohne größere Effizienzeinbußen bereitstellen. Die Abscheiderate ist bei sämtlichen Prozessen nie 100%, wodurch bei Anwendung auf fossile Quellen immer auch ein Teil des Treibhausgases in die Atmosphäre gelangt. Von einem Umweltstandpunkt aus betrachtet müsste also diese CO₂-Menge

wieder über DAC eingefangen werden. Zudem könnten CO₂-Capture Anlagen an fossilen Kraftwerken deren Lebensdauer verlängern, was wiederum nicht im Sinne einer THG-neutralen Politik in Deutschland sein kann. Valide Punktquellen für CO₂ wären demnach biogene Quellen, Müllverbrennungsanlagen oder nicht vermeidbare fossile Prozessemissionen. Unter letzteres fallen Emissionen aus chemischen Prozessen, welche nicht aus der Energieerzeugung, sondern der Reaktion selbst stammen, wie beim Kalkbrennen. Wenn keine Alternativen gefunden werden, wird Zement nicht CO₂ neutral werden, da zwei Drittel der Emissionen aus der Reaktion selbst stammen.

Die geringen Kosten für die CO₂-Gewinnung von deutlich unter 100 €/t_{CO₂} sind mit der technischen Reife und der großen Verfügbarkeit der Anlagenteile begründbar. Auch die hohe Konzentration und die damit geringere Menge an Lösungsmittel sowie die damit korrelierte Anlagengröße wirken sich positiv auf die Kosten aus. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass Kohlenstoffdioxid aus Punktquellen, insbesondere aus einem Zementwerk, für 30 €/t_{CO₂} verfügbar ist. Eine weitere Senkung der Kosten ist durch den schon heute hohen technischen Reifegrad dabei unwahrscheinlich.

3.2. Potential und Bedarf an CO₂ in 2050

Die Schätzungen, wie viel CO₂ im Jahr 2050 als Rohstoff für die verschiedenen Sektoren in Deutschland benötigt werden wird, schwanken stark in unterschiedlichen Studien. Das hat vor allem damit zu tun, welche Annahmen bezüglich der Decarbonisierung getroffen werden. Eine niedrige Schätzung des Ifeu basiert auf dem Klimaschutzszenario KS95 des Fraunhofer- Instituts ISI. (Öko-Institut, ISI, 2015)

Dabei wird angenommen, dass der bodengebundene Verkehr komplett dekarbonisiert wird und lediglich Anwendungen wie Flug- und Schiffsverkehr weiter auf Kohlenwasserstoff-basierte Energieträger angewiesen sind. Die chemische Industrie tritt hier nicht als CO₂-Konsument auf. Das Umweltbundesamt UBA und der Mineralölwirtschaftsverband MWV gehen nicht so optimistisch vor und nehmen auch 2050 noch einen deutlichen Bedarf an Kraftstoffen an. Dementsprechend

Quelle	Ifeu (Thomas Fröhlich et al., 2019)	MWV (Jens Hobohm et al., 2018)	Wuppertal Institut (Viebahn et al., 2018)	UBA (UBA, 2013)	VCI (Roland Geres et al., 2019)
CO ₂ -Bedarf (Mt/a)	8,3	146.1 (+34,1*)	25.5 (+54.8**)	262***	41**
PtL-Bedarf (Mt/a)	1,6***	46,5 (+10,9*)	8,85***	46***	-
Sektoren mit PtL-Bedarf	KS95: VK, ES	VK	KS95: VK, ES, CI	sämtliche Sektoren	CI

VK: Nicht elektrifizierbarer Verkehr

ES: Energiesektor

CI: Chemieindustrie

* Verbleibender Mineralölbedarf bzw. CO₂-Bedarf bei dessen Ersetzung durch PtL

** Stoffliche Nutzung für Chemikalien

*** Berechnet aus Energieangaben mit Stoffdaten von Dieselkraftstoff

Tabelle 8: CO₂ und PtL-Bedarfe prognostiziert für das Jahr 2050 zusammengefasst aus verschiedenen Studien und Schätzungen.

sind die Schätzungen bezüglich des CO₂-Bedarfes höher (vgl. Tabelle 8). Der Verband der Chemischen Industrie VCI betrachtet in seiner Studie die chemische Wirtschaft gesondert. Dabei wird festgestellt, dass für eine bilanziell THG-neutrale Chemieindustrie 41 Mt_{CO₂} im Jahr benötigt werden. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass nicht der gesamte Kohlenstoff durch Recycling wiederverwertet werden kann.

Dem gegenüber steht die prognostizierte Verfügbarkeit von CO₂ aus günstigen Punktquellen im Jahr 2050. Bei radikaler Reduktion des CO₂-Ausstoßes um mindestens 95% fallen die großen Quellen wie Raffinerien und fossile Kraftwerke ersatzlos weg. Der Großteil der Punktquellen ist dabei der Biomasseverbrennung sowie prozessbedingten Emissionen zuzuschreiben. Dennoch wird deutlich, dass je nach Szenario deutlich mehr CO₂ benötigt wird als durch Punktquellen zur Verfügung gestellt werden kann. Eine Gewinnung atmosphärischen Kohlenstoffdioxids scheint dementsprechend ohne Alternative. Als Referenz können hier auch die oft diskutierten Zementwerke genannt werden. Diese Produzieren aktuell ca 22 Mt_{CO₂} im Jahr und könnten je nach Bedarfsszenario nicht für das gesamte CO₂ aufkommen (Heinzmann et al., 2020).

Quelle	UBA (UBA, 2013)	lfeu (Thomas Fröhlich et al., 2019)	KS95 (Öko-Institut, ISI, 2015)
CO ₂ Punktquellen 2050	14,3	70,9	27,5
davon fossil (prozessbedingt)	14,3 (11,3)	18,3 (9)	27,5 (4,6)
Sektoren Kurzbeschreibung	ID, MÜ, LW 95%-Reduktion bei 60 Mt/a Budget hauptsächlich aus LW keine Emissionen aus ES	ID, MÜ, BGM, ES basierend auf KS95: 70,9 Mt/a aus Punktquellen vor allem biogene Quellen im ES	EN, ID, MÜ 95% Reduktion: 70 Mt/a Emissionen, davon 27,5 aus Punktquellen (ES, ID, MÜ). Abscheidung von 40,8 Mt/a

ID: Industrie

MÜ: Müll (-verbrennung)

BGM: Biogas/-masse

ES: Energiesektor

LW: Landwirtschaft

Tabelle 9: Prognostizierte CO₂-Emissionen durch Punktquellen im Jahr 2050 in Mt/a aus verschiedenen Studien und Schätzungen.

3.3. Platzbedarf BECCS / DACCS

Außer durch DAC kann Kohlenstoffdioxid auch über Pflanzen aus der Atmosphäre entfernt werden. Wird diese Biomasse energetisch genutzt und ein Teil des Kohlenstoffs dabei in Form von CO₂ gewonnen und permanent eingelagert, so spricht man von Bioenergy with Carbon Dioxide Capture and Storage (BECCS) im Gegensatz zu Direct Air Carbon Dioxide Capture and Storage (DACCS), wobei das CO₂ aus der Luft stammt. Beim Platzbedarf unterscheiden sich die beiden Pfade zur Gewinnung von atmosphärischem CO₂ deutlich. Die Kultivierung von Biomasse benötigt große Flächen, während für DAC im Wesentlichen die Anlagengröße berücksichtigt werden muss. So könnte für BECCS laut Einschätzung von Creutzig et. al (Creutzig et al., 2019) 5 % bis 29 % der Landwirtschaftsfläche global gebraucht werden. Für DACCS ist die benötigte Fläche bei 1 Gt CO₂ pro Jahr Abtrennungsleistung um den Faktor 45 geringer und bei 10 Gt um den

*Faktor berechnet aus Flächen der angegebenen Referenzstaaten.

Faktor 64. Die American Society of Sciences rechnet mit einem Faktor von 40 (National Academies Press (U.S.), National Academies of Sciences, 2019). Dabei wurden auch Kriterien wie Mindestabstände der Kollektoren berücksichtigt. Ein weiterer Vorteil von DACCS gegenüber BECCS ist die Unabhängigkeit von der Bodenqualität. Während biogene Lösungen immer auf fruchtbare Böden angewiesen sind, ist dies bei technischen Lösungen nicht der Fall und es können auch Brachflächen genutzt werden. Dies unterbindet ebenfalls eine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion. In absoluten Zahlen beziffert die American Society of Sciences den Landverbrauch von biogener CO₂-Capture auf 270 km² pro Mt_{CO₂}/a für Regenwälder am Beispiel des Amazonas bzw. 390 km² pro Mt_{CO₂}/a für temperierte Wälder. Energiepflanzen wie hier beispielsweise Mais, benötigen ca 330 km² je Mt_{CO₂} (Deutsches Maiskomitee e.V., Würdehoff et al., 2012). DAC benötigt dem gegenüber nur 7 km² pro Mt_{CO₂}/a für erdgasgespeiste Technologien.

4. Power-to-X Pfade

Für PtX-Anwendungen werden zahlreiche Syntheserouten eingesetzt. In dieser Studie soll keine Bewertung der verschiedenen Pfade erfolgen, sondern die Wärmeintegrierbarkeit der DAC untersucht werden. Aus diesem Grund wurden zwei Hauptverfahren für DAC ausgewählt, welche als Basis dieser thermischen Analyse dienen, die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) und die Methanol-Synthese (MeOH). Diese Verfahren haben sich als größte und etablierteste Verfahren für synthetische Kraftstoffe hervorgetan. Die FTS hat den Vorteil direkt in vorhandener Infrastruktur nutzbare Kraft- und Treibstoffe zu generieren, während die MeOH-Synthese eine sehr wichtige und vielseitige Grundchemikalie liefert, die darüber hinaus auch in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden kann (z.B. Methanol-to-Gasoline, MTG). Beide Prozesse sind im großen Maßstab und auf Basis fossiler Kohlenstoffquellen technisch ausgereift. Für die Nutzung mit CO₂ als Kohlenstoffquelle muss eine Synthesegaserzeugung vorgeschaltet werden. Zu diesem Zweck wird hier zum einen die Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse (SOEC) im Co-Elektrolysemodus zur simultanen Erzeugung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff aus Wasserdampf und CO₂ und zum anderen die rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) zur Umwandlung von CO₂ mit Wasserstoff in Synthesegas und Wasser betrachtet.

4.1. Synthesegasproduktion

Synthesegas (SG), auch Syngas genannt, beschreibt ein Gemisch aus den beiden Gasen Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂). Es bildet den Grundstoff für die Synthese fast aller Kohlenwasserstoffe. Aus Synthesegas lassen sich neben Methanol und langkettigen Kohlenwasserstoffen (FTS) auch andere Produkte wie Methan oder Ethanol herstellen. Synthesegas hat einen hohen Energiegehalt. Sämtliche Synthesen sind exotherm, liefern also Energie. Diese Energie muss bei der Herstellung des SG in der einen oder anderen Form zugeführt werden. Die Aktivierung des reaktionsträgen CO₂ und die Herstellung des grünen Wasserstoffs stellen hierbei die energieintensiven Prozessschritte dar.

4.1.1. Wasserstoffproduktion

Alkalische Elektrolyse (AEL):

Ein alkalischer Elektrolyseur besteht aus einer Zelle mit zwei Kammern, welche beide mit Kalilauge gefüllt und durch ein hydroxidionendurchlässiges Diaphragma getrennt sind. In beiden Kammern befindet sich zudem eine Elektrode. An der Kathode wird ein Elektronenüberschuss erzeugt und so Wasser in den gewünschten Wasserstoff und Hydroxidionen (OH⁻) umgewandelt. Die Ionen wandern durch das Diaphragma und geben an der Anode Elektronen ab, um Wasser und Sauerstoff zu bilden.

PEM- Elektrolyse (PEMEL):

Bei der PEM-Elektrolyse (Protonen-Austauscher-Membran) wird vollentsalztes Wasser gespalten. Der Aufbau ist ähnlich wie der einer AEL, nur sind die Kammern hier mit Wasser gefüllt und die Trennung geschieht durch besagte PEM. An der Anode wird Wasser zu Sauerstoff, Protonen und Elektronen gespalten. Die Protonen wandern durch die Membran, rekombinieren an der Kathode unter Aufnahme von zwei Elektronen und bilden so den gewünschten molekularen Wasserstoff.

Hochtemperatur Elektrolyse (HTEL):

Bei der Hochtemperaturelektrolyse wird im Gegensatz zu den beiden anderen Technologien Wasserdampf statt flüssigem Wasser gespalten. Dies geschieht bei deutlich erhöhten Temperaturen von bis zu 850°C. Die Membran besteht dabei aus einem Oxidionen leitenden keramischen Material, welches erst bei diesen hohen Temperaturen die geforderte hohe Ionenleitfähigkeit zeigt. Daher wird diese Art der Elektrolyse auch SOEC (solid oxide electrolytic cell) genannt. Ein großer Vorteil der HTEL ist die Möglichkeit im Elektrolysebetrieb neben Wasserdampf simultan auch CO₂ zu spalten, so dass in einem Schritt Synthesegas entsteht. (Tom Smolinka et al., 2018). Die dabei freigesetzten Sauerstoffatome werden zu Oxidionen reduziert und in die Membran eingebaut, wo sie bei externem Stromfluss auf die gegenüberliegende Seite gelangen und dort unter Elektronenabgabe zu molekularem Sauerstoff rekombinieren.

Allgemein setzt sich zum heutigen Zeitpunkt die PEM-Elektrolyse zunehmend durch. Die höhere Effizienz und die einfache Handhabung führen zunehmend zu einer Abkehr von der AEL. Es müssen für die PEM keine potenziell gefährlichen Chemikalien eingesetzt werden. Zudem werden PEM-Zellen zunehmend günstiger. Von Nachteil ist hier allerdings die Verwendung der Edelmetalle Platin und Iridium als Bestandteile der Elektroden. Auch wenn der Gehalt an Iridium inzwischen vergleichsweise gering ist, so stellt er wegen der Knappheit von Iridium doch eine der Herausforderungen beim Markthochlauf der PEM-Technologie dar. HTEL-Zellen benötigen keine Edelmetalle, haben gegenüber der PEM aber noch einen geringeren technologischen Reifegrad und kommen bisher vorwiegend in Technikums- und Pilotanlagen zum Einsatz. Auch wenn in den letzten Jahren ein deutlicher Fortschritt erkennbar ist, sind diese derzeit noch nicht marktreif. Die Kenndaten der Elektrolysen sind in Tabelle 10 aufgeführt und einer Studie der NOW-GmbH entnommen. (Tom Smolinka et al., 2018) Bei den Capex- Zahlen zur AEL ist anzumerken, dass hier große Streuungen bei den Umfragerückläufern auftraten, da diese Art der Elektrolyse oft in industriellen Kontexten mit sehr unterschiedlichen Randbedingungen eingesetzt sei.

Daten für 2050/heute	PEMEL	HTEL	AEL
Stromverbrauch (kWh/Nm ³)	4,4/4,9	3,6/3,8	4,4/4,7
Wirkungsgrad LHV (berechnet in %)	68/61	83/79	68/64
CAPEX 2050/heute (€/m ³ /h)	2200/7000	1000/8800	2100/4200
OPEX 2050/heute (€/kW)	6/13	8/32	26/19

Tabelle 10: Kenndaten verschiedener Elektrolysen (Tom Smolinka et al., 2018).

4.1.2. Rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS)

Die rWGS-Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff auf der Eduktseite und Kohlenmonoxid und Wasser auf der Produktseite nach folgender Reaktionsgleichung:



Die endotherme Reaktion wird meist bei hohen Temperaturen von 800-1000 °C durchgeführt, da hier unerwünschte exotherme Nebenreaktionen wie die Methanisierung gehemmt werden. Die hohe Temperatur wird ferner benötigt, um das Gleichgewicht auf die Seite des Kohlenstoffmonoxids zu verschieben. Aus demselben Grund wird Wasserstoff gegenüber CO₂ im Überschuss

zugesetzt. Ein vollständiger Umsatz von CO₂ ist allerdings auch unter diesen Bedingungen nicht möglich. Bei dem Prozess werden in erster Linie Nickelkatalysatoren eingesetzt. Dem Feed wird Wasserdampf zugegeben, um die Bildung von Kohlenstoffablagerungen zu unterdrücken. Nach der rWGS-Reaktion muss das gebildete Wasser durch Auskondensieren abgetrennt und ggf. frischer Wasserstoff zugegeben werden, um das richtige H₂/CO-Verhältnis im Synthesegas zu erhalten. Eventuell können Inertgase zur Verminderung der Reaktionswärme beigemischt werden. Durch die starken Aufheiz- und Abkühlungsvorgänge ist eine gute Wärmeintegration wichtig für niedrige Betriebskosten.

4.1.3. Co-Elektrolyse

Die Alternative zur rWGS ist die HTEL im Co-Elektrolyse-Modus. Dabei werden in Festoxid-Elektrolyseuren (solid oxide electrolytic cell, SOEC) parallel Wasser und CO₂ elektrochemisch zu Synthesegas gespalten. Eine separate Wasserstoffproduktion fällt damit weg. Auch die Co-Elektrolyse findet bei hohen Temperaturen statt. Im Normalfall können SOECs sowohl reinen Wasserstoff als auch direkt Synthesegas produzieren. Der Vorteil liegt vor allem in der Verschlinkung des Prozesses. Bei Einsatz der Co-Elektrolyse kann der rWGS-Reaktor eingespart werden, wodurch Kosten entfallen. Zudem erreicht die SOEC gegenüber der PEM einen höheren elektrischen Wirkungsgrad, was zusätzlich die Kosten senkt. Ein weiterer Vorteil ist, dass keine Edelmetalle als Elektrodenmaterial benötigt werden.

4.2. PtL-Verfahren

4.2.1. Fischer-Tropsch-Synthese (FTS)

Die FTS ist ein Verfahren, welches kohlenwasserstoffbasierte Energieträger vergleichbar den heute etablierten erdölbasierten Kraftstoffen erzeugen kann. Grundstoff ist dabei Synthesegas. In einer exothermen Polymerisationsreaktion an Kobaltkatalysatoren werden die Kohlenstoffmoleküle zu langen unverzweigten Alkanketten addiert. Als Nebenprodukt entsteht Wasser. Die formale Reaktionsgleichung lautet dabei:



Abgesehen vom Wasser besteht das Produkt aus dem FTS-Reaktor aus Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Kettenlänge, die größtenteils linear und vollständig gesättigt sind. Die Kettenlängenverteilung reicht von einem bis zu weit über 50 Kohlenstoffatomen, wobei das C₁-Produkt Methan als unerwünschtes Nebenprodukt eine herausgehobene Stellung einnimmt. Neben den unverzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen treten auch Olefine, verzweigte Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen auf. Letztere reichern sich in der wässrigen Produktphase an. Das Produktspektrum und die Kettenlängenverteilung kann über den Katalysator und die Betriebsparameter, allen voran die Temperatur und das H₂/CO-Verhältnis eingestellt werden, wobei niedrige Temperaturen zu längeren Ketten führen. Die Reaktion wird bei moderatem Umsatzgrad durchgeführt, um eine hohe Katalysatorstandzeit zu erreichen. Nicht umgesetztes Synthesegas und unerwünschte kurzkettige Nebenprodukte können in die Synthesegaserzeugung zurückgeführt werden. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei in Kohlenmonoxid und Wasserstoff zerlegt und können beim nächsten Durchgang durch den FTS-Reaktor wieder langkettige Produkte bilden. Das FTS-Rohprodukt hat allerdings noch nicht die geforderten Kraftstoffeigenschaften, sondern muss in mehreren Schritten aufgearbeitet werden. Im Allgemeinen wird dazu zunächst die Wachsfraction abgetrennt und unter Zugabe von Wasserstoff durch hydrierende Spaltung in einem sogenannten Hydrocracker an einem weiteren Katalysator in Kohlenwasserstoffe mittlerer Kettenlänge zerlegt. Dabei werden auch verzweigte Kohlenwasserstoffe gebildet. Die nicht umgesetzten Wachse können erneut abgetrennt und in den Hydrocracker zurückgeführt

werden. Das Spaltprodukt wird mit den kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen aus dem FTS-Reaktor nach Abtrennung des Produktwassers vereinigt und einer weiteren hydrierenden Behandlung in Gegenwart eines Katalysators unterzogen. Diese dient dazu die Produkteigenschaften so einzustellen, dass ggf. nach einer abschließenden Destillation normgerechte Kraftstoffschnitte erhalten werden. (Heinzmann et al., 2020, Kaneko et al., 2000, Ram et al., 2020)

Das Fischer-Tropsch-Verfahren wird bereits seit langer Zeit großindustriell zur Erzeugung von Grundchemikalien und Kraftstoffen aus fossilen Kohlenstoffquellen, wie z.B. Kohle oder Erdgas, angewandt. Für den Einsatz im PtL-Feld sind darüber hinaus auch dezentrale Anlagen von Interesse, da diese an entsprechenden CO₂-Punktquellen, DAC-Anlagen oder Windparks bzw. Photovoltaikanlagen errichtet werden können.

4.2.2. Methanolsynthese

Auch die Methanolsynthese nutzt Synthesegas als Edukt. Die Schritte zu dessen Erzeugung sind dementsprechend identisch zur FTS-Route. Auch die Methanolsynthese ist technisch im großindustriellen Maßstab ausgereift, da Methanol eine bedeutende Grundchemikalie ist. Regeneratives Methanol aus CO₂ und erneuerbarer elektrischer Energie könnte also für die chemische Industrie eine alternative Kohlenstoffquelle darstellen. Die Reaktion zur Erzeugung von Methanol aus Synthesegas ist ebenfalls stark exotherm:



Es ist ebenfalls möglich Methanol direkt aus CO₂ zu synthetisieren, wobei die Reaktion immer noch exotherm ist.



