

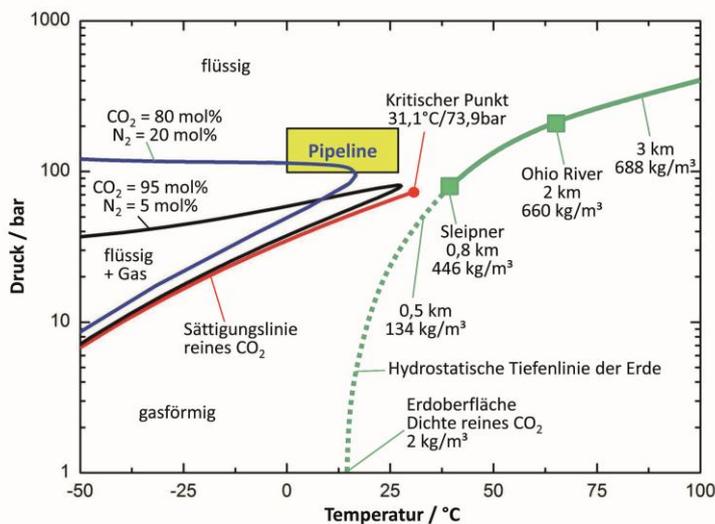
## Weiteres zur CCS-Technologie

ERNST RIENSCHKE | SEBASTIAN SCHIEBAHN | LI ZHAO | DETLEF STOLTEN

Dieses Dokument ist eine Ergänzung zum Artikel „Aus der Erde in die Erde“ in **Physik in unserer Zeit**, 43. Jahrgang 2012, Nr. 4, S. 190.

### Phasendiagramm für reines CO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischungen

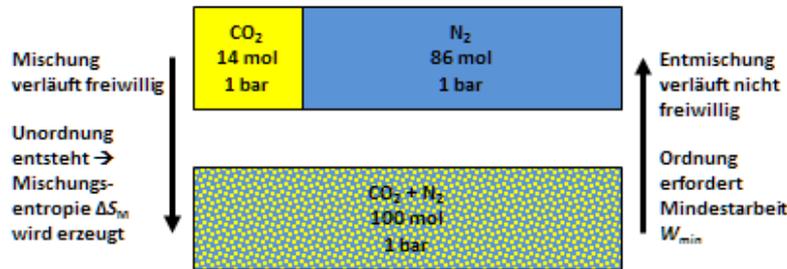
Abbildung 1 zeigt links ein Phasendiagramm für reines CO<sub>2</sub> sowie für CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischungen [1]. Für reines CO<sub>2</sub> ist der Bereich, in dem gasförmiges und flüssiges CO<sub>2</sub> nebeneinander existieren können, auf die Sättigungslinie (rot) beschränkt. Sie endet am kritischen Punkt. Bei einer Verunreinigung von 5 mol-% N<sub>2</sub> verbreitert sich diese Sättigungslinie zu einer Kurve (schwarz), die ein Zweiphasengebiet einhüllt. Bei 20 mol-% N<sub>2</sub> reicht dieses nur noch bis 15 °C (blaue Kurve). Bei 0 °C umfasst es einen Druckbereich zwischen 50 und 110 bar, reicht also noch deutlich über den kritischen Druck von 73,9 bar hinaus. Für reibungslosen Pipelinebetrieb jedoch sollte der N<sub>2</sub>-Gehalt im CO<sub>2</sub>-Gas höchstens etwa 5 mol-% betragen.



**Abb. 1** CO<sub>2</sub>-Phasendiagramm für reines CO<sub>2</sub> (rot) und CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Gemische (schwarz, blau). Die grüne Kurve zeigt die Dichte von reinem CO<sub>2</sub> in der Erde entlang der hydrostatischen Tiefenlinie.

Reines CO<sub>2</sub> hat bei Umgebungsdruck und -temperatur eine Dichte von 2 kg/m<sup>3</sup>. Verbringt man es in die Tiefe, so wird es die dort herrschenden Temperaturen und Drücke annehmen. Diese definieren die hydrostatische Tiefenlinie der Erde (Abbildung 1 rechts, grüne Linie). In der Erde nimmt pro km Tiefe der Druck um 100 bar und die Temperatur um 25 °C zu.

