

Bio-CO₂ Bindung in synthetischem Graphit

Stefan PETERS, Carbotopia® Syndicate

Abstrakt

Die Natur speichert Sonnenenergie in Compounds von Kohlenstoff mit Wasser als Biomasse. Am Ende des Lebenszyklus solcher Kohlehydratverbindungen an der Basis der Nahrungskette lässt die Natur sie wieder zerfallen. Materie geht in Gase aus den gleichen drei am Aufbau beteiligten Atomen, Kohlenstoff – Wasserstoff – Sauerstoff, über. Nach der Transformation verbleibene Restenergie wird zu Methan [CH_4] (Energie kann thermodynamisch nie verloren gehen). Umwandlungsverluste manifestieren sich als Kohlendioxid [CO_2] sowie zur Wahrung der Energie-Massen Konstante gebildetes Wasser [H_2O], das unter der Umwandlungswärme meist verdampft. Diese drei Edukte sehen wir bei jeder Mülldeponie.

Zwischenzeitig gibt es Gott sei Dank Technologien, mit denen der Mensch Zerfall Prozesse kontrolliert beschleunigen kann. Bis dato beschränkt sich die Nutzung chemischer Energie aus Biomasse jedoch nur auf sogenannte *CO₂-neutrale* Verbrennung. Kontemporär besteht wenig Bewusstsein für *Kohlenstoff als Ressource*. Carbotopia® setzte sich daher seit zehn Jahren für eine *Kohlenstoff Effizienz* Bewusstseinsbildung ein. Letztlich wird jede Tonne CO_2 unabhängig von ihrer biogenen oder fossilen Herkunft mittels 2½ Fass Rohöl nachbeschafft. Klimatisch betrachtet spielt der Herkunftsunterschied auch keine Rolle. Vielmehr geht es immer um den Gesamtausstoß, der die Nachbeschaffung auslöst oder mindern kann.

Kohlenstoff Effizienz

Kohlenstoff Effizienz – im analogen Sinn jeder Ressourcen Effizienz heißt, maximale Nutzwert Erzielung (oder Energie) einer Kohlenstoff Konsumation vor seiner Löschung in CO_2 . Wenig Menschen ist bewusst, dass *Biomasse* ein zirka doppelt so hohes *Wasserstoff : Kohlenstoff* Verhältnis aufweist, als Rohöl! In Biomasse noch zusätzlich gebundener Wassergehalt sollte in der Natur Selbstentzündungen zu Wald- oder Flurbränden hintanhaltend. In Raffinerien wird Erdöl auf höhere Wasserstoffpotenzen je Trägerkohlenstoff plattformiert. Dazu muss der zusätzliche Wasserstoff durch Spaltung frisch zuzuführenden Wassers über Kohlenstoff unter Freisetzung von CO_2 produziert werden. Es wäre allerdings dreimal so *Kohlenstoff Effizient* und fünfmal so *Wasser Effizient* statt Erdöl Biomasse zu raffinieren. Stattdessen betreiben wir mit Biomasse eine Co-Verbrennung biogenen *Kohlenstoffs* mit seinem Löschmittel *Wasser*. Es wird zwar landläufig *CO₂-neutral* gepriesen, ist aber nicht effizient.

Bei Mülldeponien half man sich gegen die klimatisch sehr aggressiven Methan Emissionen durch sogenannte „Stabilisierung“ mittels Abfackelung. Als Anreiz wurden CO_2 Gutschriften mit einem willkürlich auf 100 Jahre umgelegten Multiplikator gewährt. In Wirklichkeit steigt Methan sehr rasch bis zur Stratosphäre auf, wo es mit Sauerstoff Radikalen aus der Ozon Schicht unter Freisetzung seiner $48MJ_{LHV}/kg$ Wärme in heißes CO_2 und *Wasserdampf* oxidiert und auf den Treibhausgaspolster sinkt. Das Methan noch auf der Erde zu verbrennen ist da natürlich das geringere Übel. Seit etwa 20 Jahren gibt es andere Möglichkeiten Methan zu stabilisieren. Nämlich mittels trockener Spaltung in physischen *Kohlenstoff* und *Wasserstoff*. Dafür muss man lediglich 10% der zu spaltenden Methanmenge als Transformationsenergie einsetzen. Im Fall von thermischen Feststoff Vergasungen kommt man in der Regel sogar mit der Abgashitze aus.

Eine Verstromung des abgespaltenen Wasserstoffanteils in einer Brennstoffzelle erzielt dann $\sim 3,4kWh_{el} + 1,3kWh_{th}$ je m^3 verarbeiteten Methans und $16MJ$ *Kohlenstoff* bleiben erhalten. Bei Verbrennung im Gasmotor wären es $\sim 3,4kWh_{el} + 4,3kWh_{th}$. Je nach Spaltverfahren des Methans kann dem Kohlenstoff eine gezielte Struktur gegeben werden.