Da beide Reaktionen exotherm sind, ist es aus thermodynamischer Sicht sinnvoll diese bei niedriger Temperatur durchzuführen. Durch die Stöchiometrie begünstigen weiterhin hohe Drücke eine hohe Ausbeute. In technischen Anlagen werden daher Temperaturen von 220-290°C und Drücke von 50-125bar eingesetzt. (Heinzmann et al., 2020, Ott et al., 2000a) Als Katalysator kommen vor allem Kupfer-Zink-Aluminiumoxid-Gemische zum Einsatz. Bei der technischen Methanolsynthese wird der Großteil des Gases recycelt, da pro Durchgang lediglich Umsatzgrade von 15-25 % erreicht werden. Geringe Mengen von CO₂ im Feed begünstigen das Verfahren. Die Direktsynthese aus reinem CO₂ benötigt allerdings noch weiteren Entwicklungsaufwand. (Borisut, Nuchitprasittichai, 2019, Dieterich et al., 2020)

4.3. Sicht der Firmen im PtL-Kontext

Um auch für die PtX-Technologien die Sichtweise der involvierten Firmen kennenzulernen wurden verschiedenen Technologieträger interviewt. Es konnten Befragungen mit drei Firmen durchgeführt werden. Eine Vierte wurde ebenfalls angefragt, allerdings kam es hier zu keinem Gespräch. Die drei auskunftsbereiten Firmen sind seit längerem auf dem Gebiet PtL tätig, sowohl in der Prozessentwicklung als auch in der Rolle als Equipment-Supplier. Die Hauptverfahren sind dabei die Methanolsynthese, die Fischer-Tropsch-Synthese sowie die Methanisierung. Die Firmen wollen für diese Studie anonym bleiben, daher wird im Folgenden lediglich von A, B und C die Rede sein.

Im Feld der Methanolsynthese bieten A und B bereits kommerzielle Anlagen an. Diese bewegen sich im großindustriellen Maßstab, meist wird 10 MW als Untergrenze angegeben, während Skalierungen nach oben keine technische Grenze aufweisen. A arbeitet dabei an einem Verfahren, welches auf den Einsatz von CO₂ als Rohstoff optimiert wurde. Die aktuell erste industrielle Anlage für die Produktion von erneuerbarem Methanol wurde von Carbon Recycling International in 2011 in Betrieb genommen und stellt 1300-4000 t pro Jahr her. Die CO₂-Quelle ist dabei das

Abgas aus der Stahlproduktion (CRI, 2020a, 2020b). A will im Gegensatz dazu einen Prozess optimiert auf die Nutzung von CO₂ bereitstellen. Die Synthesegasproduktion wird dabei als integraler Bestandteil des Prozesses behandelt. Dadurch soll der Wirkungsgrad gesteigert werden. A betont dabei auch, dass es politischer und wirtschaftlicher Unterstützung bedarf, sollen derartige Prozesse weiterentwickelt werden. Wird die Unterstützung eingestellt, sobald Wirtschaftlichkeit erreicht wurde, könnte dies zu einem Entwicklungsstopp führen und der technische Status beibehalten werden, anstatt neue Innovationen voranzutreiben. Sowohl B als auch A geben zu Ihren Power-to-Methanol Prozessen keine Effizienzen an. Genauere Angaben werden allerdings zu den Methanisierungsverfahren gemacht. Diese sind bei beiden Wettbewerbern ausentwickelt und ermöglichen den Bau kommerzieller Anlagen zur Herstellung von synthetischem erneuerbarem Methangas (SRG). A gibt dabei für den Methanisierungsprozess ohne Elektrolyse eine Kohlenstoffeffizienz von 83% an, sowie einen energetischen Wirkungsgrad von bis zu 96%, was bedeutet, dass 96% der zugeführten Energie entweder in Form chemischer Energie oder als Abwärme nutzbar sind. Die Kohlenstoffeffizienz gibt an, welcher Anteil des in Form von CO₂ eingesetzten Kohlenstoffs ins Produkt gelangen. Grundlage dessen ist eine intensive Wärmeintegration. Fällt diese weg, kann nur noch ein Wirkungsgrad von 74% erreicht werden, wobei die genaue Zahl stark von den gegebenen Randbedingungen abhängt. B nennt 55-60% als Effizienz für den Power-to-SRG-Prozess incl. Elektrolyse, aber auch mit dem Hinweis auf die starke Abhängigkeit von der genauen Anlagengestaltung. C fokussiert sich hauptsächlich auf dezentrale Containeranlagen und hierbei auf die FTS in mikrostrukturierten Reaktoren. Diese sollen einen besseren Wärmetransport und eine große katalytisch aktive Oberfläche bieten und so wenig Bauraum benötigen. In diesen Reaktoren sind aber auch andere Synthesen wie die Methanolsynthese oder die Methanisierung möglich. Die chemische Effizienz liegt dabei bei ca. 50% und die energetische bei 80%, wieder mit dem Hinweis auf die Abhängigkeit von der genauen Anlagenauslegung. Als CO₂-Quellen ziehen alle Firmen sowohl Punktquellen als auch Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre in Betracht. Während A und B aus wirtschaftlichen Gründen in erster Linie mit CO₂ aus konzentrierten Quellen arbeiten und DAC erst zukünftig einplanen, ist C schon jetzt dabei, die Prozesse mit Direct Air Capture zu verknüpfen. Aber auch A sieht langfristig keinen Weg, ohne DAC auszukommen, da der CO₂-Bedarf in Zukunft die Verfügbarkeit aus Punktquellen übersteigen wird. Zur Wirtschaftlichkeit und insbesondere den Kosten pro Liter Kraftstoff, wollten sich die Firmen nicht äußern, da diese zu stark von externen Faktoren wie Energie- oder CO₂-Preis abhängen. Als Schätzung für das nötige Investment auf TRL 9 nennt C 1 Mio. € pro MW installierter Kapazität und 2 Mio € heute (TRL 7), während B und A sich hierzu nicht äußern.

Neben diesen etablierten Verfahren befinden sich auch neuartigere Synthesewege wie Power-to-Ammonia bei B im kommerziellen Stadium. A kann hier als Equipment-Supplier auftreten. Diese Rolle nimmt A auch bei Prozessen wie Power-to Gasoline/Kerosene ein, hat hier allerdings keinen eigenen Prozess.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Firmen mit großem Interesse an der Entwicklung strombasierter erneuerbarer Kraftstoffe arbeiten und schon kommerzielle Systeme zu einigen Prozessen auf dem Markt sind. Die Notwendigkeit von atmosphärischem CO₂ als Rohstoff ist ebenfalls weitestgehend Konsens. Zudem muss weiter in die Entwicklung der Technologien investiert werden, um die großskalige Installation voranzutreiben.

4.4. Synergien mit CO₂-Capture

Ein großer Vorteil der Umwandlung des CO₂ vor Ort kann die energetische Integrierbarkeit der Prozessschritte sein. Sämtliche Umwandlungsverfahren sind exotherm, wobei die Energie durch den Wasserstoff eingetragen wird. Gerade LT-DAC Verfahren könnten zumindest teilweise mit der Abwärme aus dem Prozess versorgt werden. Sowohl FT als auch Methanolsynthese werden bei moderaten Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C gefahren. Dementsprechend ist die

Wärme auf einem brauchbaren Niveau für die Verfahren verfügbar. Die Produkte müssen beispielsweise für die Kondensation einzelner Bestandteile gekühlt werden, wobei Wärme ausgekoppelt werden kann. Zur Analyse wurde die Verfahrenskette in Prozesssimulationen nachgestellt.

4.4.1. Synergien mit HT-DAC und Punktquellen

Beim Hochtemperatur-DAC werden hohe Temperaturen benötigt, um das Sorbens zu regenerieren. Daher kann die direkte Abwärme der Synthesen nicht für diesen Zweck integriert werden. Eine mögliche Nutzung wäre stets die Einspeisung in ein Fernwärmenetz. Allerdings werden DAC-Anlagen, wie auch das Beispiel 1pointfive zeigt, üblicherweise in Regionen mit großer Versorgung mit regenerativen Energien gebaut, an denen normalerweise keine Bevölkerung im großen Stile wohnt. Demensprechend müsste auch hier in eine massive Erweiterung der Infrastruktur investiert werden. Eine Möglichkeit für die Erzeugung der hohen Temperaturen ist die Verbrennung von Methan und gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus der Synthese, statt diese zu recyceln. Solch ein System wurde bis heute noch nicht erprobt, soll aber laut Carbon Engineering untersucht werden.

Punktquellen für CO₂ sind in den allermeisten Fällen selbst Wärmelieferanten. Zementwerke und Kraftwerke, sowie Biogasanlagen werden schon heute größtenteils in das Fernwärmenetz integriert. Hier würden sich also keine Vorteile einer Umwandlung des CO₂ vor Ort ergeben.

5. Prozesssimulationen

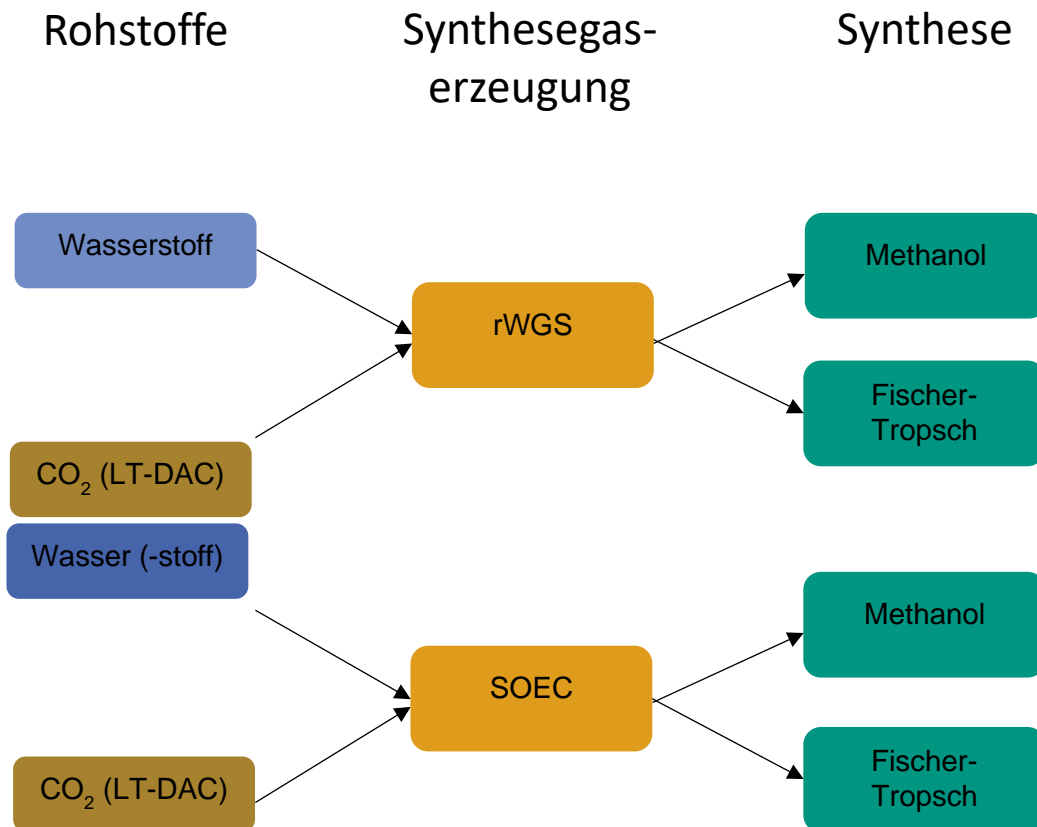


Abbildung 8: In dieser Studie untersuchten Konfigurationen für die Prozesssimulationen bestehend aus einer Synthesegaserzeugung und einer der beiden untersuchten PtL-Synthesen

Um die Wärmeintegrierbarkeit von DAC in Kraftstoffsynthesen zu evaluieren, wurden verschiedene Konfigurationen mittels Aspen Plus V10 simuliert. Der Fokus liegt hierbei nicht auf einer Bewertung des Verfahrens, sondern auf der Bestimmung der Wirkungsgrade. Aus diesem Grund wurden die Simulationen mit einem großen Vereinfachungsgrad durchgeführt. Die Simulation wurde für die Synthesegaserzeugung, sowie die eigentliche chemische Synthese aufgesetzt, wobei die energetische Analyse das Gesamtsystem ab DAC bzw. Wasserstofferzeugung berücksichtigt. Für diese vorgeschalteten Schritte wurden Literaturwerte für den Energieverbrauch angenommen. Insgesamt wurden vier Konfigurationen betrachtet: Für die Synthesegaserzeugung die Varianten rWGS und SOEC und diese jeweils in Kombination einer Reaktionsstufe für Fischer-Tropsch-Produkte oder Methanol (vgl. Abbildung 8). Als erstes wurde eine Konfiguration, welche auch im Energy Lab 2.0 am KIT Verwendung findet, simuliert. Dabei handelt es sich um die Kombination von rWGS und FTS. Diese wurde auf eine ungefähre Elektrolyseleistung von 75 MW normiert, was bei einer angenommenen Stromaufnahme von 4,4 kWh/m³ für eine PEM-Elektrolyse einem Wasserstoffstrom von 760,14 Nm³/h entspricht. Über die Produktverteilung bzw. Stöchiometrie wurde ein CO₂-Bedarf von 233,1 kmol/h berechnet. Da CO₂ zentraler Bestandteil der Analyse ist, wurde dieser Stoffstrom als Konstante in die verschiedenen Teilprozesse übernommen. Der Wasserstoff- bzw. Wasserstrom wird dann aus der jeweiligen Reaktionsstöchiometrie bestimmt. Die Simulation beinhaltet keine Kinetik und orientiert sich an grundlegenden thermodynamischen Überlegungen, da das Ziel hier keine explizite Anlagenauslegung ist und der Fokus auf der wärmetechnischen Integrierbarkeit von DAC in die Synthesen zu evaluieren. Die Feedströme und grundsätzlichen Annahmen für die einzelnen Varianten sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Betriebsbedingungen der einzelnen Apparate sind in Tabelle 12 angegeben.

Konfiguration		CO ₂ -Feed kmol/h	H ₂ O-Feed kmol/h	H ₂ -Feed kmol/h
rWGS	MeOH	233,1	-	699,30
	FTS		-	760,14
SOEC	MeOH		466,20	-
	FTS		527,04	-

Table 11: Inputdaten für die verschiedenen Szenarien. Der CO₂- Feed wird hier als Konstante aus der Konfiguration mit rWGS und FTS übernommen.

Apparat	Typ	Druck	Temperatur	CO-Umsatz
rWGS	REquil	35/70	850	GGW
SOEC	Elektrolyse	1,013	850	1,0
	rWGS	RGibbs	850	GGW
FTS	RStoic	35	250	0,7
MeOH	RStoic	70	250	0,7

Table 12: Betriebsdaten der simulierten Apparate, sowie die jeweils verwendeten Blöcke in Aspen Plus. Die Daten wurden aus der Literatur, angelehnt an reale Parameter ausgewählt. (Kaneko et al., 2000, Ott et al., 2000a, 2000b)

5.1. Synthesegaserzeugung

Die Synthesegaserzeugung aus CO₂ ist der erste Schritt jeder Synthesevariante. Dabei wird das sonst unreaktive CO₂ aktiviert, indem es zu Kohlenstoffmonoxid gewandelt wird. Diese (Teil-) Reaktion ist endotherm, es muss dementsprechend Energie zugeführt werden. Zwei Möglichkeiten werden hier betrachtet, welche bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurden.

5.1.1. rWGS (rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion)

Das Prinzip der rWGS wurde bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, weshalb hier auf die Umsetzung in der Simulationsumgebung eingegangen werden soll. Der rWGS Schritt wird dabei mittels eines REquil-Blocks simuliert. Hierbei wird vom Erreichen des Reaktionsgleichgewichts im gegebenen Zustand ausgegangen. Diese Beschreibung ist unabhängig von der konkreten Realisierung im Hinblick auf Reaktortyp, Katalysator und Verweilzeit und stellt den Idealfall für diesen Reaktionsschritt dar. Die Prozessbedingungen werden auf 850 °C und 35 bar bzw. 70 bar festgelegt und als konstant angenommen. Da die Reaktion endotherm ist, muss für die Aufrechterhaltung der Isothermie Wärme zugeführt werden, welche automatisch vom Programm berechnet wird. Der Recyclestrom wird vor der rWGS-Stufe zurückgeführt, da weder bei der Fischer-Tropsch-Synthese noch bei der Methanolsynthese in einem Durchgang Vollumsatz möglich ist.

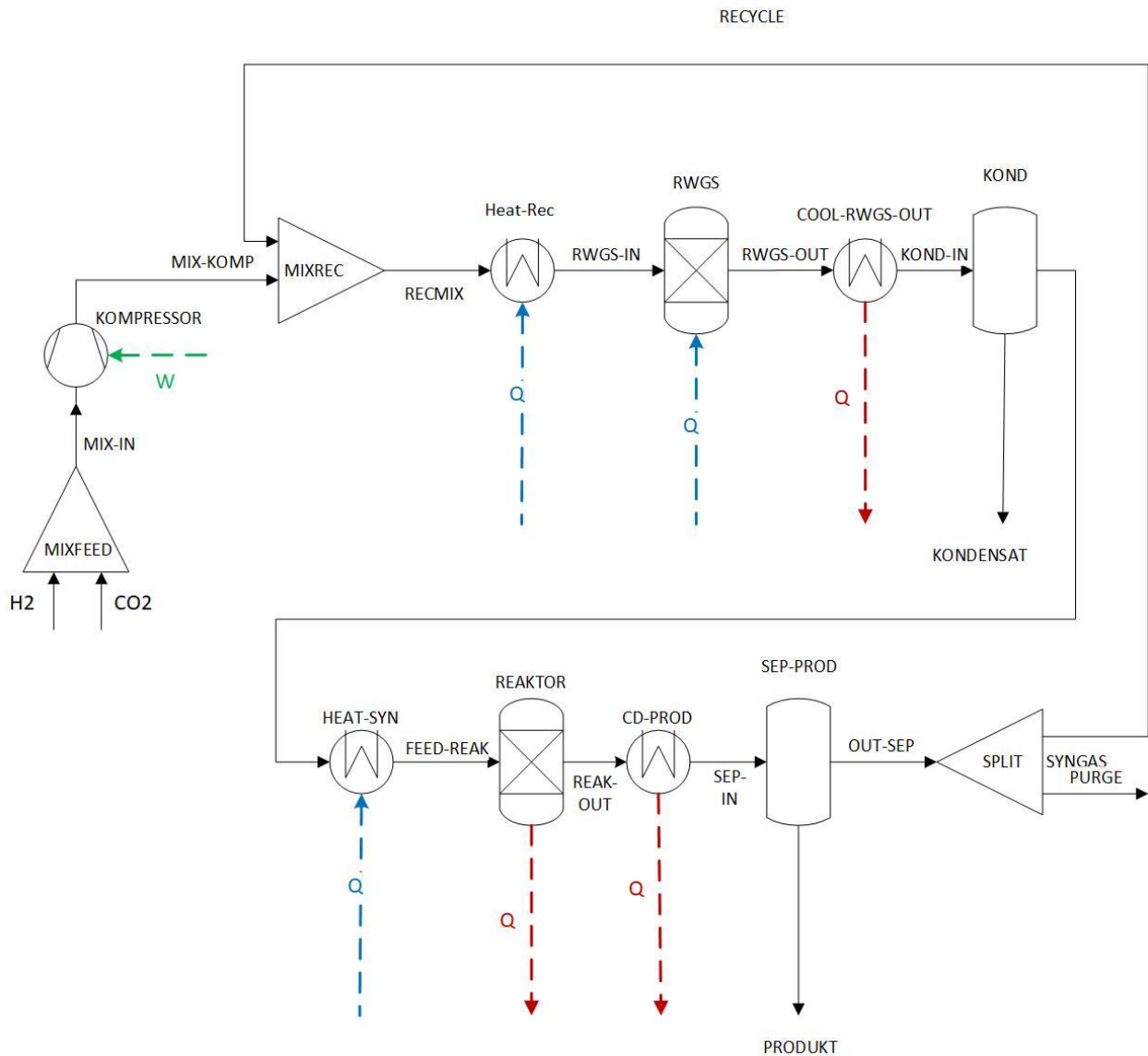


Abbildung 9: Prozessflussdiagramm der beiden Prozesse mit rWGS als Synthesegaserzeugende Stufe. Q: Wärmestrom; W: Arbeitsstrom (hier elektrisch)

In Abbildung 9 ist ein Prozessflussdiagramm der Prozesse mit rWGS abgebildet. Die Art der Synthese ist für dieses prinzipielle Schema nicht relevant. Der Abbildung sind auch die entsprechenden Bezeichnungen der einzelnen Stoffströme zu entnehmen.

5.1.2. SOEC

Die SOEC im Co-Elektrolysebetrieb kann direkt aus Wasser und Kohlenstoffdioxid Synthesegas herstellen. Um dieses Verfahren in vereinfachter Form zu simulieren, wird der Prozess in die Wasserelektrolyse und ein rWGS-Gleichgewicht unterteilt. Das Fließschema zur internen Simulation der SOEC ist in Abbildung 10 zu sehen.