## Thermodynamik der Mischung und Entmischung von Gasen



**Abb. 2 Mischen und Entmischen von Gas.**

In der Thermodynamik werden die Mischung und die Entmischung von Gasen als reversible Kreisprozesse betrachtet. Bei der isothermen Mischung idealer Gase sind innere Energie und Enthalpie konstant, die sogenannte Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  ist also Null. Die Entropie dagegen nimmt zu, die Mischungsentropie  $\Delta S_M$  ist demnach positiv. Die Thermodynamik liefert dazu einfache Formeln, aus denen sich schließlich die minimale Entmischungsarbeit ergibt [2]:

$$\text{Freie Mischungsenthalpie: } \Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

Unter Bezug auf die molare Menge der Mischung gilt:

$$\text{Mischungsentropie: } \Delta S_M = -R(x_{\text{CO}_2} \ln x_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2})$$

$$\text{Mindest-Entmischungsarbeit: } W_{\min} = T\Delta S_M$$

wobei  $R$  ( $= 8,3143 \text{ J/mol K}$ ) die allgemeine Gaskonstante ist und  $x_i$  ( $i = \text{CO}_2, \text{N}_2, \dots$ ) die Molenbrüche in der Mischung bezeichnen.

Nun schauen wir uns an, welche Mindestarbeiten  $W_{\min}$  für eine isobare Gasentmischung in die reinen Komponenten bei 1 bar und  $40^\circ\text{C}$  sowie für nachfolgende isotherme  $\text{CO}_2$ -Kompression auf 200 bar nötig sind – und welche Mindestverluste an Wirkungsgrad  $\Delta\eta$  anfallen:

$\text{CO}_2/\text{N}_2$ : 0,039/99,961 mol-% (Sonderfall  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus der Luft):

$$W_{\min} = 0,0090 \text{ kJ/mol}_{\text{Mischung}} = 145 \text{ kWh/t}_{\text{CO}_2} (\Delta\eta = 5,0 \%)$$

$\text{CO}_2/\text{N}_2$ : 14/86 mol-% (Post-combustion):

$$W_{\min} = 1,05 \text{ kJ/mol}_{\text{Mischung}} = 48 \text{ kWh/t}_{\text{CO}_2} (\Delta\eta = 1,6 \%)$$

$\text{O}_2/\text{N}_2$ : 21/79 mol-% (Oxyfuel):

$$\begin{aligned} W_{\min} &= 1,34 \text{ kJ/mol}_{\text{Mischung}} = 55 \text{ kWh/t}_{\text{O}_2} \\ &= 40 \text{ kWh/t}_{\text{CO}_2} (\Delta\eta = 1,4 \%) \end{aligned}$$

$\text{CO}_2/\text{H}_2$ : 40/60 mol-% (Pre-combustion):

$$W_{\min} = 1,75 \text{ kJ/mol}_{\text{Mischung}} = 28 \text{ kWh/t}_{\text{CO}_2} (\Delta\eta = 1,0 \%),$$

wobei 1 % Verlust aus einer Trennarbeit von 29,1 kWh/t<sub>CO<sub>2</sub>-sep</sub> resultiert. Für den Oxyfuel-Prozess mit O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung wurde der O<sub>2</sub>-Bedarf nur auf die Oxidation des Kohlenstoffs in der Kohle bezogen, nicht auf weitere brennbare Bestandteile.

In der CO<sub>2</sub>-Verdichtung ist die isotherme Kompression am günstigsten. Bei den hohen Drücken ist das Realgasverhalten des CO<sub>2</sub> zu berücksichtigen [3]:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2\text{-Kompression 1-200 bar: } W_{\min} &= 69 \text{ kWh/t}_{\text{CO}_2} (\Delta\eta = 2,4 \%) \\ (\text{bei Idealgasverhalten: } W_{\min} &= 87 \text{ kWh/t}_{\text{CO}_2} (\Delta\eta = 3,0 \%)) \end{aligned}$$

Damit ergeben sich für die Gesamtprozesse folgende Mindest-Wirkungsgradverluste:

CO <sub>2</sub> aus der Luft:	$\Delta\eta = 7,4 \%$
Post-combustion:	$\Delta\eta = 4,0 \%$
Oxyfuel:	$\Delta\eta = 3,8 \%$
Pre-combustion:	$\Delta\eta = 3,4 \%$

### Gedankenexperiment zum Kohlenstoffkreislauf

Der Kohlenstoffkreislauf der Erde wird zum Schlüsselement. Machen wir wieder ein Gedankenexperiment. Wir lassen die heutigen CO<sub>2</sub>-Emissionen 33 Jahre lang unverändert, verfolgen die Wege des Kohlenstoffs und beobachten seine Anhäufung in der Atmosphäre. Das Quellen-Senken-Verhalten von heute [4] soll sich dabei nicht verändern.

