

## **Es könnte möglich sein, durch Elektrolyse Methanol aus Kohlendioxid und Wasser herzustellen.**

### **Problemlage:**

Elektrischer Strom ist durch kohlendioxidfreie Methoden herstellbar (Windenergie, Wasserkraft, Solarthermie, Fotovoltaik), jedoch lässt sich die Stromenergie nicht speichern.

Kohlendioxid in sehr verteilter Form (in der Atmosphäre, im Wasser) ist für nachfolgende Generationen als Energiequelle nur schwerlich nutzbar.

Von Interesse wäre es, aus Strom konzentriertem Kohlendioxid und Wasser Methanol herzustellen. Siehe Vorschlag von Olah, Goepfert und Prakash.<sup>1)</sup>

Methanol kann in Brennstoffzellenfahrzeugen verwendet werden. Dabei entsteht bei sehr geringer Spannung (0,1-0,2 V) - zum Vergleich die Wasserelektrolyse: 1,7 V - Wasserstoff und Kohlendioxid. Wasserstoff lässt sich mit Sauerstoff unter Erzeugung von elektrischen Strom zu Wasser umwandeln.

### **Kurzbeschreibung der Berechnungen:**

Die nachfolgenden Berechnungen basieren auf der Annahme, daß eine großsynthetische Herstellung von Methanol mit elektrolytischen Verfahren möglich ist.

#### *Mögliche Methanolsynthesen*

a) Direktelektrolyse von Kohlendioxid und Wasser<sup>2)</sup>

b) Indirekt über die Herstellung von Kohlenmonoxid<sup>1b)</sup>

Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid wird in methanolischer KOH- Lösung zu Ameisensäuremethylester umgewandelt.

1 Mol Ameisensäuremethylester wird mit 2 Mol Wasserstoff zu 2 Mol Methanol umgewandelt

Die herzustellende Menge Methanol (100 Mio. Tonnen) entspricht dem Gewicht der derzeitigen nach Deutschland importierten Menge an Rohöl.

Der Heizwert von Methanol ist halb so groß wie beim Benzin; bei Einführung von modernen Brennstoffzellenfahrzeugen auf Methanolbasis könnte der Kraftstoffbedarf jedoch um mindestens 50% gesenkt werden, da beim Betrieb von Brennstoffzellen keine Wärme, sondern nur Strom entsteht.

Die Herstellung von Wasserstoff ist ein großtechnisch praktiziertes Verfahren, bei dem der Strombedarf bekannt ist.

Die Herstellung von Kohlenmonoxid aus Kohlendioxid ist bislang nur im Labormassstab praktiziert worden. Stromdichten und Reaktionsbedingungen wurden nicht optimiert.

Es wurde angenommen, dass dieser Reduktionsschritt (Umwandlung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid) deutlich ungünstiger als die Wasserstoffreduktion verläuft, als Beispiel für eine Elektrolyse mit hohem Energieverlust wurde die Chloralkalielektrolyse gewählt, die eine sehr hohe Überspannung aufweist. Die Chloralkalielektrolyse (aus Kochsalzlösungen) wird jedoch gegenwärtig in Deutschland im Millionen Tonnen Massstab betrieben und ist großtechnisch beherrschbar.

Die weiteren Schritte der Umsetzung zu Methanol (ausgehend von Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sind Stand der Großtechnik und erfordern keinen großen Energieeinsatz. Der Energieeinsatz der nachfolgende Schritte wurde daher vernachlässigt.

Anschließend wurden Überlegungen zu nichtfossile Energiegewinnungsverfahren - bzw. über die maximale Energieausbeute von Holz und Biodiesel - angestellt.

Schließlich wurde auch die Energiemenge zur selektiven Bindung des Kohlendioxids, beispielsweise durch eine Natronlauge in Form von Natriumhydrogencarbonat, berechnet. Es wurde der Stromverbrauch bei der Chloralkalielektrolyse zugrunde gelegt.

### Annahmen:

Die Reduktion von Kohlendioxid zu Methanol benötigt 6 Elektronen, 4 Elektronen für die Wasserstoffreduktion, 2 für die Umwandlung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid. Die Reduktionsbilanz sollte entsprechend Verfahren b) verlaufen.

Annahme: Die Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid benötigt die gleiche Strommenge wie die Umwandlung von zwei Natriumkationen zu zwei Natriumatomen oder an der Anodenseite zu einem Molekül Chlor (Chloralkalielektrolyse).

Die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff ist allgemein bekannt.