Als erster Prozessschritt wird dabei in einem RStoic-Reaktor das gesamte Wasser gespalten. Ein RStoic-Block führt eine Reaktion strikt nach einer konkreten Reaktionsgleichung mit vorgegebenem Umsatzgrad aus. Im Wasserspaltungsblock (STACK1 und STACK2) wird Wasser mit einer einfachen Stöchiometrie und Vollumsatz gespalten:



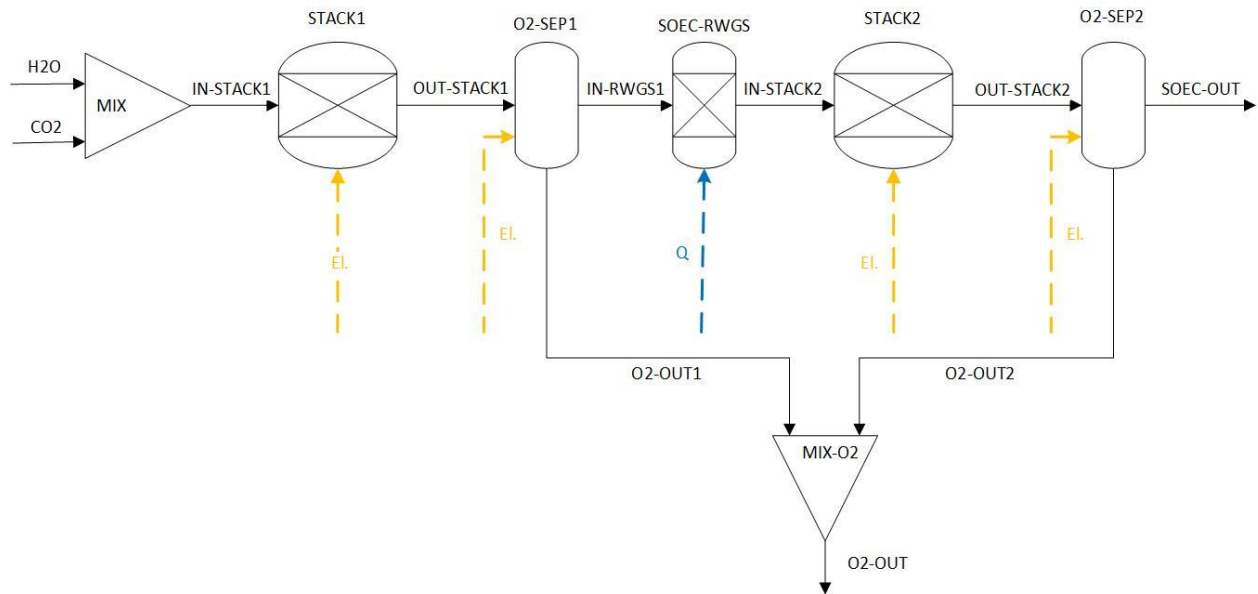


Abbildung 10: Prozessflussdiagramm der SOEC- Simulation, bestehend aus Wasserspaltung in den Elektrolysestacks und einem nachgeschaltetem Wassergas-Shift-Gleichgewicht, sowie Separation des entstehenden Sauerstoffs.

Die nötige Energie errechnet sich aus dem Wärmeeintrag, welcher von der Software ausgegeben wird. Entstehender Sauerstoff wird in einem Separationsschritt aus dem Gasgemisch abgetrennt. Anschließend wird das Wasserstoff/ Kohlenstoffdioxid-Gemisch in die rWGS-Stufe geführt, wofür ein RGibbs-Reaktor benutzt wird, da hier im Regelfall auch kurzkettinge Kohlenwasserstoffe entstehen können. Der Block berechnet das entstehende Stoffgemisch anhand einer Minimierung der gibbschen freien Enthalpie. Die möglichen Produkte sind dabei die beteiligten Komponenten an der Wassergas-Shift-Reaktion, sowie kurzkettinge Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, welche ebenfalls in der Dampfelektrolyse entstehen. Nach dieser rWGS-Stufe, wird ein zweiter Elektrolysestack simuliert, in welchem das in der rWGS entstandene Wasser gespalten wird. Nach einer zweiten Separation des Sauerstoffs wird das Gas aus dem SOEC-Block geleitet. Es stellt ein Gemisch bestehend aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, sowie den kurzkettingen Kohlenwasserstoffen dar. Verbleibendes CO₂ verhält sich in den Synthesen inert und wird über den Recycle wieder zurück in die SOEC gespeist. Das allgemeine Prozessflussdiagramm für die Prozessvarianten mit SOEC- Synthesegaserzeugung ist in Abbildung 11 abgebildet.

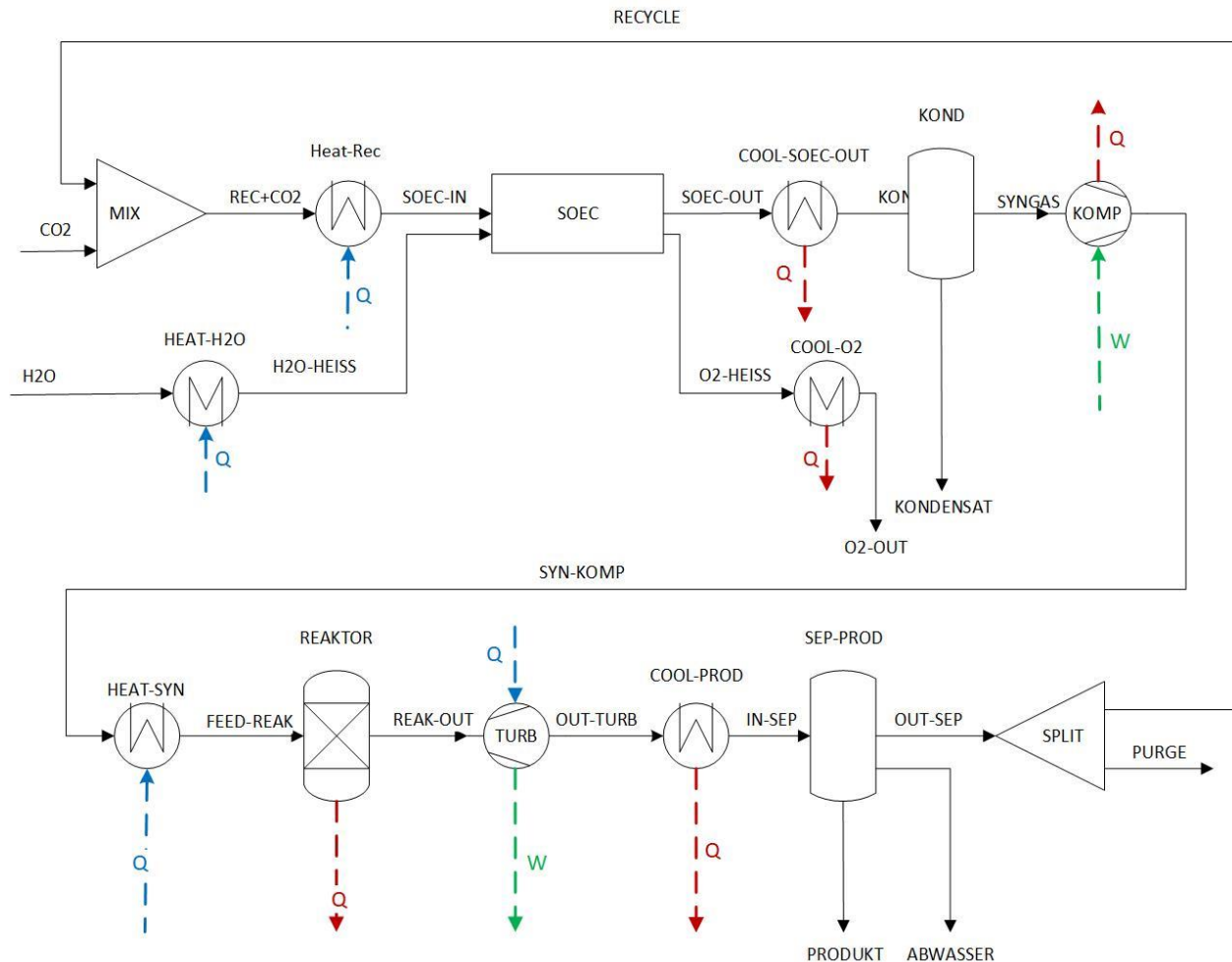


Abbildung 11: Prozessflussdiagramm der beiden Prozesse mit SOEC-Co-Elektrolyse als Synthesegas erzeugende Stufe. Q: Wärmestrom; W: Arbeitsstrom (hier elektrisch)

5.2. Synthese

Beide Synthesen wurden mit Rstoic-Reaktoren simuliert. Die jeweilige Reaktionsgleichung wurde dabei hinterlegt und prozesstypische Umsatzgrade angenommen.

5.2.1. MeOH

Zunächst wurde die Methanolsynthese simuliert. Dabei wurde nur die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu Methanol betrachtet, um die Simulation einfach zu halten. Die Prozessbedingungen wurden dabei bei 70 bar und 250 °C gewählt und ein Kohlenstoffmonoxidumsatz von 70% vorgegeben, was üblichen Literaturdaten entspricht (Ott et al., 2000b). Als Produkte entstehen in dieser Simulation reines Methanol und keine inerten Nebenprodukte. Dadurch kann der gesamte, nicht abreagierte Stoffstrom zurück in die Synthesegasstufe, also SOEC oder rWGS, geführt werden. Der Produktstrom wird in einem Separator in Methanol und Recycle aufgeteilt. Normalerweise würde ein kleiner Purgestrom aus der Anlage geschleust, um die Akkumulation inerte Komponenten zu verhindern. Da in dieser Simulation keine Inertbestandteile berücksichtigt werden ist dieser auch nicht nötig. Der Separator arbeitet bei tiefen Temperaturen von 7°C, um eine vollständige Kondensation zu simulieren, ohne das Methanol im Recycle geführt wird. Das Separatormodul wurde gewählt, damit kein Synthesegas über das Produkt ausgeschleust wird. Dies ist nötig, da ansonsten das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff-

dioxid nicht mehr aufgehen würde und durch den fehlenden Purge eine Komponente akkumulieren würde. Durch den vollständigen Recycle wird in dieser Betrachtung eine Kohlenstoffeffizienz von 100% erreicht.

5.2.2. FTS

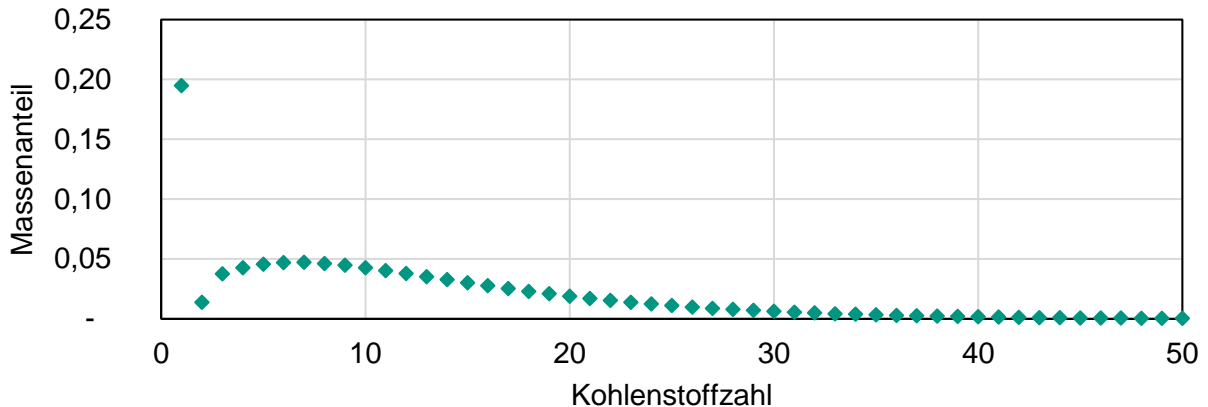


Abbildung 12: Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese nach ASF- Schema (Förtsch et al., 2015)

Auch für die Simulation der Fischer-Tropsch-Synthese wurde eine feste Stöchiometrie angenommen. Die Produktverteilung wurde dabei normalverteilt angenommen und ist in Abbildung 12 gezeigt. Die Verteilung entspricht der üblicherweise angenommenen ASF- Verteilung. (Förtsch et al., 2015)

Die Prozessbedingungen sind für 35 bar und 250°C als konstant im Reaktor angenommen und wurden auch hier aus Ullmann entnommen. (Kaneko et al., 2000) Die exotherme Reaktion findet in einem CO zu H₂ Verhältnis von 2,26 statt. Bei der Reaktion entsteht neben den gewünschten Kohlenwasserstoffen auch Wasser, welches aus dem Prozess abgetrennt werden muss. Das trockene, nicht reagierte Synthesegas wird zu 100% rezykliert, da auch hier mit keinen Inertkomponenten zu rechnen ist.

Um den Heiz- bzw. Brennwert für das Produkt zu bestimmen, werden die Stoffwerte der Kettenlängen C1 bis C4, entsprechend der Molanteile gewichtet, summiert. Für längere Ketten wird aufgrund der geringen Differenzen der Brennwert von Diesel angenommen. Der Brenn- und Heizwert wird benutzt, um die im Produkt gespeicherte chemische Energie zu berechnen.

5.3. Peripherie

5.3.1. Kompression und Entspannung

In allen Prozesskonfigurationen wird der Gasstrom an einer Stelle komprimiert. In Fällen mit rWGS-Synthesegaserzeugung wird der Feed, bestehend aus Wasserstoff und CO₂, auf einen Prozessdruck von 35 bar bzw. 70 bar gebracht. Bei Simulation der SOEC, welche bei atmosphärischem Druck arbeitet, muss das Gasgemisch, welches die Elektrolyse verlässt, auf Synthesedruck gebracht werden. Das bedeutet auch, dass der rezyklierte Stoffstrom zurück auf den niederen Druck gebracht werden muss. Je nach Größe des Recyclestroms kann dies erhebliche Verluste bedeuten. Die technische Umsetzung einer Kompression von Umgebungsdruck auf die hohen Reaktionsdrücke erfolgt in Realität üblicherweise mehrstufig. Grund hierfür ist die starke Erwärmung des Gases bei der Verdichtung, welches durch Kühlung zwischen den Stufen auf einem vertretbaren Temperaturniveau gehalten werden muss. Die Entspannung erfolgt analog

mit Zwischenerhitzern. Zur Energierückgewinnung können hier Turbinen eingesetzt werden. Die Entspannung über Drosselventile, wie in den aktuellen Forschungsanlagen, verursacht dementsprechend höhere Verluste.

In dieser Simulation werden zur Übersichtlichkeit nur einstufige isentrope Druckänderungen abgebildet, welche den thermodynamischen Idealfall darstellen, um auch hier den Best-Case zu simulieren. Mit einem nachgeschalteten Wärmeübertrager wird das Gasgemisch auf die gewünschte Synthesetemperatur bzw. die Trenntemperatur gebracht.

5.3.2. Separation

In den Prozessen werden an verschiedenen Stellen Teilströme abgetrennt. Vor allem nach der Synthese werden die Produkte aus dem verbleibenden Synthesegas abgeschieden. Aber auch innerhalb der SOEC muss der Sauerstoff separiert werden. Diese Prozessschritte werden mittels Separatoren in Aspen Plus simuliert, wobei angenommen wird, dass die reinen Komponenten nach der Trennung vorliegen. Die nötige Trennungsarbeit wird dabei in Form von Wärme zugeführt. Der Vorgang kann mit einer Membrantrennung verglichen werden. Durch Verzicht auf klassische Flash-Abtrennungen können ungewollte Verluste vermieden werden und der pure Prozess energetisch untersucht werden. Wird eine Kondensation simuliert, entstehen weitere Abhängigkeiten von Stoffdaten, Lösungsmodellen, etc., welche hier nicht weiter von Interesse sind.

5.4. Energetische Analyse

5.4.1. Pinch- Analyse

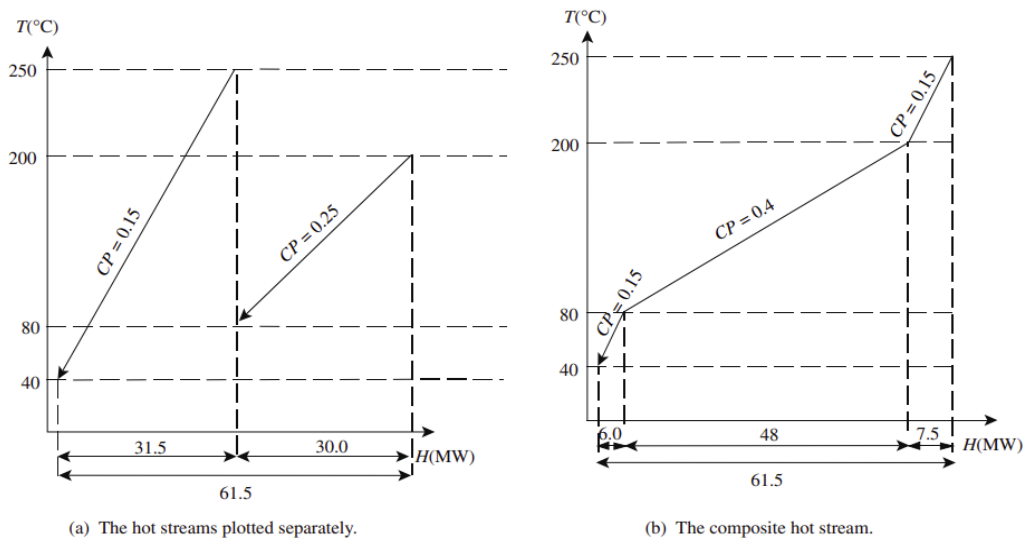


Abbildung 13: Beispieldarstellung der Composite Curves zur Veranschaulichung des Prinzips einer Pinch-Analyse. (Smith, 2005)

5.4.1.1. Allgemein

Um den zusätzlichen Heizbedarf einer Prozessvariante zu bestimmen, wird eine Pinch-Analyse durchgeführt. Dabei wird bestimmt, wie viel thermische Energie innerhalb des Verfahrens durch Wärmeintegration genutzt werden kann und wie viel extern zugeführt werden muss. Dafür werden alle Ströme, welche aufgeheizt (cold streams) oder abgekühlt (hot streams) werden müssen, in so genannten Composite Curves dargestellt. Dafür wird ein Diagramm mit dem zu transportierenden Wärmestrom auf der x-Achse und der korrespondierenden Temperatur auf der y-Achse

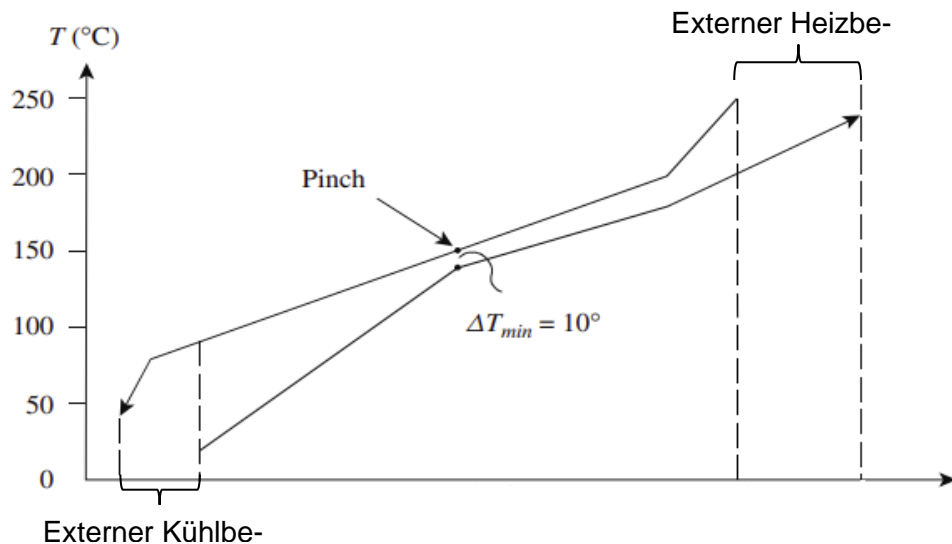


Abbildung 14: Beispieldiagramm mit beiden Composite Curves und Pinch-Punkt

erstellt. Ströme, welche sich im selben Temperaturintervall bewegen, werden zusammengefasst (vgl. Abbildung 13). Dadurch ergibt sich eine Hot-Composite-Curve, in der alle abzukühlenden Ströme abgebildet werden und analog eine Cold-Composite-Curve für die aufzuheizenden Ströme. Um nun die Wärmeintegrierbarkeit zu analysieren, werden beide Kurven in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt und so positioniert, dass der Abstand zwischen beiden einen minimalen Temperaturunterschied nicht unterschreitet. Dieser Punkt minimalen Abstands heißt Pinch-Punkt. Eine Wärmeübertragung über den Pinch-Punkt ist nur nach unten möglich. Aus dem horizontalen Abstand der Kurvenenden, kann der minimal benötigte Heiz- und Kühlbedarf ermittelt werden, da diese Segmente der Kurven keinen korrespondierenden, also nutzbaren, Wärmestrom auf der anderen Kurve haben, und somit extern versorgt werden müssen. Zudem kann das Temperaturniveau der benötigten Wärme ausgelesen werden.

5.4.1.2. Anwendung

Die Pinch-Analyse in dieser Studie wurde mit dem Programm Aspen Energy Analyzer V10 durchgeführt. Dabei wurde ein Pinchtemperaturunterschied von 5 K angenommen. Die Einzelnen Materialströme durch die Wärmeübertrager werden direkt aus der Prozesssimulation übernommen. Da die Kühlung bzw. Beheizung der Reaktoren isotherm stattfinden, können diese Energieströme nicht direkt in die Analyse einbezogen werden. Aus diesem Grund werden Hilfsströme definiert, welche mit einem Temperaturabfall von 5 K angenommen werden. Soll also beispielsweise ein Synthesereaktor bei 250°C gekühlt werden, wird dafür ein Kühlwasserstrom angenommen, welcher von 250°C auf 245°C abgekühlt wird. Theoretisch könnte dieser Strom zurück in den Reaktor geleitet und auf 250°C geheizt werden. Soll ein Heizstrom für die DAC angenommen werden, wird ein zusätzlicher aufzuheizender Strom eingeführt. Dieser wird von 100°C auf 105°C erwärmt. Der Energiebedarf errechnet sich dabei aus dem CO₂ Feed und dem Wärmebedarf der DAC, welcher in dieser Betrachtung mit 1500 kWh/m³ angenommen wird.