Wasserstoff

Wasserstoff ist in der Natur energetisch gelöscht als *Wasser* allgegenwärtig und kommt energetisch geladen nur in Compounds als Kohlenwasserstoff oder Hydrate vor. Bekannteste Formen der beiden sind beispielsweise Methan [CH_4] bzw. Ammoniak [NH_3]. Wasserstoff ist in der Natur nicht frei vorhanden. Unterhalb entzündlicher Konzentrationen tendiert er stets, wenn auch langsam, mit CO_2 Gleichgewichts-Methan zu bilden. Eine exotherme Reaktion mit Wasserdampf Emission. Diese Reaktion ist auch der Grund, weshalb sogenannte Methan Dampfreformierung [SMR] nie >70% Wasserstoffausbeute erzielt. Das CO_2 - *Wasserstoff* Gemisch am Gas Austritt reagiert bis es auf $\leq 280^\circ C$ abkühlt wieder in Methan zurück.

In Mode gekommenes Power-to-X bedient sich im Grunde genommen der gleichen Reaktion. Nur, dass man dafür doppelt so viel angedachten Elektrolyse Wasserstoff benötigt, als es bei Einsatz physischen Kohlenstoffs in eine Wasser Gas Reaktion $\{C + H_2O \Rightarrow CO + H_2\}$ der Fall wäre. Hat man aus der vorbeschriebenen Methan Stabilisierung mittels trockener Spaltung in Wasserstoff und kristallinen Kohlenstoff für hohe Elektronenmobilität ausgelegt, kann man damit die Wasser Gas Reaktion in einem Mikrowellen Kalt-wand Reaktor machen. Damit lassen sich unerwünschte Rückreaktionen nach nachgeschalteter Wasser Gas Shift Reaktion $\{CO + H_2 + H_2O \Rightarrow 2H_2 + CO_2\}$ unterbinden. Die Mikrowelle braucht $\sim 2kWh_{el}/kg$ Kohlenstoff. Wenn man so zusätzlich gewonnenen Wasserstoff auch in der Brennstoffzelle verstromt und den Strom für die Mikrowelle rückkoppelt, kommt man netto auf zusätzlich $2,4kWh_{el}$ ($\Sigma 3,4kWh_{el} + 2,4kWh_{el} \Rightarrow 5,8kWh_{el}$).

Kohlenstoff aus trockener Biogas Spaltung

Kristalliner Kohlenstoff oxidiert nicht leicht und brennt nur bei hohen Temperaturen. Er ist daher sehr gut lagerfähig und leicht zu transportieren. Die Energiewende scheitert bislang an mangelnder Speicherbarkeit von Strom, den man bislang aus lagerfähigen fossilen Energie Trägern auf Abruf produzieren konnte. Wie bei den Einspeisetarifen bemerkbar, haben die Netze mit zusätzlichen vielen kleinen Strommengen aus Biogas keine wirkliche Freude. Auch das Beispiel des Wien Energie Biomasse Kraftwerks zeigte, dass Logistik und Platzbedarf im Vergleich zu den Erdgasgeneratoren wenig attraktiv waren.

Eine Biogasanlage mit $\sim 60\%$ CH_4 : $\sim 40\%$ CO_2 Output mit einer trockenen Methan Spaltung ergänzt, könnte gewonnenen Wasserstoff direkt in die Methanisierung ihres CO_2 -Anteils geben. Ab dem dritten gespaltenen Methan Molekül stünden immer je 2 Wasserstoff Moleküle aus dem Bio-Methan plus 2 weitere aus der Spaltung des vorhergehend in synthetisches Methan aufgewerteten CO_2 zur Verfügung. Der Überschuss an Methan Molekülen aus der 60/40 Verteilung könnte autotherm für die Spaltungsenergie verbrannt werden, was unter das CO_2 um 10% aus dem Abgas erhöht. Am Schluss wären 100% des Bio-Kohlenstoffs in kristalliner Form rückgewinnbar. Also 1kg technisch hochwertiger Kohlenstoff je $1m^3$ Biomethan.

Österreichs Bioenergie Potential 2030

Die Bioenergie Basisdaten Fibel beziffert das Österreichische Bioenergie Potential 2030 mit 340PJ. Davon sind rund 70% aus holziger Biomasse, 10% Ölsaaten, 10% Bio- & Klärgase und 10% zu stabilisierende Laugen. Macht ca. 7.6Mt/a Bio Kohlenstoff wovon 80% (6,0Mt/a) physisch rückgewinnbar wären. Heute wird aus $\sim 68PJ$ 6,4% des Stroms, das sind $4,8TWh_{el}$ erzeugt. 170PJ werden thermisch verwertet. Eine Verstromung aus 68PJ rückgewinnbaren 1,2Mt Kohlenstoff per vorangehend vorgestellter Wasser Gas Shift Brennstoffzelle auf Abruf könnte $7TWh_{el}$ liefern. Mit dem Steigerungspotential weiterer 100PJ bis zu 23% des Stroms.