Der natürliche C-Quellenstrom beträgt rund 300 Gt/Jahr (Pflanzen, Ozeane) und der anthropogene C-Quellenstrom (Fossile Verbrennung, Landwirtschaft) 8,1 Gt/Jahr. Dadurch wird der gesamte C-Quellenstrom also nur um rund 3 % erhöht. Die Senken (Photosynthese, Ozeane) standen allerdings über Tausende von Jahren nur mit den natürlichen C-Quellen im dynamischen Gleichgewicht. Auf den anthropogenen C-Strom sind die Senken nicht vorbereitet (wir beobachten beispielsweise nur eine leichte Vergrünung der Pflanzen, sie sind schnell von CO<sub>2</sub> „gesättigt“). So können wir einen rapiden Anstieg der C-Masse in der Atmosphäre von 3,5 Gt/Jahr beobachten. Im Laufe von 33 Jahren würde die Kohlenstoffmenge weiterhin zunehmen von heute 750 Gt auf 865 Gt, die CO<sub>2</sub>-Konzentration entsprechend von ursprünglich 270 ppm und heute 390 ppm auf 450 ppm. Weltweit sind sich Experten einig, dass es jenseits dieser Konzentration nicht mehr möglich sein könnte, die schlimmsten Folgen des Klimawandels abzuwenden.

Wenn wir nun im Gedankenexperiment – angesichts der drohenden Katastrophe – sämtliche anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen stoppen, so würde diese hohe CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre erst in weiteren 100 Jahren abklingen (die häufig zitierte lange „Lebensdauer“ des CO<sub>2</sub>). Ursache ist die Unfähigkeit der Senken, schnell das angehäuften CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre aufzunehmen. Den großen natürlichen CO<sub>2</sub>-Strom haben sie stets problemlos absorbiert, wobei jedes CO<sub>2</sub>-Molekül, auch ein anthropogenes, als „wahre“ mittlere Lebensdauer in der Atmosphäre nur rund drei Jahre vorzuweisen hat. Das folgt aus dem Verhältnis von



Kohlenstoffinventar in der Atmosphäre (750 Gt heute) und dem jährlichen Zu- und Abfluss (je rund 300 Gt/Jahr). So sehen wir mit unserem Gedankenexperiment auch das Paradoxon der 2 „CO<sub>2</sub>-Lebensdauern“.

Der abrupte Stop der CO<sub>2</sub>-Emissionen im Gedankenexperiment erscheint in der Realität illusorisch. Unrealistisch dürfte es auch sein, stattdessen das extrem verdünnte CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre einsammeln zu wollen. Unsere Betrachtung der CCS-Technologie hat ja im Kern gezeigt, dass der Energieaufwand viel größer wäre, als wenn wir es kontinuierlich am Ort der CO<sub>2</sub>-Punktquellen für CCS abtrennen.

Angesichts der bedrohlichen Klima-Irreversibilität sollten deshalb schon heute alle denkbaren Anstrengungen unternommen werden, um eine solche schier ausweglose Situation auf der Erde zu vermeiden. Der einflussreiche britische Ökonom Nicholas Stern thematisiert in diesem Zusammenhang auch die moralische Verantwortung, die die Weltbevölkerung gegenüber ihren Nachfahren hat [5].

### Literatur

- [1] E. Goos et al., Energy Procedia **2011**, 4, 3778.
- [2] P. W. Atkins, J. de Paula, Physikalische Chemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006.
- [3] P. H. M. Feron, Int. J. of Greenh. Gas Control **2010**, 4, 152.
- [4] Geologische CO<sub>2</sub>-Speicherung – was ist das eigentlich? CO2GeoNet 2009, [www.co2geonet.eu](http://www.co2geonet.eu), [www.bgr.bund.de](http://www.bgr.bund.de).
- [5] N. Stern, Der Global Deal, Beck Verlag, München 2009.