Der externe Kühlbedarf wird in Kühlbedarf bei 25°C und 7°C geteilt, um einen Überblick zu erhalten, wie viel Tieftemperaturwärme bereitgestellt werden muss. Daraus ergeben sich drei Utility-Ströme, welche zur Verfügung gestellt werden. Ein Kühlstrom, welcher von 20 auf 25 erwärmt wird, ein Kühlstrom welcher von 2 auf 7°C erwärmt wird und ein Heizstrom. Da die betrachtete Anlage mit regenerativem Strom versorgt werden soll, ist die Temperatur, auf welcher die Leistung aufgebracht werden soll, irrelevant. Für die Berechnung wurde daher ein Heizstrom, welcher von 850 auf 845°C abgekühlt wird angenommen, wodurch sämtliche Teile der Anlage versorgt werden können.

5.4.2. Strombedarf

Der elektrische Leistungsbedarf des gesamten Systems setzt sich aus den folgenden Verbrauchern zusammen:

- Wasserelektrolyse (PEM bzw. SOEC)
- Kompression
- externer Heizbedarf
- Arbeitsbedarf für die Separatoren
- Arbeitsbedarf für DAC
- Turbine, bei Energierückgewinnung (negativer Verbrauch)

Das System wird dementsprechend als voll elektrisch angenommen, da es mit regenerativer Energie versorgt werden soll. Die Kühlung der Anlage, insbesondere die Bereitstellung von tiefen Temperaturen wird in Energetischer Sicht nicht berücksichtigt, da das Augenmerk auf der Versorgung der DAC-Einheit liegt.

5.4.3. Wirkungsgrade

Der Prozess soll unter anderem anhand verschiedener Kennzahlen charakterisiert werden. Ein gebräuchlicher Wirkungsgrad ist die energetische Effizienz η_E , welcher als Quotient aus chemischer Energie im Produkt und zugeführter, in diesem Fall elektrischer, Energie berechnet wird. Die chemische Energie wird dabei mit dem Heizwert bzw. unteren Heizwert H_i berechnet.

$$\eta_E = \frac{\text{chemische Energie im Produkt}}{\text{zugeführte Leistung}} \quad (6)$$

$$= \frac{\dot{M}_{Prod} \cdot H_i}{P_{El} + P_{Komp} + Q_{Heat} + P_{DAC} + P_{Sep}}$$

Mit: η_E : energetischer Wirkungsgrad, \dot{M}_{Prod} : Produktmassenstrom, H_i : Heizwert des Produkts, P_{El} : Elektrolyseleistung, P_{Komp} : Kompressionsleistung, Q_{Heat} : zusätzliche Heizleistung, P_{DAC} : Leistungsbedarf der DAC, P_{Sep} : Trennarbeit

Neben dieser energetischen Kennzahl kann zudem eine Kohlenstoffeffizienz angegeben werden, welche den zugeführten Kohlenstoff in Form von CO_2 mit dem Kohlenstoff, welcher im Produkt verbleibt, vergleicht. Dieser berechnet sich aus dem Stoffstrom aus CO_2 \dot{n}_{CO_2} und dem Produktstoffstrom \dot{n}_{Prod} und dessen Kohlenstoffgehalt C in $\frac{mol_C}{mol_{Prod}}$:

$$\eta_C = \frac{\dot{n}_{Prod} \cdot C}{\dot{n}_{CO_2}} \quad (7)$$

In dieser Betrachtung ist diese Kohlenstoffeffizienz allerdings immer eins, da kein Purgestrom und keine Nebenprodukte betrachtet werden. Während diese Kohlenstoffnutzung nicht durch die CO_2 Quelle beeinflusst wird, kann der energetische Wirkungsgrad davon beeinflusst werden.

5.4.4. Wärmeintegration von DAC

Um zu analysieren, ob ausreichend Wärme für eine LT-DAC-Anlage verfügbar wäre, wird ein Cold-Stream in die Pinch-Analyse eingefügt. Dieser Strom soll von $100^\circ C$ auf $105^\circ C$ aufgeheizt werden und so ausreichend Wärme für die Regeneration auskoppeln. Es wird dabei von einem Wärmebedarf von $1500 \text{ kWh/Nm}^3_{CO_2}$ ausgegangen. Der Energiestrom wird dabei entsprechend des benötigten Feeds berechnet. Jeder Fall wird einmal mit und einmal ohne Direct Air Capture durchgerechnet, um aus dem Unterschied des Heizbedarfs auf die Wärmeversorgung der DAC-

Anlage schließen zu können. Wird beispielsweise der gesamte DAC-Wärmebedarf aus den vorhandenen Prozessströmen gedeckt, ändert sich der externe Heizbedarf nicht und die Composite-Kurven bleiben im selben Abstand bzw. der Pinch-Punkt verschiebt sich nicht. Wird zusätzliche Wärme benötigt, entsteht der Pinch am Kurvensegmenten für die DAC und die Cold- Composite-Curve wird nach rechts verschoben. Dadurch erhöht sich der Abstand der Kurven und der Heizbedarf steigt an. Dieser Anstieg entspricht der zusätzlich für DAC aufzubringenden Heizleistung.

5.5. Ergebnisse

Um die Ergebnisse der vier Konfigurationen miteinander zu vergleichen, wurden einige Kenngrößen ermittelt. Die Zusammenfassung der Werte sind in Tabelle 13 ohne und in Tabelle 14 mit Berücksichtigung der Direct Air Capture aufgeführt. Als erstes wurde der Leistungsbedarf der Elektrolyse aufgezeichnet. Dieser wird im Falle der Synthesegaserzeugung mit rWGS aus den Leistungsdaten einer PEM-Elektrolyse bestimmt. Für die SOEC wurden dafür die benötigten Energieströme für Wasserspaltung und rWGS innerhalb der SOEC zusammengerechnet. Der Gesamtleistungsbedarf wird dementsprechend aus der Elektrolyseleistung P_{EL} , der Kompressionsleistung P_{Komp} , der Trennarbeit P_{Sep} und dem zusätzlichen Heizbedarf Q_{Heat} bestimmt:

$$P_{ges} = P_{El} + P_{Komp} + P_{Sep} + Q_{Heat}$$

Zusätzlich wird bestimmt, welcher Anteil der benötigten Wärme für die CO₂-Gewinnung aus dem Prozess bereitgestellt werden kann. Dieser „DAC-Wirkungsgrad“ kann wie folgt berechnet werden:

$$\eta_{DAC} = 1 - \frac{Q_{Heat}(mit\ DAC) - Q_{Heat}(ohne\ DAC)}{Q_{DAC}}$$

Dabei ist Q_{DAC} der Wärmebedarf der Direct Air Capture. Beim angenommenen CO₂ Stoffstrom von 233,1 kmol/h beträgt dieser ca. 15,38 MW. Q_{Heat} wird jeweils aus der Energieanalyse mit und ohne aufzuheizendem Strom für die DAC bestimmt. Die Differenz, die sich daraus ergibt, ist der zusätzliche Heizbedarf, welcher bei Annahme einer Direct Air Capture Einheit aufgebracht werden muss.

Die Pinch-Analysen für die jeweiligen Prozesse sind in Abbildung 17 bis Abbildung 18 zu sehen. Es wird die Auswertung inkl. DAC gezeigt. Die gestrichelte Linie ist dabei der Verlauf der Cold Composite Curve ohne den Beitrag der DAC. Sämtliche Stoff und Energieströme sind in Tabelle 15 bis Tabelle 18 aufgelistet.

Route	P_{El}	Q_{Heat}	Q_{C20}	Q_{C7}	P_{Ges}	η_E
	MW	MW	MW	MW	MW	%
rWGS+MeOH	68,97	2,29	17,53	0,33	77,99	53
rWGS+FTS	74,97	2,25	20,26	0,38	82,65	47
SOEC+MeOH	48,26	1,02	14,96	5,24	54,63	76
SOEC+FTS	52,45	3,49	14,39	0,39	61,74	68

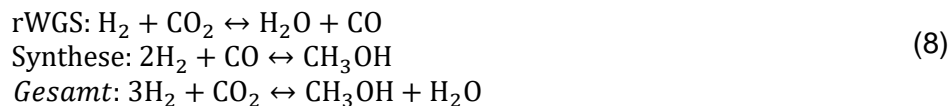
Tabelle 13: Berechnete Wirkungsgrade der Simulationen ohne die Berücksichtigung der DAC zur CO₂-Gewinnung.

Route	P_{El}	Q_{Heat}	Q_{C20}	Q_{C7}	P_{Ges}	η_E	η_{DAC}
	MW	MW	MW	MW	MW	%	%
rWGS+MeOH	68,97	2,29	2,15	0,33	77,99	53	100
rWGS+FTS	74,97	2,51	4,88	0,38	82,65	47	100
SOEC+MeOH	48,26	8,84	7,39	5,24	62,18	66	49
SOEC+FTS	52,45	6,74	2,25	0,39	64,99	65	79

Tabelle 14: Berechnete Wirkungsgrade der Simulationen mit Berücksichtigung der DAC zur CO₂-Gewinnung

5.5.1. rWGS+ MeOH

Der erste betrachtete Prozess ist die Verknüpfung von rWGS mit der Methanolsynthese. Dabei wird ein Gasgemisch aus 699,3 kmol/h Wasserstoff (entspricht 16762 m³N/h) und 233,1 kmol/h CO₂ (entspricht 5551,24 m³N/h) als Feed eingesetzt. Die Gase sind in einem Verhältnis von 3:1 gemischt, da dies der Gesamtstöchiometrie des Prozesses bestehend aus rWGS und Methanolsynthese entspricht:



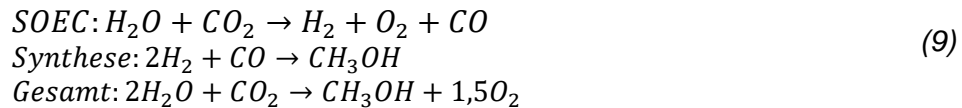
Da die Stöchiometrie aufgeht, muss kein Purgestrom angenommen werden im Falle dieses idealisierten Systems ohne inerte Komponenten. Der geforderte Wasserstoffstrom bedingt eine Elektrolyseleistung von ca. 69 MW, wobei die thermische Effizienz bei 53% liegt. Durch die entstehende Abwärme, vor allem bei der Synthesereaktion, könnten 100% der Wärme für die DAC aufgebracht werden. Somit muss keine zusätzliche Heizleistung aufgebracht werden. Nur der Strom für die Ventilatoren und Pumpen der DAC muss aufgebracht werden. Die Pinchanalyse ergibt einen Kühlbedarf von insgesamt 17,9 MW ohne und 2,5 MW mit der Integration von DAC.

5.5.2. rWGS+ FTS

Die Kombination aus rückwärtiger Wassergas-Shift-Reaktion und Fischer-Tropsch-Synthese ermöglicht die Herstellung normgerechter Kraftstoffe wie Benzin, Kerosin, Diesel oder auch Grundchemikalien für die chemische Industrie. Der CO₂-Feed ist dabei identisch zur Konfiguration mit Methanolsynthese. Um ein Synthesegasverhältnis von 2:1 im FTS-Reaktor bereitzustellen wird ein Wasserstoffstrom von 760,14 kmol/h vorgegeben. Dies entspricht einer Elektrolyseleistung von ca. 75 MW. Der Prozess hat lediglich eine thermische Effizienz von 47%. Durch die hohe Abwärme von 20,6 MW kann der gesamte Wärmebedarf der Direct Air Capture gedeckt werden. Auch mit DAC werden 3,7 MW an Kühlleistung gebraucht. Zudem entsteht Wasser als Produkt, wodurch mehr Wasserstoff und damit mehr Energie aufgebracht werden muss, als bei der Methanolsynthese, was auch einen Anteil an der schlechteren Effizienz hat.

5.5.3. SOEC+ MeOH

Bei diesem Schema beinhaltet die Simulation den Elektrolyseschritt, welcher als Co-Elektrolyse ausgeführt wird. Daher besteht der Feed aus Wasser und CO₂. Der CO₂-Stoffstrom ist dabei identisch zu den restlichen Konfigurationen, also 233,1 kmol/h. Der Wasserstrom beträgt, bedingt durch die Stöchiometrie, 466,2 kmol/h. Die Reaktionsgleichungen lauten dabei wie folgt:



Der Prozess mit SOEC liefert dieselbe chemische Energie als Output ist dabei allerdings mit 66% deutlich effizienter. Unter anderem liegt dies daran, dass die Abwärme der Elektrolyse auf hohem Temperaturniveau anfällt und genutzt werden kann. Allerdings fällt durch die hohe Effizienz weniger Abwärme an und die DAC kann nur zu 49% mit Abwärme versorgt werden.

5.5.4. SOEC+ FTS

Der letzte untersuchte Fall ist die Verknüpfung von SOEC mit der Fischer-Tropsch-Synthese. Der Feed besteht hier aus den standardisierten 233,1 kmol/h an CO₂ und dazu passend 527,04 kmol/h an Wasser. Die SOEC hat hier eine Elektrolyseleistung von ca. 52 MW, wobei der Prozess insgesamt auf eine Effizienz von 65% kommt. Ähnlich wie bei der Konfiguration von SOEC mit Methanolsynthese kann auch hierbei nicht der gesamte Wärmebedarf der Direct Air Capture gedeckt werden. Es können immerhin ca. 79% der Wärme bereitgestellt werden. Die Produktzusammensetzung betreffend fällt auf, dass recht viel Methan entsteht. Ein Teil davon wird bereits innerhalb der SOEC gebildet, da der RGibbs-Reaktor streng thermodynamisch und ohne Stöchiometrie arbeitet. Da eine chemische Optimierung nicht Ziel dieser Untersuchung ist, wurde das Produktspektrum allerdings nicht weitergehend betrachtet.

Prozesssimulationen

rWGS+MeOH		CO ₂	H ₂	MIX-IN	MIX-KOMP	RECMIX	RWGS-IN	RWGS-	KOND-IN	SYNGAS
Temperatur	°C	20,00	20,00	19,81	778,20	571,30	850,00	850,00	20,00	19,46
Druck	bar	1,01	1,01	1,01	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
Dampfanteil	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,82	1,00
Stoffstrom	kmol/h	233,10	699,30	932,40	932,40	1.270,67	1.270,67	1.270,67	1.270,27	1.037,24
Molanteile										
CO ₂		1,00	-	0,25	0,25	0,28	0,28	0,10	0,10	0,12
CO		-	-	-	-	0,08	0,08	0,26	0,26	0,32
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0,18	0,18	-
H ₂		-	1,00	0,75	0,75	0,64	0,64	0,46	0,46	0,56
MeOH		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Massenstrom	kg/h	10.258,68	1.409,70		11.668,39	20.110,92	20.110,92	20.110,92	20.106,25	15.908,13
Massenanteile										
CO ₂		1,00	-	0,88	0,88	0,78	0,78	0,27	0,27	0,34
CO		-	-	-	-	0,14	0,14	0,46	0,46	0,59
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0,21	0,21	-
H ₂		-	1,00	0,12	0,12	0,08	0,08	0,06	0,06	0,07
MeOH		-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KONDEN-	FEED-REAK	REAK-	OUT-SEP	PRODUKT	RECYCLE			
Temperatur	°C	19,46	250,00	250,00	20,00	20,00	20,00			
Druck	bar	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00			
Dampfanteil	-	-	1,00	1,00	1,00	-	1,00			
Stoffstrom	kmol/h	233,03	1.037,24	571,26	338,27	232,99	338,27			
Molanteile										
CO ₂		-	0,12	0,22	0,36	-	0,36			
CO		-	0,32	0,17	0,30	-	0,30			
H ₂ O	-	1,00	-	-	-	-	-			
H ₂		-	0,56	0,20	0,34	-	0,34			
MeOH		-	-	0,41	-	1,00	-			
Massenstrom	kg/h	4.198,12	15.908,13		8.442,53	7.465,60	8.442,53			

Prozesssimulationen

Massenanteile							
CO ₂		-	0,34	0,34	0,64	-	0,64
CO		-	0,59	0,18	0,33	-	0,33
H ₂ O	-	1,00	-	-	-	-	-
H ₂		-	0,07	0,01	0,03	-	0,03
MeOH		-	-	0,47	-	1,00	-
Wärmeströme							
		HEAT-REC	HT-RWGS	COOL-	HEAT-	COOL-REAK	CD-PROD
T _{in}	°C	571,30		850,00	19,46	250,00	250,00
T _{out}	°C	850,00		20,00	250,00	250,00	20,00
Q	kW	-3.655,27	-2.161,20	12.844,10	-2.113,33	6.580,88	4.069,49
Arbeitsströme							
		Komp	SEP-PR	SEP-WAS-			
P	kW	6.732,40	83,97	4,95			

Tabelle 15: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit rWGS&MeOH.

Prozesssimulationen

rWGS+FTS		CO ₂	H ₂	MIX-IN	MIX-KOMP	RECMIX	RWGS-IN	RWGS-OUT	KOND-IN	SYNGAS
Temperatur	°C	20,00	20,00	19,82	609,69	411,26	850,00	850,00	20,00	20,00
Druck	bar	1,01	1,01	1,01	35,00	20,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Dampfanteil	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,85	1,00
Stoffstrom	kmol/h	233,10	760,14	993,24	993,24	1.531,93	1.531,93	1.531,99	1.531,99	1.306,65
Molanteile										
CO ₂		1,00	-	0,23	0,23	0,19	0,19	0,05	0,05	0,05
CO		-	-	-	-	0,05	0,05	0,20	0,20	0,24
H ₂ O		-	-	-	-	-	-	0,15	0,15	0,00
H ₂		-	1,00	0,77	0,77	0,75	0,75	0,60	0,60	0,71
MeOH		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C3		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C5		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7-50		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Massenstrom	kg/h	10.258,68	1.532,35	11.791,04	11.791,04	17.696,10	17.696,10	17.699,40	17.699,40	13.639,86
Massenanteile										
CO ₂	-	1,00	-	0,87	0,87	0,74	0,74	0,17	0,17	0,23
CO		-	-	-	-	0,13	0,13	0,49	0,49	0,64
H ₂ O		-	-	-	-	-	-	0,23	0,23	0,00
H ₂		-	1,00	0,13	0,13	0,13	0,13	0,11	0,11	0,14
MeOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C3		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4		-	-	-	-	-	-	-	-	-

Prozesssimulationen

		KONDENSAT	FEED- REAK	REAK- OUT	OUT-SEP	PRODUKT	PURGE	RECYCLE
C5		-	-	-	-	-	-	-
C6		-	-	-	-	-	-	-
C7-50		-	-	-	-	-	-	-
rWGS+ FTS		KONDENSAT	FEED- REAK	REAK- OUT	OUT-SEP	PRODUKT	PURGE	RECYCLE
Temperatur	°C	20,00	250,00	250,00	4,03	7,00	4,03	4,03
Druck	bar	35,00	35,00	35,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Dampfanteil	-	-	1,00	1,00	1,00	0,21	1,00	1,00
Stoffstrom	kmol/h	225,33	1.306,65	872,87	598,54	274,33	59,85	538,69
Molanteile								
CO ₂	-	0,00	0,05	0,08	0,12	-	0,12	0,12
CO		0,00	0,24	0,11	0,16	-	0,16	0,16
H ₂ O		1,00	0,00	0,25	-	0,79	-	-
H ₂		0,00	0,71	0,50	0,73	-	0,73	0,73
MeOH		-	-	-	-	-	-	-
C1		-	-	0,04	-	0,13	-	-
C2		-	-	0,00	-	0,01	-	-
C3	-	-	-	0,00	-	0,01	-	-
C4		-	-	0,00	-	0,01	-	-
C5		-	-	0,00	-	0,01	-	-
C6		-	-	0,00	-	0,01	-	-
C7-50		-	-	0,01	-	0,04	-	-
Massenstrom	kg/h	4.059,54	13.639,86	13.639,86	6.561,19	7.078,67	656,12	5.905,07
Massenanteile								
CO ₂		0,00	0,23	0,23	0,47	-	0,47	0,47
CO		0,00	0,64	0,19	0,40	-	0,40	0,40
H ₂ O	-	1,00	0,00	0,29	-	0,55	-	-
H ₂	-	0,00	0,14	0,06	0,13	-	0,13	0,13
MeOH		-	-	-	-	-	-	-
C1		-	-	0,04	-	0,08	-	-

Prozesssimulationen

C2		-	-	0,00	-	0,01	-	-
C3		-	-	0,01	-	0,02	-	-
C4		-	-	0,01	-	0,02	-	-
C5	-	-	-	0,01	-	0,02	-	-
C6	-	-	-	0,01	-	0,02	-	-
C7-50		-	-	0,15	-	0,28	-	-
Wärmeströme								
		HEAT- REC	RWGS	COOL- RWGS-OUT	REAKTOR	HEAT- SYN	CD-PROD	
Tin	°C	411,26		849,99	250,00	20,00	250,00	
Tout	°C	850,00		20,00	250,00	250,00	20,00	
Q	kW	-5,55	-1,81	12,24	8,95	-2,17	4,16	
Arbeitsströme								
		SEP- PROD	KOMP					
P	kW	204,07	5.436,70					