Weltweiter Synthetischer Graphit Markt

Spezial Graphite können zwar Preise zwischen €5-30/kg erzielen, haben aber derzeit nur einen Weltmarkt einiger 100kt/a. Das Material ist auch als Acetylen Ruß Ersatz nutzbar, wofür ein Marktvolumen von 0,75-1Mt/a zu ~€2,5/kg besteht. Die bei der trockenen Methan Spaltung erzielbaren spezifischen Oberflächen von ~350m²/g machen den Kohlenstoff als zu ca. €1-1,50/kg handelbare Filter Aktivkohle für ein Marktvolumen von ~1,5Mt einsetzbar. Obwohl hier für Pioniere gute Preis/Leistungs- Verhältnisse locken, zeigen diese Zahlen klar, dass rückgewonnener Kohlenstoff auch weiterhin energetisch umgesetzt werden müsste.

Mit 1kg Kohlenstoff und 20kWh_{el} Elektrolyse lassen sich 2m³ Synthese Methan herstellen. Auf Basis von CO₂ braucht man für die gleiche Menge Synthese Methan 37kWh_{el} Elektrolyse. Bei 100.000 Stunden Elektrolyse Standzeit (dzt. <40.000h) und €0,5Mio. Investition je MW (dzt. €1,0Mio.) dürfte der Strom ≤€40/MWh_{el} kosten, um mit CO₂ gegen den Kohlenstoff konkurrieren zu können. Mit den 6Mt/a und 120TWh_{el}/a (+150% Ist-Strom Produktion), davon 90% Elektrolyse, könnte Österreich 12Mrd m³ Synthese Methan (Δ 130% Ist Erdgas Verbrauch) herstellen. Für eine äquivalente Synthese Methan Menge auf Basis von CO₂ bräuchte man 200TWh_{el}/a für 100% Elektrolyse (+267% Ist-Strom Produktion).

Zu €0,8/kg je kg Kohlenstoff (bzw. Kubikmeter Biomethan) lägen die 5,8kWh_{el}/kg aus Wasser Gas Shift Brennstoffzellen Verstromung auf Abruf bei €140/MWh_{el} Backup Strom. Eine Nutzung des Kohlenstoffs zur Bio-Kraftstoff Synthese (2. Generation) liegt bei 1ltr/kg plus 2,5kWh_{el}. Die Betriebskosten für die Kohlenstoff Rückgewinnung liegen bei ~€0,36/kg (inkl. 7 Jahre Abschreibung & Finanzierung ohne Feedstock Kosten). Eine weitere, zu diesen Kosten konkurrenzfähige Einsatzmöglichkeit wäre eine Kompost Aufbesserung (geht gerade in Tests). Mengenmäßig kann dafür von 1%_wt Dispergierung in die Bewässerung der ersten 2 Wochen Kompost Mieten ausgegangen werden. Die hohe spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs kann ca. 500% des Eigengewichtes an Wasser samt Nährstoffen speichern.

Marktreife

Das Verfahren der Trockenen Methan Spaltung wurde vor 15 Jahren für den industriellen Einsatz in Spezialwerkstoffen entwickelt und bis vor 10 Jahren betrieben. Im Jahr 2021 führte TÜV-Nord [encos] im Auftrag eines mittlerweile Sanktionen belegten Interessenten eine Technische Due Diligence des Verfahrens und geplanter Skalierungsschritte durch. Konkrete Implementierungen erfordern zur Skalierung auf gewünschte Dimensionierungen noch Entwicklungskooperationen zur Anlagenproduktion.

Die Mikrowellen Reformierung wurde bereits in einem Prototypen erfolgreich demonstriert. Sie zu industrialisieren erfordert noch einige Adaptierungen. Grundsätzlich wurde das Prinzip von Team Mitgliedern bei *Carbotopia*[®] jedoch bereits vor mehr als 20 Jahren genutzt (einschlägige Patente sind daher bereits abgelaufen). Für die Biomethan – CO₂-Trennung wären Stand der Technik Verfahren anzuwenden. Kooperationspartner mit einschlägigen Erfahrungen wären daher vorteilhaft.

Ein ministeriales Handbuch über Werkzeuge zur Kreislaufwirtschaft führt den Endbericht der vor 15 Jahren im Programm „Fabrik der Zukunft“ entwickelten gegenständlichen trockenen Methan Spaltung an. Das offizielle Österreich verfolgt bis dato leider andere Konzepte die statt durch Kohlenstoff Effizienz mit aus dem Ökosystem zusätzlich entnommenem Wasser „dekarbonisieren“ wollen. Das Risiko erhöhter Bodenkohlenstoff Respiration wird dabei weiter unterschätzt und wäre aber bestimmt nicht die Dekarbonisierung, die wir bräuchten.