Tabelle 16: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit rWGS& FTS

Prozesssimulationen

SOEC+MeOH		CO ₂	H ₂ O	H ₂ O- HEISS	REC+CO ₂	SOEC-IN	SOEC- OUT	O ₂ -HEISS	O ₂ -OUT	KOND-IN
Temperatur	°C	20,00	20,00	850,00	19,83	850,00	850,00	850,00	20,00	20,00
Druck	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01
Dampfanteil	-	1,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Stoffstrom	kmol/h	233,10	466,20	466,20	859,95	859,95	1.326,28	349,66	349,66	1.326,28
Molanteile										
CO ₂		1,00	-	-	0,40	0,40	0,08	-	-	0,08
CO		-	-	-	0,12	0,12	0,25	-	-	0,25
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	1,00	1,00	-
H ₂ O		-	1,00	1,00	-	-	-	-	-	-
H ₂		-	-	-	0,48	0,48	0,67	-	-	0,67
MeOH		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Massenstrom	kg/h		10.258,68	8.398,72	8.398,72	18.758,94	18.758,94	15.970,61	11.188,68	11.188,68
Massenanteile										
CO ₂		1,00	-	-	0,81	0,81	0,30	-	-	0,30
CO		-	-	-	0,15	0,15	0,58	-	-	0,58
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	1,00	1,00	-
H ₂ O		-	1,00	1,00	-	-	-	-	-	-
H ₂		-	-	-	0,04	0,04	0,11	-	-	0,11
MeOH		-	-	-	-	-	-	-	-	-
		KONDEN- SAT	SYN-KOMP	FEED- REAK	OUT- TURB	IN-SEP	OUT-SEP	PRODUKT	RECYCLE	ABWAS- SER
Temperatur	°C		250,00	250,00	32,20	20,00	20,00	20,00	20,00	
Druck	bar		70,00	70,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	
Dampfanteil	-		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,84	
Stoffstrom	kmol/h		1.326,28	1.326,28	859,99	859,99	626,85	233,14	626,85	
Molanteile										
CO ₂	-		0,08	0,08	0,13	0,13	0,13	0,18	-	
CO			0,25	0,25	0,12	0,12	0,12	0,16	-	

Prozesssimulationen

O ₂		-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O		-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂		0,67	0,67	0,48	0,48	0,48	0,66	-	-
MeOH		-	-	0,27	0,27	-	1,00	-	-
Massenstrom	kg/h	15.970,61	15.970,61	15.970,61	15.970,61	8.500,26	7.470,35	8.500,26	
Massenanteile									
CO ₂		0,30	0,30	0,30	0,30	0,57	-	0,57	
CO		0,58	0,58	0,18	0,18	0,33	-	0,33	
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	
H ₂ O		-	-	-	-	-	-	-	
H ₂		0,11	0,11	0,05	0,05	0,10	-	0,10	
MeOH		-	-	0,47	0,47	-	1,00	-	
Wärmeströme									
		HEAT-H ₂ O	HEAT-REC	COOL-SOEC-OUT	COOL-O ₂	HEAT-SYN	REAKTOR	COOL-PROD	SOEC-RWGS
T _{in}	°C	20,00	19,83	850,00	850,00	644,11	250,00	32,19	850,00
T _{out}	°C	850,00	850,00	20,00	20,00	250,00	250,00	20,00	850,00
Q	kW	-9.792,39	-7.406,86	9.656,97	2.638,25	4.616,76	6.566,85	1.259,76	-2.174,14
Arbeitsströme									
		STACK1	STACK2	O ₂ -SEP1	O ₂ -SEP2	KOMP	TURB	SEP-PROD	
P	kW	-32.170,98	-16.087,61	0,03	-0,05	7.222,64	-2.142,53	988,38	

Tabelle 17: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit SOEC& MeOH

Prozesssimulationen

SOEC+FTS		CO ₂	H ₂ O	H ₂ O- HEISS	REC+CO ₂	SOEC-IN	SOEC-OUT	O ₂ -HEISS	O ₂ -OUT	KOND-IN	SYNGAS
Temperatur	°C	20,00	20,00	850,00	20,00	850,00	812,00	838,36	20,00	20,00	20,00
Druck	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Dampfanteil	-	1,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Stoffstrom	kmol/h	233,10	527,04	527,04	875,63	875,63	1.402,67	380,07	380,07	1.402,67	1.402,67
Molanteile											
CO ₂		1,00	-	-	0,38	0,38	0,07	-	-	0,07	0,07
CO		-	-	-	0,11	0,11	0,24	-	-	0,24	0,24
O ₂		-	-	-	-	-	-	1,00	1,00	-	-
H ₂ O		-	1,00	1,00	-	-	-	-	-	-	-
H ₂		-	-	-	0,51	0,51	0,69	-	-	0,69	0,69
MeOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7-50		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Massenstrom	kg/h	10.258,68	9.494,76	9.494,76	18.229,28	18.229,28	15.562,36	12.161,67	12.161,67	15.562,36	10.258,68
Massenanteile											
CO ₂		1,00	-	-	0,80	0,80	0,27	-	-	0,27	0,27
CO		-	-	-	0,15	0,15	0,60	-	-	0,60	0,60
O ₂		-	-	-	-	-	-	1,00	1,00	-	-
H ₂ O		-	1,00	1,00	-	-	-	-	-	-	-
H ₂		-	-	-	0,05	0,05	0,13	-	-	0,13	0,13
MeOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Prozesssimulationen

		SYN-KOMP	FEED-REAK	OUT-TURB	IN-SEP	OUT-SEP	ABWAS-SER	PRODUKT	PURGE	RECYCLE
C3		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C5		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7-50		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatur	°C	677,80	250,00	65,16	20,00	19,86	20,00	20,00		20,17
Druck	bar	35,00	35,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01		1,01
Dampfanteil	-	1,00	1,00	0,97	0,77	1,00	-	0,78		1,00
Stoffstrom	kmol/h	1.402,67	1.402,67	936,50	936,50	642,53	233,09	60,84	-	642,53
Molanteile	-									
CO ₂		0,07	0,07	0,10	0,10	0,15	-	-		0,15 0,07
CO		0,24	0,24	0,11	0,11	0,16	-	-		0,16 0,24
O ₂		-	-	-	-	-	-	-		- -
H ₂ O		-	-	0,25	0,25	-	1,00	-		- -
H ₂		0,69	0,69	0,48	0,48	0,69	-	-		0,69 0,69
MeOH		-	-	-	-	-	-	-		- -
C1	-	-	-	0,04	0,04	-	-	0,63		- -
C2		-	-	0,00	0,00	-	-	0,03		- -
C3		-	-	0,00	0,00	-	-	0,05		- -
C4		-	-	0,00	0,00	-	-	0,04		- -
C5		-	-	0,00	0,00	-	-	0,04		- -
C6		-	-	0,00	0,00	-	-	0,03		- -
C7-50		-	-	0,01	0,01	-	-	0,19		- -

Prozesssimulationen

Massenstrom	kg/h		15.562,36	15.562,36	15.562,36	15.562,36	7.970,59	4.199,14	3.392,15		7.970,59
Massenanteile											
CO ₂		0,27	0,27	0,27	0,27	0,54	-	-		0,54	0,27
CO		0,60	0,60	0,18	0,18	0,35	-	-		0,35	0,60
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-
H ₂ O		-	-	0,27	0,27	-	1,00	-		-	-
H ₂		0,13	0,13	0,06	0,06	0,11	-	-		0,11	0,13
MeOH		-	-	-	-	-	-	-		-	-
C1		-	-	0,04	0,04	-	-	0,18		-	-
C2		-	-	0,00	0,00	-	-	0,01		-	-
C3		-	-	0,01	0,01	-	-	0,04		-	-
C4		-	-	0,01	0,01	-	-	0,04		-	-
C5		-	-	0,01	0,01	-	-	0,05		-	-
C6		-	-	0,01	0,01	-	-	0,05		-	-
C7-50		-	-	0,14	0,14	-	-	0,63		-	-
Wärmeströme											
		HEAT-H ₂ O	HEAT-REC	COOL-SOEC-OUT	COOL-O ₂	HEAT-SYN REAKTOR	COOL-PROD	SOEC-RWGS			
T _{in}	°C	20,00	19,78	850,00	850,00	677,80	250,00	65,16	850		
T _{out}	°C	850,00	850,00	20,00	20,00	250,00	250,00	20,00	850		
Q	kW	-11.337,77	-7.457,47	10.120,28	2.867,72	5.241,48	11.187,21	2.842,64	-2.174,75		
Elektrizität											
		STACK1	STACK2	O ₂ -SEP1	Sep-Pr	KOMP	TURB				
P	kW	-36.369,05	-16.084,73	0,02	385,26	7.952,62	-2.155,95				

Tabelle 18: Stoffströme der Simulation des Prozesses mit SOEC&FTS

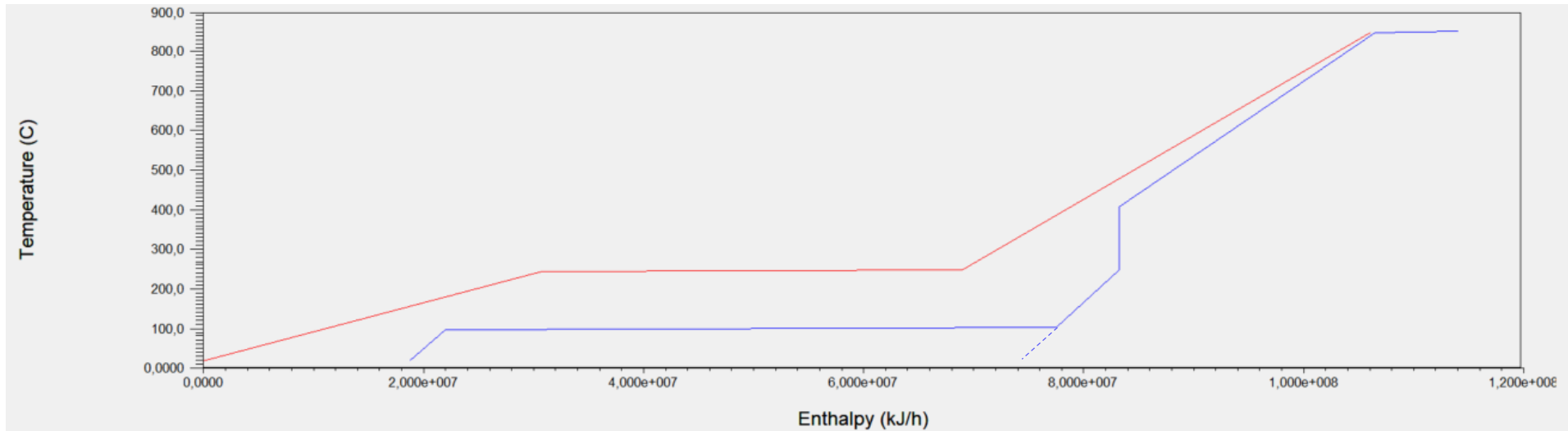


Abbildung 17: Hot und cold- Composite Curves für rWGS mit Methanol (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture)

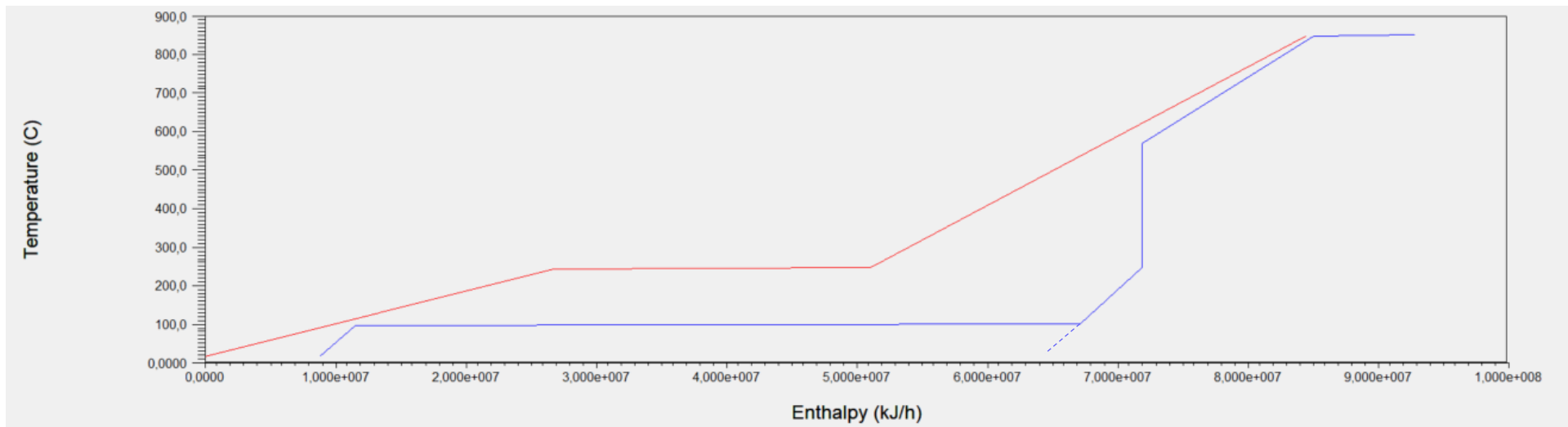


Abbildung 16: Hot und cold- Composite Curves für rWGS mit Fischer- Tropsch- Synthese (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture)

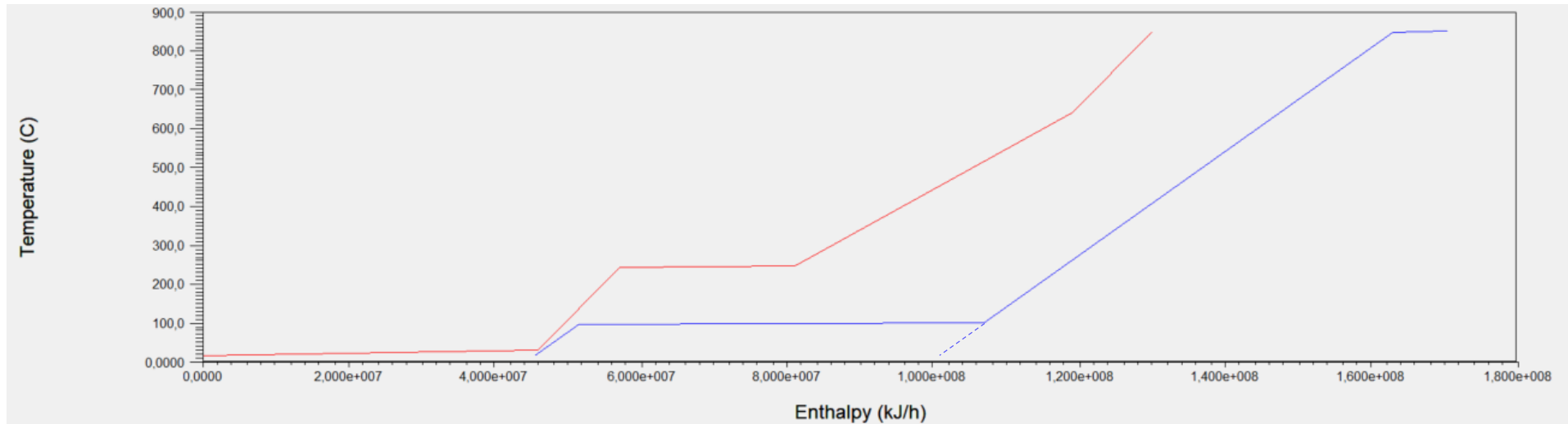


Abbildung 19: Hot und cold- Composite Curves für SOEC mit Methanolsynthese (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture)

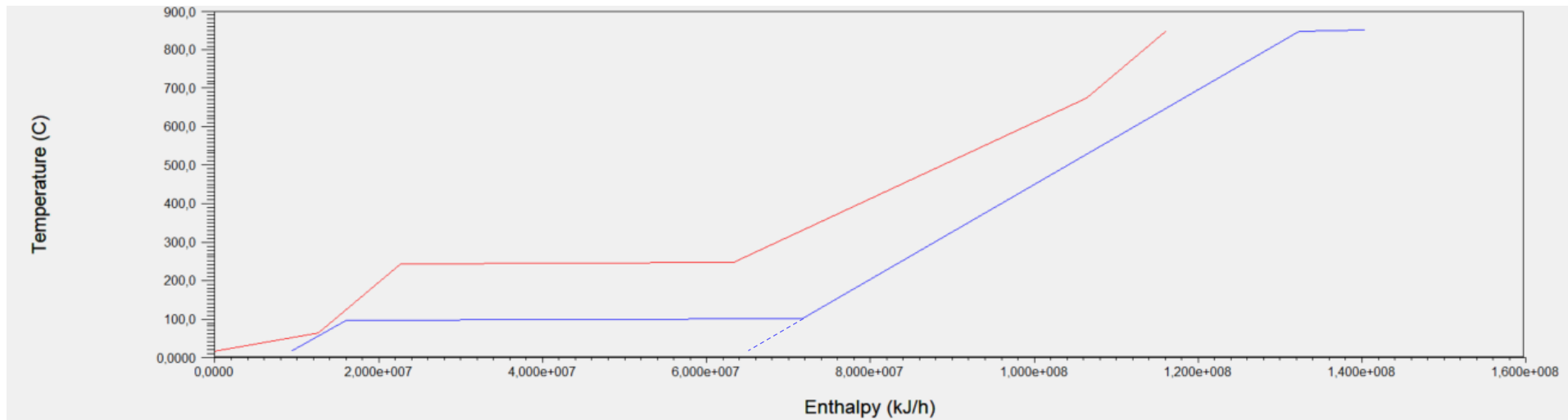


Abbildung 18: Hot und cold- Composite Curves für SOEC mit Fischer- Tropsch- Synthese (gestrichelte Linie: Cold- Composite-Curve ohne Direct Air Capture)

5.5.5. Vergleich

Vergleicht man die vier Konfigurationen fällt zunächst auf, dass die Prozesse mit höherer thermischer Effizienz tendenziell weniger Wärme abgeben können, um die DAC zu versorgen. Prozesse mit höheren Wärmeverlusten können dementsprechend einen deutlich höheren Anteil zur Verfügung stellen.

Im direkten Vergleich der Synthesegaserzeugung zeigen die Prozesse mit rWGS geringere Wirkungsgrade. Dies wird auch an der erhöhten Elektrolyseleistung deutlich. Als Hauptgrund hierfür kann die nicht nutzbare Abwärme der PEM-Elektrolyse genannt werden, welche üblicherweise unter 100°C arbeitet. Die höheren Umwandlungsverluste der ineffizienteren PEM-Elektrolyse drücken ebenfalls die Gesamteffizienz. Im Falle der SOEC wird die Wärme auf hohem Temperaturniveau zugeführt und kann über Kühlung des Produktstroms ausgekoppelt werden. Gerade die rWGS muss extern beheizt werden, da keine Wärmequellen auf diesem hohen Temperaturniveau zur Verfügung stehen. Durch die große Exothermie der Synthesen und diese externe Beheizung kann die Direct Air Capture zu 100% versorgt werden. Die Abdeckung ist bei den SOEC-Prozessen deutlich geringer, wobei diese eben auch effizienter sind.

Damit fällt die Wärmeintegration für die verschiedenen Konfigurationen recht unterschiedlich aus. Mit 49-100% kann zumindest immer ein erheblicher Teil der Wärme zur Sorbensregeneration aus der Synthese ausgekoppelt werden. Selbst unter nicht optimalen Bedingungen im realen Betrieb sollte so ein Großteil der DAC-Wärme bereitstehen. Da der hohe Energiebedarf einen großen Kostenfaktor bei der DAC darstellt, könnte so die Konkurrenzfähigkeit im Vergleich zu den Punktquellen deutlich erhöht werden. Wenn in 2050 100 € pro t_{CO_2} aus der Luft realisiert werden können und die Punktquellen immer noch bei 30 €/t liegen, kann diese Wärmeintegration den Einsatz von atmosphärischem CO_2 rechtfertigen und so weiter zur Standortunabhängigkeit beitragen.

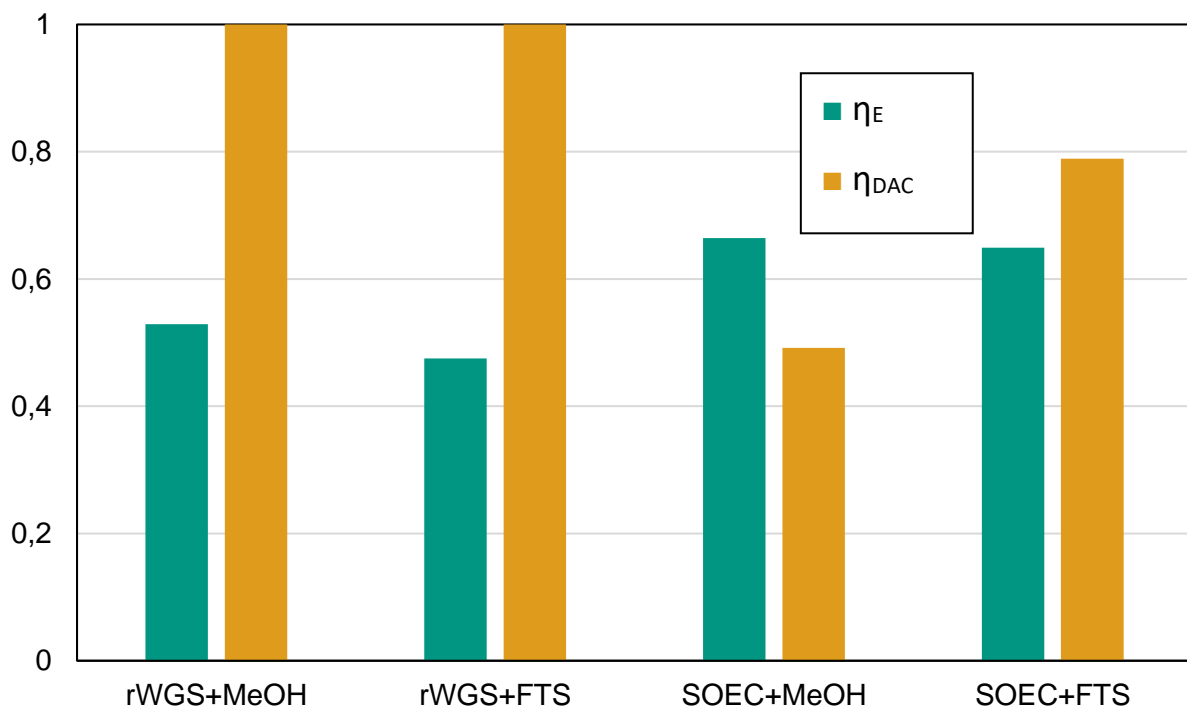


Abbildung 20: Vergleich von thermischer Effizienz und Wärmeabdeckung der DAC mit Daten aus den Prozesssimulationen. Die Wirkungsgrade wurden für ein theoretisches Best-Case-Szenario bestimmt. Reale Wärmeverluste führen zu geringeren Zahlenwerten.

5.6. Kostenstruktur vom PtL-Kraftstoffen

Um die Kostenstruktur von PtL-Kraftstoffen zu analysieren, wurden zunächst die Studien von Albrecht et al., Becker et al., und König et al. herangezogen. (Albrecht et al., 2017, Becker et al., 2012, König et al., 2015) Diese untersuchen mittels eigener Prozesssimulationen, welchen Einfluss verschiedene Faktoren auf den Preis des fertigen Kraftstoffs haben. Das gewählte Verfahren ist dabei die Fischer-Tropsch-Route. Das Kohlenstoffdioxid stammt jeweils aus Punktquellen mit verschiedenen Abtrennverfahren, meist chemische Wäsche. Dementsprechend niedrig ist der Preis angenommen.

Die neuste Studie stammt von Albrecht et al. und simuliert einen Fischer-Tropsch-Prozess mit rWGS-Reaktor zur CO₂-Aktivierung. Die Studie analysiert den Unterschied zwischen PtL, PBtL (Biomass and Power-to-Liquid) und BtL (Biomass-to-Liquid). Für diese Studie wurden lediglich die Zahlen für den PtL-Weg, sowie die größte Anlagengröße verwendet, da die Anlage mit ihren 11 t/h näher an den Anlagen der anderen Studien liegt. Denselben Weg über rWGS gehen auch König et. al vom DLR. Sie simulierten eine Anlage mit einer Kapazität von 56,3 t flüssigen Kohlenwasserstoffen pro Stunde. Becker et al. nutzen zur Synthesegaserzeugung eine Co-Elektrolysezelle. Der restliche Prozess ist analog zu Albrecht et. al und erzeugt 2,44 t/h mit einer Aufteilung von Diesel zu Benzin von 2:1. Die Ergebnisse von Becker und König wurden zur besseren Vergleichbarkeit bereits von Albrecht auf denselben Strompreis von 105 €/MWh berechnet, sowie mit dem jeweiligen Wechselkurs im entsprechenden Jahr auf Euro umgerechnet. Ausgehend von diesen Zahlen wurden die Anteile der Kostenpunkte auf den Kraftstoff neu berechnet, insbesondere der des CO₂. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt. Die Studien errechnen relativ ähnliche Zahlen für den endgültigen Preis und unterscheiden sich insbesondere in den Kapitalkosten für die Elektrolyseure. Der Anteil des CO₂ am Preis ist mit ca. 3% sehr gering, was allerdings auch an den niedrigen angenommenen Beschaffungskosten für Kohlenstoffdioxid liegt. In Tabelle 19 ist die genaue Verteilung der Kostenanteile gezeigt. Wird nun der CO₂ Preis variiert ist der Endgültige Preis linear betroffen,

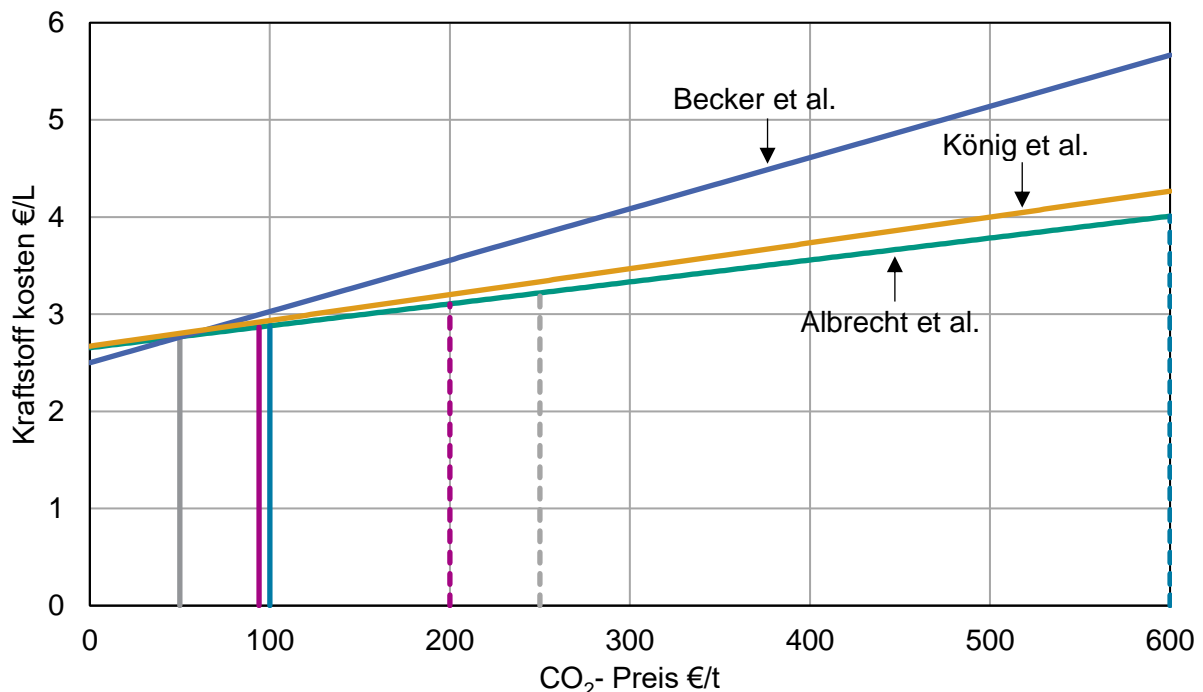


Abbildung 21: Einfluss des CO₂- Preises auf den Kraftstoffpreis bei FT- Kraftstoffen
DAC- Kosten als Referenz: heute (---) und in 2050 (—) nach Aussage der einzelnen Firmen (Climeworks, Global Thermostat und Carbon Engineering)

da für einen Liter FT-Kraftstoff konstant viel CO₂ benötigt wird. In Abbildung 21 sind die Kraftstoffkosten über dem CO₂-Einkaufspreis aufgetragen. Auch ohne Nutzung von Synergien könnte in Zukunft ein PtL-Preis von unter 2,72-2,75 €/L erreicht werden, wenn das ehrgeizige Ziel von Global Thermostat von 50 USD/t für CO₂ aus der Luft bis 2050 erreicht werden kann. Die Auswertung zeigt vor allem, dass die Kosten für CO₂ nur einen geringen Einfluss auf die Kosten haben. Der Löwenanteil ist den Stromkosten für die Elektrolyse zuzuschreiben. Demensprechend scheint es deutlich sinnvoller PtL an Orten zu betreiben an denen günstiger regenerativer Strom verfügbar ist. Ob dies zwangsweise in Deutschland der Fall ist, ist fraglich. Photovoltaikstrom in Deutschland kostet je nach Einschätzung zwischen 40 und 120 €/MWh (Agora Energiewende, 2015, Kost et al., 2018). Solarstrom in Wüstenreichen Zonen wie Marokko kostet mit 50 bis 85 €/MWh (Ouali et al., 2020, Touili et al., 2018) nicht unbedingt drastisch weniger, jedoch ist hier die Verfügbarkeit großer Mengen deutlich einfacher gegeben. In dicht besiedelten Gebieten ist es deutlich schwerer erneuerbare Energien in diesen großen Maßstäben zu erzeugen. Die geringe Abhängigkeit des PtL-Preises von den CO₂-Kosten, hat unter anderen auch eine Studie der Prognos AG in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer UMSCHT und dem DBFZ herausgearbeitet. Hier wurden zwar recht hohe DAC- Kosten, gerade für das Jahr 2050 unterstellt (240 €/t), dennoch belief sich hier der Kostenanteil auf das produzierte Syncrude im mittleren einstelligen Prozentbereich. (Jens Hobohm et al., 2018)

Durch den hohen Anteil der Energiekosten an dem endgültigen Kraftstoffpreis, kann es durchaus sinnvoll sein, eine etwaige PtL-Anlagen in Regionen zu installieren, in denen regenerativer Strom günstig ist. Dies ist beispielsweise der Ansatz im Haru Oni-Projekt, bei dem Windstrom nach Aussage von Global Thermostat für nur ca. 20 €/MWh verfügbar ist. Da keine Punktquelle an der chilenischen Küste zu Verfügung steht, muss das CO₂ mittels DAC gewonnen werden. Um diese Situation abzubilden wurden die Ergebnisse von König et al. auf einen Strompreis von 20 €/MWh (20 ct/kWh) und verschiedene Kohlenstoffdioxidpreise umgerechnet. Einmal wurde mit 250 €/t_{CO2} und weiter mit 100 €/t_{CO} gerechnet, was ca. den Capturekosten von heute und 2050 entspricht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass mit den geringen Stromkosten der Einfluss der CO₂-Kosten deutlich steigt. Da die Stromkosten allerdings um den Faktor 5 geringer sind, sinken die endgültigen Kosten sogar. Dieses Ergebnis deutet wieder darauf hin, dass die Energieversorgung die Crux bei der Herstellung synthetischer Kraftstoffe ist.

Quelle	CO ₂ - Preis	PtL-Preis	Anteil CO ₂	
	€/t	€/L	€/L	%
Albrecht et al.	37,75	2,74	0,085	3,1
Becker et al.	12,75	2,54*	0,056	2,3
König et al.	37,59	2,77*	0,098	3,6

Tabelle 19: Vergleich zwischen den Studien. Der Strompreis wurde zur Vergleichbarkeit auf 105 €/MWh normiert. Alle Kostenangaben sind ohne Steuern oder Abgaben und beziehen sich auf theoretische Überlegungen.

CO ₂ - Preis	Anteil CO ₂		Strompreis	Anteil Strom		PtL-Preis
€/t	€/L	%	€/MWh	€/L	%	€/L
37,59	0,10	7	20	0,33	24	1,37
100	0,27	17	20	0,33	22	1,53
250	0,67	34	20	0,33	17	1,93

Tabelle 20: Basierend auf König et. al (König et al., 2015) berechnete Abhängigkeit des Kraftstoffpreises von den CO₂- Kosten bei geringen Stromkosten, in diesem Szenario Windstrom an der chilenischen Küste (vergleichbar mit dem Haru-Oni-Projekt). Alle Kostenangaben sind ohne Steuern oder Abgaben und beziehen sich auf theoretische Überlegungen.

Die in dieser Studie berechneten Kraftstoffkosten stehen im Einklang mit anderen Quellen, welche sich mit derartigen Kosten beschäftigen. So soll ein Liter Kerosin aus dem Projekt NorskEfuel deutlich unter 2 €/L kosten, mit einer Zukunftsprognose von 1,00 bis 1,20 €/L. (futurefuels, 2020). Umgerechnet auf einen Preis je MWh Heizwert, hier mit einem Heizwert für von 30,8 MJ/L (Albrecht et al., 2017), ergeben sich Preise von 160 bis 396 €/MWh. Diese Preise sind in derselben Größenordnung, wie in einer aktuellen dena-Studie. (Ram et al., 2020) Allerdings gehen die Autoren hier von noch geringeren Preisen von ca. 140 €/MWh heute und 80 €/MWh bis 2050 aus. Mit 0,70 bis 1,75 €/L heute und 0,49 bis 1,33 €/L in 2050 schätzt auch das Fraunhofer UMSICHT in ihrer Studie die möglichen PtL-Produktionskosten noch geringer ein.

Dementsprechend kann die Kernaussage der Überlegungen in dieser Studie, nämlich der verhältnismäßig geringe Einfluss der CO₂ Kosten auf die endgültigen Kraftstoffkosten, sowie der beträchtliche Einfluss der Energiekosten bestätigt werden

5.7. Einschätzung zur Implementierung in Baden- Württemberg

In Baden-Württemberg ist vor allem die Zementindustrie in den Fokus als CO₂-Quelle geraten. Sie könnte ca. ca. 22 Mt pro Jahr an Kohlenstoffdioxid liefern, sollte die Produktionskapazität konstant bleiben (Heinzmann et al., 2020). Allerdings mangelt es in Baden-Württemberg zum aktuellen Zeitpunkt an erneuerbarem Strom, welcher wie gezeigt der Hauptkostenfaktor ist. Würde dieser aus dem Norden, aus beispielsweise Off-Shore-Windparks geliefert werden, würden zusätzliche Kosten für den Transport entstehen, welche den Strompreis nach Abschätzung des FFE auf bis zu 100 €/MWh_{el} steigen lassen könnten (Anika Regett et al., 2015). Auch der Transport des Baden- Württembergischen CO₂ an Orte mit großen Aufkommen an erneuerbaren Energien ist mit Kosten verbunden. Der Pipeline- Transport würde als günstigste alternative zusätzliche 1-6 €/t/100km bedeuten, während LKW (14 €/t/100km) etwas teurer ist und per Zug (2 €/t/100km) ebenfalls recht günstig ist (Freitas, 2015, Grant, 2019, Hendriks, Grauns, 2004). Dies würde auch eine erhöhte Last für die Infrastrukturen bedeuten, falls diese schon vorhanden sind. Der offensichtliche Weg, wäre also synthetischer Kraftstoffe dort zu produzieren, wo auch erneuerbare Energie verfügbar ist. Diese Strategie wird auch in den aktuellen Großprojekten deutlich, sei es Carbfix, Haru Oni oder Norsk e-Fuel (Climeworks, 2020a, Norsk e-Fuel, 2020, Siemens Energy, Porsche).

Aus ökologischer Sicht ist es sinnvoll, fossile unvermeidbare CO₂- Emissionen abzuscheiden und CCS oder CCU zuzuführen. Dennoch sollte zunächst die Energiethematik im Vordergrund stehen. Für eine große PtL-Anlage in Baden-Württemberg müsste also zunächst massiv in die Energieinfrastruktur, sei es Strom oder Wasserstoff, investiert werden. Die CO₂-Quelle kann dann in dieser Konfiguration durchaus zunächst eine Punktquelle darstellen, sollte aber bei zukünftigen Projekten eher zur DAC tendieren.

6. Möglicher Markthochlauf von DAC

Wie bereits in den Kapiteln zuvor erwähnt, sollte DAC stetig hochgefahren werden. Soll erst auf atmosphärisches CO₂ zurückgegriffen werden, wenn sämtliche anderen Möglichkeiten ausgeschöpft sind, ist es unwahrscheinlich, dass die Firmen dem enormen Bedarf folgen können. Die sinnvollste Alternative wäre also, synthetische Kraftstoffe einzuführen und diese mit einem Mix aus CO₂ aus Punktquellen und der Luft zu versorgen. Viehbach et al. haben hierzu Untersuchungen angestellt (Viehbach et al., 2018). Dabei wurden als Punktquellen Faulgase, sowie biogene Quellen in Betracht gezogen. Aus dem geschätzten PtL-Bedarf gemeinsam mit dem Bedarf für die chemische Industrie, welcher hier mit 55 Mt/a etwas höher

geschätzt wurde als vom VCI, kann so ein CO₂-Bedarf für Deutschland im Verlauf der Jahre ausgewertet werden. (vgl. grüne Kurve in Abbildung 23). Dieser steigt von zunächst keinem Bedarf heute, im Jahr 2020, auf ca. 76 Mt pro Jahr an. Im Vergleich dazu werden hier nur 4,3 Mt/a aus Punktquellen prognostiziert. Um eine grobe Kostenabschätzung anzufertigen, wurden die DAC-Kosten heute und 2050 verglichen. Diese stammen aus den Aussagen der jeweiligen Firmen, bezüglich dieses Themas. Die DAC- Kosten für das Jahr 2020 wurden dementsprechend mit 164 bis 800 €/t_{CO₂} angenommen, während die Kosten 2050 zu 41 bis 82 €/t geschätzt werden. Aussagen in USD/t wurden mit einem Umrechnungsfaktor von 0,82 USD/€, entsprechend dem Umrechnungskurs am 18.12.2020 konvertiert. Für den Verlauf der Kosten über die Jahre wurde mit einer Konstanten Lernrate gearbeitet. Dazu wurde zunächst das heutige DAC- Volumen als Summe der drei großen Pilotanlagen abgeschätzt. Diese belaufen sich mit Carbon Engineerings Piloten mit 365 t_{CO₂}/a in Squamish, Climeworks Pilotanlage mit 900 t_{CO₂}/a in Hinwil und Global Thermostats Anlage in Huntsville mit 4000 t_{CO₂}/a (energate messenger, 2017, Keith et al., 2018, Soltoff, Ben, 2019) auf insgesamt 5265 t_{CO₂}/a. Die Lernrate L ist definiert als die inflationsbereinigte Kostensenkung, welche bei jeder Verdopplung der Stückzahl, hier also der DAC- Kapazität K_{DAC} erreicht wird (Götze, 2010). Die Wachstumsrate w der Kosten, welche kleiner eins ist, da die Kosten sinken, hängt direkt mit der Lernrate L zusammen:

$$w = 1 - L \quad (10)$$

Um diese Lernrate bzw. Wachstumsrate zu ermitteln, wird zunächst die Zahl der Kapazitätsverdopplungen n im Zeitraum 2020 bis 2050 berechnet. Die allgemeine Berechnungsvorschrift für ein beliebiges Jahr lautet:

$$n(\text{Jahr}) = \log_2 \left(\frac{K_{DAC}(2050)}{K_{DAC}(\text{Jahr})} \right) \quad (11)$$

Mit einer DAC- Kapazität von 76,1 Mt im Jahr 2050 und den zuvor angenommenen 5265 t_{CO₂} im Jahr 2020, ergibt sich n (2050) zu 13,82. Die Verdopplungsraten zu den Stützjahren 2030 und 2040 sind zusammen mit den weiteren Ergebnissen in Tabelle 21 dargestellt.

Jahr	-	2020	2030	2040	2050
K _{DAC}	Mt/a	5,27E-03	6,6	51	76,1
n	-	0	10,29	13,24	13,82
Capturepreis (obere Schätzung)	€/t	800	146,67	90,19	82
Capturepreis (untere Schätzung)	€/t	164	58,41	43,44	41
DAC- Kosten (obere Schätzung)	€/a	4,21E-03	9,68E-01	4,60E+00	6,24E+00
DAC- Kosten (untere Schätzung)	€/a	8,63E-04	3,85E-01	2,22E+00	3,12E+00

Tabelle 21: Ergebnisse der Hochlaufschätzung für DAC mit der Verdopplungsrate n, der installierten bzw. prognostizierten DAC- Kapazität K_{DAC}, sowie den mit konstanter Lernrate berechneten DAC- Capturekosten und jährlichen Kosten.

Basierend auf der Verdopplungszahl von 2020 bis 2050, sowie den Preisen in diesen Jahren, kann die Wachstumsrate bzw. die Lernrate bestimmt werden:

$$w = \sqrt[n]{\frac{\text{Preis}(2050)}{\text{Preis}(2020)}} \quad (12)$$

Die Ergebnisse für die obere und untere Schätzung sind in Tabelle 22 dargestellt.

	Preis 2020 €/t _{CO2}	Preis 2050 €/t _{CO2}	w -	L %
obere Schätzung	800	82	0,848	15,2
untere Schätzung	164	41	0,905	9,0

Tabelle 22: Lernraten und Wachstumsraten für die obere und untere Kostenschätzung

Viebahn et al., geben in ihrem Technologiebericht eine Wachstumsrate von 20% an, welche aber nach eigener Aussage recht hoch gewählt ist. Diese sei gerechtfertigt für eine Zukunftstechnologie wie DAC, sei aber eine nicht konservative Schätzung. Die hier berechneten Wachstumsraten von 9 bzw. 15 % können also als realistisch angenommen werden. Ausgehend von dieser Wachstumsrate, können nun die Capturekosten, sowie die Gesamtkosten für DAC in den jeweiligen Jahren berechnet werden:

$$\text{Preis (Jahr)} = \text{Preis (2050)} \cdot w^n \quad (13)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 bzw. Abbildung 23 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Kosten im gleichen Maße fallen, wie die installierte Kapazität steigt. Dementsprechend steigen die Gesamtkosten stetig weiter. Im Jahr 2050 müssten so zwischen 3 und 6 Mrd. € in DAC allein in Deutschland investiert werden. Gleichzeitig ist auch das Einsparungspotential zu erkennen, da die obere und untere Schätzung um den Faktor 2 auseinanderliegen. Eine schnelle und effiziente Weiterentwicklung ist also definitiv erstrebenswert.

Insgesamt ist der Hochlauf atmosphärischer Abtrennung von CO₂ mittel- und langfristig notwendig, um den zukünftigen Bedarf zu stillen. Zum aktuellen Zeitpunkt könnte PtL ausschließlich mit Punktquellen versorgt werden, was die Kosten jetzt senken würde. Mit Blick auf die große Streuung der Schätzung der DAC-Kosten erscheint es allerdings ebenfalls sinnvoll, diese Kosten so bald wie möglich zu senken, und das geht nur mit Entwicklung und Investition. Solange die DAC-Firmen wirtschaftlich handeln müssen, sind sie nach eigener Aussage limitiert im Entwicklungsprozess. Mit den Vorteilen der Prozessintegration, sollte DAC auf jeden Fall für eine PtL-Anwendung in Betracht gezogen werden und der Markthochlauf sobald wie möglich starten.

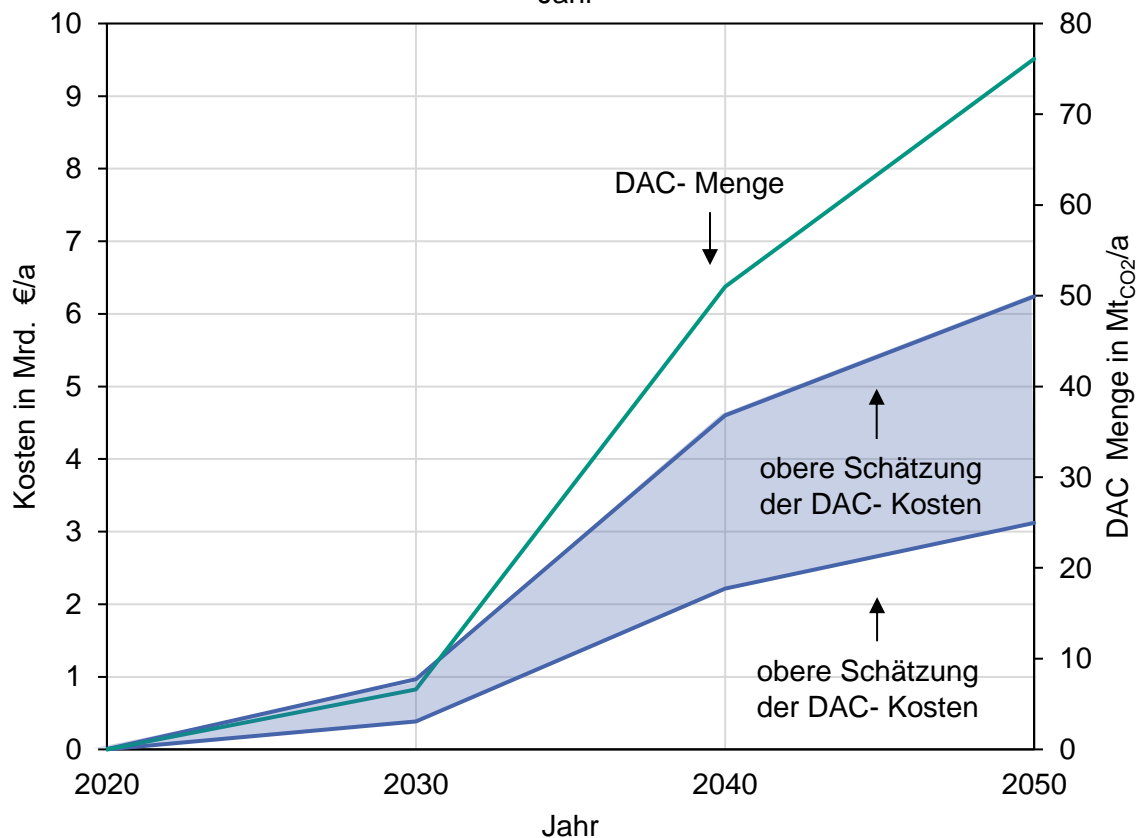
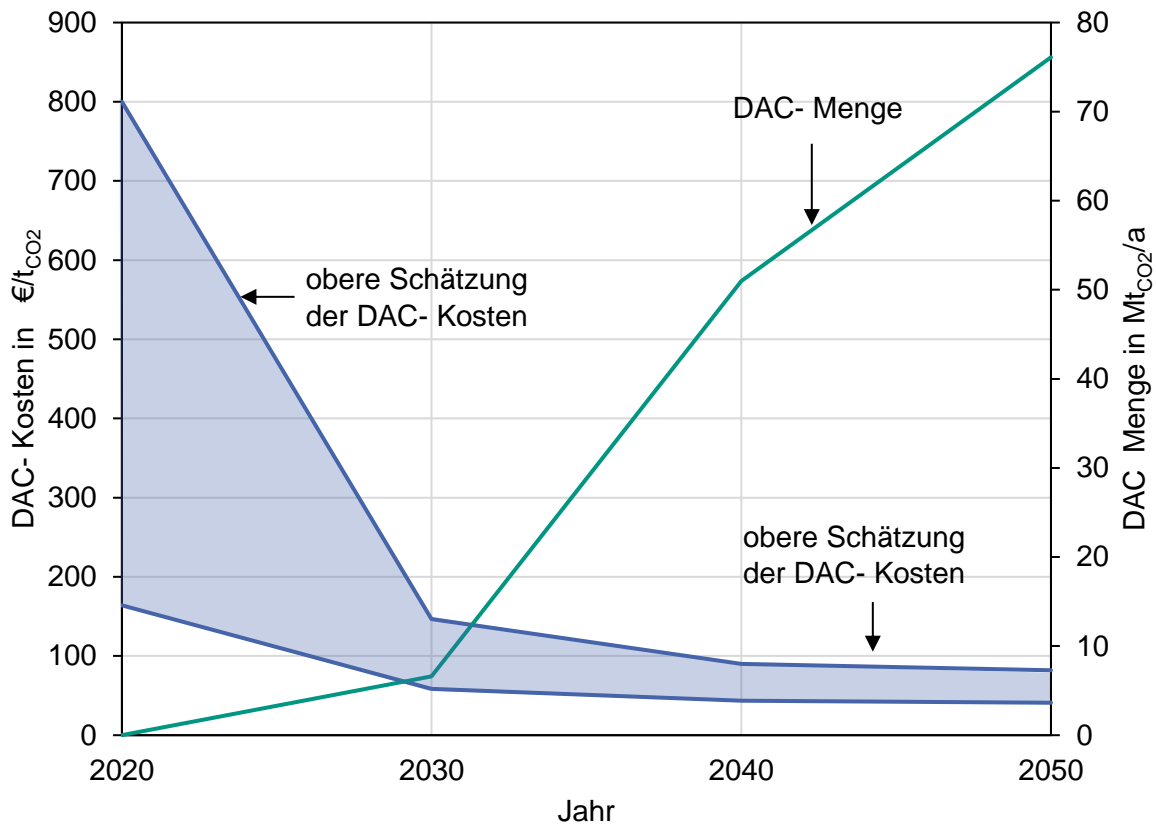


Abbildung 23: Oben: Geschätzte Kostenentwicklung für DAC mit einer Lernrate von 15 % bzw. 10 % für die obere bzw. untere Schätzung, ausgehend von Preisprognosen der DAC-Firmen. Die Verdopplungsrate wurde anhand der DAC-Menschätzungen nach Viebahn et al., ermittelt. (Viebahn et al., 2018)
 Unten: DAC-Kosten verrechnet mit dem zu erwartenden Mengenbedarf nach Viebahn et al.

7. Fazit

Zunächst sollte der Stand der DAC-Technologie weltweit analysiert werden. Es wird deutlich, dass diese Technologie inzwischen fortgeschrittener ist, als oft angenommen wird. Die drei führenden Firmen Carbon Engineering, Climeworks und Global Thermostat sind bereits in der Lage, kommerzielle Module anzubieten. Auch wenn die Kosten heute noch hoch sind, sind sie mit teilweise unter 200 USD/t bereits niedriger als von vielen angenommen. Dies ist vor allem auf die geplanten größeren Projekte zurückzuführen, welche es erlauben DAC in größerem Stil auszurollen, dass positive Skaleneffekte die Kosten drücken können. Im direkten Vergleich zu den Punktquellen kann also die Flexibilität und Möglichkeit der negativen Emissionen durchaus einen Vorteil generieren. Allerdings sind sich die Firmen auch einig, dass ein langsamer und stetiger Markthochlauf vorteilhaft wäre, um die massiven prognostizierten Entnahmekapazitäten nach 2050 realisieren zu können. Eine kontinuierliche Entwicklung, hin zu günstigen Systeme, ist dementsprechend mit geringerem wirtschaftlichen Druck schneller umsetzbar. Dies könnte bis 2050 den Tonnenpreis für CO₂ aus der Luft auf bis zu 50 USD drücken, was die Technologie gerade für Regionen mit wenig Infrastruktur interessant macht.

Bei der Verknüpfung einer LT-DAC-Anlage mit den betrachteten PtL-Syntheseverfahren haben sich wärmetechnische Synergien gezeigt. Je nach Verfahren könnte im Idealfall die gesamte, im LT-DAC-Teil benötigte Wärme, aus der Synthese versorgt werden. Besonders vorteilhaft ist dies bei den Varianten mit der PEM-Elektrolyse, welche allerdings eine geringere energetische Effizienz aufweisen als die SOEC-basierten Routen. Generell ist zu erkennen, dass ein höherer Energieverlust bei der Synthese eine höhere Bereitstellung von Wärme für die Regeneration bedeutet. Dieser Sachverhalt ist hauptsächlich der größeren benötigten Elektrolyseleistung im Vergleich zu den Verfahren mit SOEC zuzuschreiben. Durch den erhöhten Energieeintrag wird dementsprechend auch mehr Abwärme frei. Gerade in einer Zukunft mit einem Energienetz basierend auf Wasserstoff wäre diese Verfahrensalternative sinnvoll umsetzbar, da die Elektrolyse dann abgekoppelt von der Synthese betrieben werden könnte. Ein vollintegriertes System mit SOEC Co-Elektrolyse ist wegen der hohen Effizienz aber durchaus auch eine sinnvolle Wahl, wobei die Dampfelektrolyse noch Entwicklungsschritte benötigt.

Beim Syntheseweg hat sich gezeigt, dass Methanol eine höhere Effizienz verspricht als FTS und demzufolge eine geringere Elektrolyseleistung benötigt. Als Einsatzstoff für die chemische Industrie ist es ein attraktives Zielprodukt, das außerdem keine große Aufarbeitung benötigt. Fischer-Tropsch-Kraftstoffe sind direkt in bestehenden Infrastrukturen nutzbar und die FTS zeigt eine höhere Wärmeintegrierbarkeit für LT-DAC als die Methanolsynthese. Dementsprechend haben auch diese Verfahren ihre Berechtigung.

Auf wirtschaftlicher Seite hat sich eine sehr geringe Abhängigkeit des Kraftstoffpreises der synthetischen Energieträger vom CO₂-Preis gezeigt. Der Löwenanteil ist bedingt durch die Versorgung mit erneuerbarem Strom, weshalb die meisten Projekte mit PtL an Orten mit günstig und in großer Menge verfügbarem erneuerbarem Strom gebaut werden. Logistische Aspekte, wie der Netzausbau zum Transport von elektrischer Energie oder die Schaffung einer Wasserstoffverteilungsinfrastruktur, lassen es durchaus sinnvoll erscheinen, neben den Umweltaspekten, auf atmosphärische Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle zurückzugreifen.

Allerdings sollten dennoch auch nicht vermeidbare fossile Punktquellen gefasst werden. Diese sind wirtschaftlich attraktiv und könnten die PtL-Technologie voranbringen. Auch werden so vermeidbare Emissionen verhindert bzw. durch die Mehrfachnutzung des Kohlenstoffs eingespart. Die Gefahren von Locked-In-Investitionen sollten hier beachtet werden und es sollte nicht zu einer Laufzeitverlängerung fossiler Kohlenstoffquellen beigetragen werden. Ein Mix in der CO₂-Beschaffung, der kostengünstig verfügbares CO₂ aus Punktquellen nutzt und gleichzeitig einen nachhaltigen Markthochlauf der DAC-Industrie ermöglicht erscheint als die beste Alternative.

8. Anhang

A HT- DAC

Sorbens (1 st cycle/ 2 nd cycle)	CO ₂ - Konz. ppm	Temperaturen		Energiebedarf pro t			CO ₂ - Reinheit %	Kosten pro t	TRL	Quelle
		Bela- den(°C)	Regene- ration (°C)	Thermisch (kWh)	Electrisch (kWh)	Energie- quelle				
NaOH/ Ca(OH) ₂	-	ambient	900	-	-	NG	-	500USD	8	(Keith et al., 2006)
NaOH/ Ca(OH) ₂	500	ambient	900	1678	440	NG	-	-	-	(Bacocchi et al., 2006)
NaOH/ Ca(OH) ₂	380	ambient	900	1420	764	NG/ coal	-	-	-	(Zeman, 2007)
NaOH/ Ca(OH) ₂	-	-	900	1199-2461		-	-	64-127USD	-	(Stolaroff et al., 2008)
NaOH/ Ca(OH) ₂	500	-	900	2250	494	NG	-	430- 550USD 610- 780USD (avoided)	-	(Socolow et al., 2011)
NaOH/ Ca(OH) ₂	-	ambient	900	-	2790	wind+ba tterie	-	-	-	(Li et al., 2015)

KOH/ Ca(OH) ₂	-	-	900	2780	-	NG	-	100USD	-	(Carbon Engineering, 2020)
KOH/ Ca(OH) ₂	-	-	900	-	1500	el.	-	-	-	
KOH/ Ca(OH) ₂	400	ambient	900	2450	-	NG	-	94-232USD	9	(Keith et al., 2018)
KOH/ Ca(OH) ₂	400	ambient	900	1458	366	NG+el.	971	75-113€	-	(Fasihi et al., 2019)
KOH/ Ca(OH) ₂	400	ambient	900	1458	77	NG+el.	97,1	-	-	
NaOH/ Na ₂ O·3TiO ₂	-	ambient	850	50% weniger als klassische Kaustifizierung	-	-	97,1	-	-	(Mahmoudkhani, Keith, 2009b)
-/ CaO	500	365-400	800-875	-	2485 kJ/t	CSP	pure	-	-	(Nikulshina et al., 2009)
CaO	-	-	850	-	-	-	-	gering (keine teuren apparate oder sorbens)	1	(Erans et al., 2020)
NaOH	400	ambient	900	-	-	-	-	60USD nur Kontaktierung	-	(Holmes, Keith, 2012)

Tabelle 23: Übersichtstabelle über verschiedene Literaturangaben zu HT-DAC- Technologien. Basierend auf Fasihi et. al und ergänzt. (Fasihi et al., 2019)

B LT- DAC

Sorbens	Temperaturen		Energieverbrauch pro t			Reinheit	Kosten	Quelle
	Beladen (°C)	Regeneration (°C)	Thermisch (kWh)	Elektrisch (kWh)	Energiequelle	%	pro t	
Amine-based	Umgebung	100	1500-2000	200-300	Abwärme	99,9	-	(Clime works, 2020b)(Vogel, 2017)
Amino- polymer		85-95	1170-1410	150-260	Dampf	98,5	-	(E. Ping et al., 2018)
TRI-PE-MCM-41		110	1656	218	Dampf	88	100USD	(Kulkarni, Sholl, 2012)
MOF (Cr)		135-480	-	1420	HT Dampf	-	75-140USD	(Sinha et al., 2017)
MOF (MG)		135-480	-	997	HT Dampf	-	60-190USD	
K ₂ CO ₃ / Y ₂ O ₃		150-250	-	-	Elektrisch	-	-	(Derevichikov et al., 2014)
K ₂ CO ₃		80-100	2083	694	Abwärme	-	-	(ANTE CY, 2018, Roeste

								nberg, 2015)	
amine-functionalized nanofibrilated cellulose	10-30°C	95°C	3112-4040	79 (mechanisch)	-	-	-	(Wurzbacher et al., 2012)	
mit 2 mmol/g target adsorption			1717-3346						
diamine-functionalized silica gel (SI-AEATPMS)	Umgebung (40% rH)	74-90°C (150 mbar _{abs})	2715	60,6 (mechanisch)	-	97,6	-	(Wurzbacher et al., 2011)	
mit 2 mmol/g target adsorption			1048						
Amine based ceramic monolith	Umgebung	85-100	1222	160	-	-	10-32USD	(Ishimoto et al., 2017)	
Amine based		80	1400-7300	7600	-	-	-	(E. Bajamundi et al., 2019)	
Amine based		150	-	2,4GJ	-	-	150-200USD	(Brilman, Veneman, 2013)	
silica with PEI		85	-	-	-	-	-	(Goepfert et al., 2011)	
amine loaded silica fiber		90	-	-	-	-	N2 Dampf	gering	(Sujan et al., 2019)

zeolite NsUSY adsorbens		150/200	-	3,4/3,8 MJ/kg CO ₂	heißes Abgas	-	-	(Ntiamoah et al., 2016)
zeolite NsUSY adsorbens		250	-	4,5 MJ/kg	-	-	-	
ion- exchange resin		befeuchten (@45 °C)		316 kWh	selbst-heizend		30USD	(Lackner, 2009)
				23-631 kWh	wind		50USD	(Goldberg et al., 2013)

Tabelle 24: Übersichtstabelle über verschiedene Literaturangaben zu LT-DAC- Technologien. Basierend auf Fasihi et. al und ergänzt. (Fasihi et al., 2019)

C Andere DAC- Technologien

Technologie		Sorbens	Temperaturen		Energiebedarf			Reinheit	Kosten	Quelle
Name	Description		Beladen (°C)	Regeneration (°C)	Thermisch (kWh/t)	Elektrisch (kWh/t)	Energiequelle	%	pro t	
ESA	Electric reduction of CO ₂	K ₂ CO ₃	-	25	-	2209	-	-	-	(Eisamann et al., 2009)
		Quinone	ambient	ambient	-	252,5-568 (40-90 kJ/mol)	-	-	50-100USD	(Voskian, Hatton, 2019)
Crystallisation	Binding CO ₂ in a crystalline sorbent as carbonate	Na ₂ CO ₃ &Py-BIG (guanidine)	-	80-120	-	-	-	-	low cost	(Seipp et al., 2017)
Nanofabriken	Nano transport machines use electricity similar to proton transport membrans in te body	Nanofabriken	-	-	-	333	solar	100	21USD	(Freitas, 2015)
Crystallization	Binding CO ₂ in a crystalline sorbent as carbonate	aqueous amino acids	ambient	60-120	-	8,2GJ/t	-	-	-	(Custelcean et al., 2019)

Tabelle 25: Übersichtstabelle über Literaturdaten zu anderen DAC- Technologien. Basierend auf Fasihi et. al und ergänzt. (Fasihi et al., 2019)

D Abscheidung aus Zement

Technologie		Temperaturen		Energiebedarf		Abschei- dungsrate	Kosten	Referenz
Beschreibung	Post-/ Pre- /Oxy- Ver- brennung	Beladen (°C)	Regeneration (°C)	Wärme	Elektrizität	%	Kosten pro t _{CO2} abge- schieden	-
Ca- Looping	Oxy	650	950	-	-	94	17\$	(Luis M. Romeo et al., 2011)
Ca- Looping	Oxy			5,85GJ/t (calc.)	260 kWh/t (calc.)	84	23\$	(Rodríguez et al., 2012)
-	-					60	35,9\$	(IEA, 2013)
-						90	61,5\$	(IEA, 2013)
MEA	Post			3,6-5,5GJ/t	-0,35GJ/t	60	89\$	(Kuramoc hi et al., 2012)
Ca-Looping	Oxy			1,6GJ/t	0,54GJ/t	60	40,6\$	(Kuramoc hi et al., 2012)
-	-					-	49-148\$	(IEA, 2012)
Fully oxy	oxy						51,4\$	(IEAGHG, 2013) (no acces)
Partial oxy	oxy						67,6\$	(IEAGHG, 2013) (no acces)

Kohlekraftwerk mit CHP	post				90	148,7\$	(IEAGHG, 2013) (no acces)
	oxy				60	60\$	(IEA GHG, 2008)
MEA	post				85	161\$	(IEA GHG, 2008)
MEA	post				90	87,8\$	(IEAGHG, 2013) (no acces)
NGCC CHP	post				60	66\$	(Hegerland et al., 2006) (no acces)
Amine scrubbing	post				52	76,9\$	(Barker et al., 2009a)
Amine scrubbing	post		4,71 GJ/t cap. 9,32 GJ/t avoid (calc.)		77	164,6\$	(Barker et al., 2009b)
	Oxy		0,38 GJ/t cap 0,74 avoid (calc.)		52	87,8\$	(Barker et al., 2009b)

Tabelle 26: Übersichtstabelle über Literaturdaten zu Technologien und Prozessen für die Abscheidung von CO₂ aus Herstellungsprozessen für Zement

9. Literaturverzeichnis

- Adler, Philipp, Billig, Eric, Brosowski, André, Daniel-Gromke, Jaqueline, Falke, Iris, Fischer, Erik, Grope, Johan, Holzhammer, Uwe, Postel, Jan, Schnutenhaus, Jörn, Stecher, Kitty, Szomszed, Gabor, Trommler Marcus, Urban, Wolfgang. *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung*: Gülzow-Prüzen, 2014. DOI: 10.2314/GBV:868893196.
- Agora Energiewende. *Studie: Current and Future Cost of Photovoltaics. Long-term Scenarios for Market Development, System Prices and LCOE of Utility-Scale PV Systems*, 2015.
- Aine, R. D., McCoy, S. T. *Making Negative Emissions Economically Feasible: The View from California*; International Conference on Negative CO₂ Emissions: Göteborg, Sweden, 2018.
- Albrecht, F. G.; König, D. H.; Baucks, N.; Dietrich, R.-U. A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study. *Fuel* **2017**, *194*, 511–526. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.12.003.
- Anantharaman, R.; Berstad, D.; Roussanaly, S. Techno-economic Performance of a Hybrid Membrane – Liquefaction Process for Post-combustion CO₂ Capture. *Energy Procedia* **2014**, *61*, 1244–1247. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1068.
- Anika Regett, Kristin Wachinger, Florian Samweber, Simon Köppl. *Kurzgutachten zum Kostenvergleich Stromtransport*. München, 2015.
- ANTECY. About Us. <http://www.antecy.com/about-us/> (accessed February 5, 2018).
- Assen, N. von der; Müller, L. J.; Steingrube, A.; Voll, P.; Bardow, A. Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves. *Environmental science & technology* **2016**, *50* (3), 1093–1101. DOI: 10.1021/acs.est.5b03474.
- Baciocchi, R.; Storti, G.; Mazzotti, M. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [Online] **2006**, No. 45, 1047–1058.
- Barker, D. J.; Turner, S. A.; Napier-Moore, P. A.; Clark, M.; Davison, J. E. CO₂ Capture in the Cement Industry. *Energy Procedia* **2009a**, *1* (1), 87–94. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.014.
- Barker, D. J.; Turner, S. A.; Napier-Moore, P. A.; Clark, M.; Davison, J. E. CO₂ Capture in the Cement Industry. *Energy Procedia* **2009b**, *1* (1), 87–94. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.014.
- Becker, W. L.; Braun, R. J.; Penev, M.; Melaina, M. Production of Fischer–Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units. *Energy* **2012**, *47* (1), 99–115. DOI: 10.1016/j.energy.2012.08.047.
- Borisut, P.; Nuchitprasittichai, A. Methanol Production via CO₂ Hydrogenation: Sensitivity Analysis and Simulation—Based Optimization. *Front. Energy Res.* **2019**, *7*. DOI: 10.3389/fenrg.2019.00081.
- Brilman, D.W.F.; Veneman, R. Capturing Atmospheric CO₂ Using Supported Amine Sorbents. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 6070–6078. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.536.
- California Air Resources Board. Data Dashboard. <https://ww3.arb.ca.gov/fuels/lcfs/dashboard/dashboard.htm> (accessed December 18, 2020).
- CARB. Weekly LCFS Credit Transfer Activity Reports. <https://ww3.arb.ca.gov/fuels/lcfs/credit/lrtweeklycreditreports.htm> (accessed December 17, 2020).
- Carbon Engineering. Our Technology. <http://carbonengineering.com/our-technology/> (accessed August 10, 2020).
- Climeworks. Climeworks, ON Power and Carbfix lay the foundation to scale up carbon dioxide removal significantly to 4000 tons per year. <https://www.climeworks.com/news/climeworks-has-signed-groundbreaking-agreements-with> (accessed October 9, 2020).
- Climeworks. Direct air capture: A technology to reverse climate change. <https://www.climeworks.com/page/co2-removal> (accessed August 11, 2020).

- Creutzig, F.; Breyer, C.; Hilaire, J.; Minx, J.; Peters, G. P.; Socolow, R. The mutual dependence of negative emission technologies and energy systems. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (6), 1805–1817. DOI: 10.1039/c8ee03682a.
- CRI. Technology and Services. <https://www.carbonrecycling.is/technology-and-services> (accessed December 14, 2020).
- CRI. Major milestone reached in the FReSMe project - first methanol produced from residual steel gas. <https://www.carbonrecycling.is/news-media/fresmemilestone> (accessed December 14, 2020).
- Costelcean, R.; Williams, N. J.; Garrabrant, K. A.; Agullo, P.; Brethomé, F. M.; Martin, H. J.; Kidder, M. K. Direct Air Capture of CO₂ with Aqueous Amino Acids and Solid Bis-imino-guanidines (BIGs). *Ind. Eng. Chem. Res.* [Online] **2019**, No. 58, 23338–23346.
- Dave, N.; Do, T.; Palfreyman, D.; Feron, P.H.M.; Xu, S.; Gao, S.; Liu, L. Post-combustion capture of CO₂ from coal-fired power plants in China and Australia: An experience based cost comparison. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 1869–1877. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.065.
- Derevshikov, V. S.; Veselovskaya, J. V.; Kardash, T. Y.; Trubitsyn, D. A.; Okunev, A. G. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Y₂O₃ composite sorbent. *Fuel* **2014**, *127*, 212–218. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.060.
- Deutsches Maiskomitee e.V. (DMK). Flächenerträge. <https://www.maiskomitee.de/Fakten/Statistik/Deutschland/Fl%C3%A4chenetr%C3%A4ge> (accessed December 23, 2020).
- Dieterich, V.; Buttler, A.; Hanel, A.; Spliethoff, H.; Fendt, S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (10), 3207–3252. DOI: 10.1039/d0ee01187h.
- E. Bajamundi, C. J.; Koponen, J.; Ruuskanen, V.; Elfving, J.; Kosonen, A.; Kauppinen, J.; Ahola, J. Capturing CO₂ from air: Technical performance and process control improvement. *Journal of CO₂ Utilization* [Online] **2019**, No. 30, 232–239.
- E. Ping; M. Sakwa- Novak; P. Eisenberger. *Lowering the cost of direct air capture: pilot to commercial development*, Presentation at International Conference on Negative CO₂ Emissions: Gothenburg, 2018.
- Eisemann, M. D.; Schwartz, D. E.; Amic, S.; Larner, D.; Zesch, J.; Torres, F.; Littau, K. Energy-efficient electrochemical CO₂ capture from the atmosphere. *TechConnect Briefs, Technical Proceedings of the 2009 Clean Technology Conference and Trade Show* [Online] **2009**, 175–178.
- energate messenger. Schweizer Pilotanlage filtert CO₂ aus der Luft. <https://www.energatemessenger.de/news/174565/schweizer-pilotanlage-filtert-co2-aus-der-luft> (accessed December 18, 2020).
- Erans, M.; Nabavi, S. A.; Manović, V. Carbonation of lime-based materials under ambient conditions for direct air capture. *Journal of Cleaner Production* [Online] **2020**, No. 242, 118330.
- Fasihi, M.; Efimova, O.; Breyer, C. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants. *Journal of Cleaner Production* [Online] **2019**, No. 224, 957–980.
- Fischedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M. *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015.
- Förtsch, D.; Pabst, K.; Groß-Hardt, E. The product distribution in Fischer–Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations. *Chemical Engineering Science* **2015**, *138*, 333–346. DOI: 10.1016/j.ces.2015.07.005.
- Fredric Bauer, Christian Hulteberg, Tobias Persson, Daniel Tamm. *Biogas upgrading - Review of commercial technologies*, 2013.
- Freitas, R. A. The Nanofactory Solution to Global Climate Change: Atmospheric Carbon Capture. *IMM Report No. 45* **2015**.

- futurefuels. Norsk e-fuel: europäisches Konsortium für regenerativen Treibstoff. <https://futurefuels.blog/in-der-praxis/norsk-e-fuel-norwegische-wasserkraft-fuer-e-fuels/> (accessed February 22, 2021).
- Gary T. Rochelle. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **2009**, 325, 1652–1654. DOI: 10.1126/science.1176731.
- Goeppert, A.; Czaun, M.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (50), 20164–20167. DOI: 10.1021/ja2100005.
- Goldberg, D. S.; Lackner, K. S.; Han, P.; Slagle, A. L.; Wang, T. Co-location of air capture, subseafloor CO₂ sequestration, and energy production on the Kerguelen plateau. *Environmental science & technology* [Online] **2013**, No. 47, 7521–7529.
- Götze, U. *Kostenrechnung und Kostenmanagement*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010.
- Grant, Timothy. *Quality Guidelines for Energy System Studies Carbon Dioxide Transport and Storage Costs in NETL Studies*, 2019.
- Hegerland et al. Capture of CO₂ from a Cement Plant- Technical Possibilities and Economic Estimates. *Greenhouse Gas Control Technologies* **2006**, 8.
- Heinzmann, Paul, Glöser-Chahoud, Simon, Dahmen, Nicolauf, Langenmayr, Uwe, Pfleger, David, Schultmann, Frank. *Techno-ökonomische Bewertung von Herstellungsrouten zur Produktion regenerativer synthetischer Kraftstoffe. Working Paper Series in Produktion and Energy*, 2020.
- Hendriks, Chris, Grauns, Wina. *GLOBAL CARBON DIOXIDE STORAGE POTENTIAL AND COSTS*, 2004.
- Holmes, G.; Keith, D. W. An air-liquid contactor for large-scale capture of CO₂ from air. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2012**, 370 (1974), 4380–4403. DOI: 10.1098/rsta.2012.0137.
- Huang, J.; Zou, J.; Ho, W. S. W. Carbon Dioxide Capture Using a CO₂-Selective Facilitated Transport Membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (4), 1261–1267. DOI: 10.1021/ie070794r.
- IEA. *Energy Technology Perspectives 2012*, 2012.
- IEA. *Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage* [Online] **2013**.
- IEA GHG. *CO₂ CAPTURE IN THE CEMENT INDUSTRY. Technical Study*, 2008.
- IEAGHG. *Iron and Steel CCS Study Iron and Steel Study. Techno-economics integrated steel mill*, 2013.
- Ishimoto, Yuki, Sugiyama, Masahiro, Kato, Etsushi, Moriyama, Ryo, Tsuzuki, Kazuhiro, Kurosawa, Atsushi. *PUTTING COSTS OF DIRECT AIRSSRN CAPTURE IN CONTEXT*; FCEA Working Paper Series No. 002: Washington DC, 2017. DOI: 10.2139/ssrn.2982422.
- Jens Hobohm et al. *STATUS UND PERSPEKTIVEN FLÜSSIGER ENERGIETRÄGER IN DER ENERGIEWENDE*, 2018.
- Keith, D. W.; Ha-Duong, M.; Stolaroff, J. K. Climate Strategy with CO₂ Capture from the Air. *Climatic Change* **2006**, 74 (1-3), 17–45. DOI: 10.1007/s10584-005-9026-x.
- Keith, D. W.; Holmes, G.; St. Angelo, D.; Heidel, K. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. *Joule* [Online] **2018**, No. 2, 1573–1594.
- Kistenmacher, H.; Eisenberger, P.; Ping, E. *Overview - Global Thermostat DAC Technology*; ABS Houston, 2018.
- König, D. H.; Freiberg, M.; Dietrich, R.-U.; Wörner, A. Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons. *Fuel* **2015**, 159, 289–297. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.06.085.
- Kost, Christoph, Shammugam, Shivenes, Jülich, Verena, Nguyen, Huyen-Tran, Schlegl, Thomas. *LEVELIZED COST OF ELECTRICITY RENEWABLE ENERGY TECHNOLOGIES*, 2018.

- Kulkarni, A. R.; Sholl, D. S. Analysis of Equilibrium-Based TSA Processes for Direct Capture of CO₂ from Air. *Ind. Eng. Chem. Res.* [Online] **2012**, No. 51, 8631–8645.
- Kuramochi, T.; Ramírez, A.; Turkenburg, W.; Faaij, A. Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, *38* (1), 87–112. DOI: 10.1016/j.pecs.2011.05.001.
- Lackner, K. S. Capture of carbon dioxide from ambient air. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* [Online] **2009**, No. 176, 93–106.
- Lackner, K. S. Washing CARBON OUT OF THE AIR. *Scientific American* [Online] **2010**, *6* (302), 66–71. <https://www.jstor.org/stable/10.2307/26002067>.
- Li, C.; Shi, H.; Cao, Y.; Kuang, Y.; Zhang, Y.; Gao, D.; Sun, L. Modeling and optimal operation of carbon capture from the air driven by intermittent and volatile wind power. *Energy* **2015**, *87*, 201–211. DOI: 10.1016/j.energy.2015.04.098.
- Luis M. Romeo; David Catalina; Pilar Lisbona; Yolanda Lara; Ana Martínez. Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO₂ capture systems. *Greenhouse Gas Sci Technol.* [Online] **2011**, No. 1, 72–82.
- Mahmoudkhani, M.; Keith, D. W. Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air—Thermodynamic analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control* [Online] **2009a**, No. 3, 376–384.
- Mahmoudkhani, M.; Keith, D. W. Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air—Thermodynamic analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2009b**, *3* (4), 376–384. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.02.003.
- Mores, P. L.; Godoy, E.; Mussati, S. F.; Scenna, N. J. A NGCC power plant with a CO₂ post-combustion capture option. Optimal economics for different generation/capture goals. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92* (7), 1329–1353. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.11.013.
- National Academies Press (U S.; National Academies of Sciences, E. a. M. *Negative Emissions Technologies and Reliable Sequestration: A Research Agenda*; National Academies Press, 2019.
- Nikulshina, V.; Gebald, C.; Steinfeld, A. CO₂ capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO₃-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *146* (2), 244–248. DOI: 10.1016/j.cej.2008.06.005.
- Norsk e-Fuel. Supplying your renewable fuel. Unlimited. <https://www.norsk-e-fuel.com/en/> (accessed December 14, 2020).
- Ntiamoah, A.; Ling, J.; Xiao, P.; Webley, P. A.; Zhai, Y. CO₂ Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO₂-Rich Gas for Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (3), 703–713. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01384.
- Öko-Institut, ISI, Fraunhofer. *Klimaschutzszenario 2050. 2. Endbericht*. Berlin, 2015.
- Ott, J.; Gronemann, V.; Pontzen, F.; Fiedler, E.; Grossmann, G.; Kersebohm, D. B.; Weiss, G.; Witte, C. Methanol. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Methanol*; Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., Weiss, G., Witte, C., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000a. DOI: 10.1002/14356007.a16_465.pub3.
- Ouali, H. A. L.; Raillani, B.; Hassani, S. E.; Moussaoui, M. A.; Mezrhab, A.; Amraqui, S. Techno-Economic Evaluation of Very Large-Scale Photovoltaic Power Plant, Case Study: Eastern Morocco. In *2020 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC)*, 2020; pp 1–5. DOI: 10.1109/RE-DEC49234.2020.9163890.
- Patterson, T.; Esteves, S.; Dinsdale, R.; Guwy, A. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. *Energy Policy* **2011**, *39* (3), 1806–1816. DOI: 10.1016/j.enpol.2011.01.017.

- Ram, M., Galimova, T., Bogdanov, D., Fasihi, M., Gulagi, A., Breyer, C., Micheli, M., Crone, K. *Powerfuels in a Renewable Energy World. Global volumes, costs, and trading 2030 to 2050.*: Lappeenranta, Berlin, 2020.
- Raynal, L.; Bouillon, P.-A.; Gomez, A.; Broutin, P. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171* (3), 742–752. DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.008.
- Rodríguez, N.; Murillo, R.; Abanades, J. C. CO₂ capture from cement plants using oxyfired precalcination and/or calcium looping. *Environmental science & technology* **2012**, *46* (4), 2460–2466. DOI: 10.1021/es2030593.
- Roestenberg, Timo. *Design Study Report. ANTECY solar fuels development.* Hoelaken, the Neatherlands, 2015.
- Rogelj, J.; Shindell, D.; Jiang, K.; Fifita, S.; Forster, P.; Ginzburg, V.; Handa, C.; Kheshgi, H.; Kobayashi, S.; Kriegler, E.; Mundaca, L.; Séférian, R.; Vilariño, M. V. Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development. *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Online] **2018**.
- Roland Geres, Andreas Kohn, Sebastian Lenz, Florian Ausfelder, Alexis Michael Bazzanella, Alexander Möller. *Roadmap Chemie 2050. Auf dem Weg zu einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie in Deutschland*, 2019.
- Seipp, C. A.; Williams, N. J.; Kidder, M. K.; Custelcean, R. CO₂ Capture from Ambient Air by Crystallization with a Guanidine Sorbent. *Angew. Chem.* **2017**, *129* (4), 1062–1065. DOI: 10.1002/ange.201610916.
- Selen Ezgi ÇELİK, Yıldız İPEKÇİ, Özlem ÇELİKASLAN, Fatih GÜRELİ, Hanifi SARAÇ. *Feasibility Study of CO₂ Separation From Biogas In Post-Combustion Processes*: London, 2016. DOI: 10.15242/IICBE.C0316022.
- Siemens Energy, Porsche. Siemens Energy and Porsche, with partners, advance climate-neutral e-fuel development. <https://press.siemens-energy.com/global/en/pressrelease/siemens-energy-and-porsche-partners-advance-climate-neutral-e-fuel-development> (accessed December 14, 2020).
- Sinha, A.; Darunte, L. A.; Jones, C. W.; Realf, M. J.; Kawajiri, Y. Systems Design and Economic Analysis of Direct Air Capture of CO₂ through Temperature Vacuum Swing Adsorption Using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg₂(dobpdc) MOF Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* [Online] **2017**, No. 56, 750–764.
- Socolow, Robert, Desmond, Michael, Aines, Roger, Blackstock, Jason, Bolland, Olav, Kaarberg, Tina, Lewis, Nathan, Mazotti, Marco, Pfeffer, Allen, Sawyer, Karma, Sirola, Jeffrey, Smit, Berend, Wilcox, Jennifer. *Direct Air Capture of CO₂ with Chemicals. A Technology Assessment for the APS Panel on Public Affairs*: College Park, MD, 2011.
- Soltoff, Ben. Inside ExxonMobil's hookup with carbon removal venture Global Thermostat. <https://www.greenbiz.com/article/inside-exxonmobils-hookup-carbon-removal-venture-global-thermostat> (accessed December 18, 2020).
- Stolaroff, J. K.; Keith, D. W.; Lowry, G. V. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray. *Environmental science & technology* **2008**, *42* (8), 2728–2735. DOI: 10.1021/es702607w.
- Sujan, A. R.; Pang, S. H.; Zhu, G.; Jones, C. W.; Lively, R. P. Direct CO₂ Capture from Air using Poly(ethylenimine)-Loaded Polymer/Silica Fiber Sorbents. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7* (5), 5264–5273. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06203.
- Sun, Q.; Li, H.; Yan, J.; Liu, L.; Yu, Z.; Yu, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology—a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [Online] **2015**, No. 51, 521–532.

- Thomas Fröhlich, Sebastian Blömer, Daniel Münter, Lars-Arvid Brischke. *CO₂-Quellen für die PtX-Herstellung in Deutschland -Technologien, Umweltwirkung, Verfügbarkeit*. Heidelberg, 2019.
- Tom Smolinka, Nikolai Wiebe, Philip Sterchele, Fraunhofer, Andreas Palzer, Franz Lehner, Malte Jansen, Steffen Kiemel, Robert Mieke, Sylvia Wahren, Fabian Zimmermann. *Industrialisierung der Wasser-elektrolyse in -Deutschland: -Chancen und -Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und -Wärme. Studie IndWEDe*. Berlin, 2018.
- Touili, S.; Alami Merrouni, A.; Azouzoute, A.; El Hassouani, Y.; Amrani, A.-i. A technical and economical assessment of hydrogen production potential from solar energy in Morocco. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43* (51), 22777–22796. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.136.
- Tsupari, E.; Kärki, J.; Arasto, A.; Pisilä, E. Post-combustion capture of CO₂ at an integrated steel mill – Part II: Economic feasibility. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2013**, *16*, 278–286. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.08.017.
- UBA. *Treibhausgasneutrales Deutschland im Jahr 2050*, 2013.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Coal Liquefaction*; Kaneko, T., Derbyshire, F., Makino, E., Gray, D., Tamura, M., Li, K., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Methanol*; Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., Weiss, G., Witte, C., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000b.
- Vatopoulos, K.; Tzimas, E. Assessment of CO₂ capture technologies in cement manufacturing process. *Journal of Cleaner Production* **2012**, *32*, 251–261. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.03.013.
- Viebahn, Peter, Horst, Juri, Scholz, Alexander, Zelt, Ole. *Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende*, 2018.
- Vogel, Benedikt. *CO₂–the raw material that comes from air*, 2017.
- Voskian, S.; Hatton, T. A. Faradaic electro-swing reactive adsorption for CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (12), 3530–3547. DOI: 10.1039/C9EE02412C.
- Wilcox, J. *Carbon Capture*; Springer Science+Business Media: New York, Dordrecht, Heidelberg, London, 2012.
- Wördehoff, René, Spellmann, Hermann, Evers, Jan, Aydin T., Cihan, Nagel, Jürgen. *Kohlenstoffstudie Forst und Holz Schleswig-Holstein. Kohlenstoffstudie Forst und Holz Schleswig-Holstein*, 2012.
- Wurzbacher, J. A.; Gebald, C.; Piatkowski, N.; Steinfeld, A. Concurrent separation of CO₂ and H₂O from air by a temperature-vacuum swing adsorption/desorption cycle. *Environmental science & technology* [Online] **2012**, No. 46, 9191–9198.
- Wurzbacher, J. A.; Gebald, C.; Steinfeld, A. Separation of CO₂ from air by temperature-vacuum swing adsorption using diamine-functionalized silica gel. *Energy Environ. Sci.* [Online] **2011**, No. 4, 3584.
- Yousef, A. M.I.; Eldrainy, Y. A.; El-Maghlany, W. M.; Attia, A. Upgrading biogas by a low-temperature CO₂ removal technique. *Alexandria Engineering Journal* [Online] **2016**, No. 55, 1143–1150.
- Zeman, F. Energy and material balance of CO₂ capture from ambient air. *Environmental science & technology* **2007**, *41* (21), 7558–7563. DOI: 10.1021/es070874m.
- Zhao, L.; Riensche, E.; Blum, L.; Stolten, D. Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses. *Journal of Membrane Science* **2010**, *359* (1-2), 160–172. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.02.003.

Zhao, M.; Minett, A. I.; Harris, A. T. A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO₂. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (1), 25–40. DOI: 10.1039/C2EE22890D.