### Umrechnungs-faktoren

Bezeichnung	Abkürzung	Faktor
Kilo	K	1.000
Mega	M	1.000.000
Giga	G	$10^9$
Terra	T	$10^{12}$
Peta	P	$10^{15}$

Energieträger	Mengen-einheit	Heizwert, <sup>3)</sup> kJoule	Kohlendioxid(g) <sup>4)</sup> Gramm pro MJ
Steinkohlen	kg	30.092	107,2
Braunkohlen	kg	9.152	240
Erdöl (roh)	kg	42.413	73
Erdgas	m <sup>3</sup>	31.736	54,9
Brennholz	kg	14.654	69
Strom	kWh	3.600	129
Methanol	kg	19.900	68,6
Ethanol	kg	26.800	71,3
Rapsöl-methylester	kg	36.800	76,7

### Berechnungen für Kohlenmonoxid

Die Umwandlung zu Kohlenmonoxid sollte nach Annahme die gleiche Energiemenge wie bei der Chlorherstellung benötigen.

Für die Elektrolyse zur Herstellung von 1 Tonne Chlor werden 3300 kWh benötigt.<sup>5)</sup>

Berechnung der Mole Chlor in einer Tonne Chlor:

1000000 Gramm sind in einer Tonne enthalten.

71 Gramm Chlor entsprechen einem Mol Chlor.

14085 Mol Chlor sind in einer Tonne Chlor enthalten.

Je kWh werden : 4,3 Mol Chlor erzeugt.

Je kWh sollten sich ca.: 5 Mol Kohlenmonoxid erzeugen lassen.

### Berechnungen für Wasserstoff

Für die Elektrolyse zur Herstellung von 1 Kubikmeter Wasserstoff werden 4,8 kWh benötigt.<sup>6)</sup>

Berechnung der Mole Wasserstoff in 1 Kubikmeter Wasserstoff:

1000 Liter/m<sup>3</sup>

22,4 Liter/mol

44,64 Mol je Kubikmeter Wasserstoff

Je kWh werden : 9,3 Mol Wasserstoff erzeugt.

## Berechnungen zur Herstellung von 100 Mio. Tonnen Methanol

1 Tonne Methanol entspricht: 1.000.000 Gramm Methanol  
Molgewicht (g/Mol) Methanol: 32  
31.250 Mol je Tonne Methanol

Je kWh können 9,3 Mol Wasserstoff oder schätzungsweise 5 Mol Kohlenmonoxid hergestellt werden.

Je Tonne Methanol werden daher:

12970,43 kWh oder 13 MWh Strom benötigt.

100 Millionen Tonnen Methanol benötigen eine Strommenge von: 1300 Twh.

## Vergleiche mit der nichtfossilen Stromproduktion / Alternativenergien

Gegenwärtig beträgt die gesamte Stromproduktion in Deutschland etwa 600 TWh.<sup>3)</sup>

### a) Atomkraft

Ein Atomkraftwerk mit einer Leistung von 1000 MW (1 GW) liefert im kontinuierlichen

Betrieb im Jahr eine Arbeit von:

$$360 \cdot 24(\text{h}) \cdot 1 \text{GW} = 8,64 \text{ TWh}$$

Die tatsächlich geleistete Arbeit aller Atomkraftwerke Deutschlands im Jahr 2004 entsprach:

$$167 \text{ TWh} \quad ^3)$$

Um eine Energiemenge von 1300 Twh zu produzieren, würden 150

Atomkraftwerke mit einer Kapazität von jeweils 1 GW Leistung benötigt werden.

### b) Windenergie

Die Gesamtarbeit der Windkraft beläuft sich im Jahr 2005 auf ca. 26 TWh.

Bis zum Jahr 2030 soll die Windenergiearbeit auf 92 TWh pro Jahr gesteigert werden.<sup>7)</sup>

### c) Solarenergie

Region	Mittlere Sonneneinstrahlung (kWh pro m <sup>2</sup> und Jahr) pro Jahr und Quadratmeter	Durch Solarthermie nutzbare Energie (Parabolrinnenkraftwerk) ( $\eta=0,32$ ) in kWh/(m <sup>2</sup> *a) ( <sup>8)</sup>	Fotovoltaik ( $\eta=0,24 \cdot 0,7$ ) in kWh/(m <sup>2</sup> *a) ( <sup>8)</sup>
Hamburg		800	134
München		1000	168
Südspanien		1700	544
Nordafrika		1950	624
Sahara		2200	704

Würde eine Fläche in Nordafrika von 2000 km<sup>2</sup> (ca. die Größe des Saarlandes) vollständig mit solarthermischen oder Fotovoltaikanlagen abgedeckt werden, so könnten:

$$2 \cdot 10^9 \text{m}^2 \cdot 624 (328) \text{ kWh}$$

$$= 1248 \text{ TWh solarthermische Stromenergie}$$

oder

$$656 \text{ TWh fotovoltaische Stromenergie}$$

gewonnen werden.

Gegenwärtig wird in Deutschland etwa 1 TWh Strom fotovoltaisch gewonnen.

#### d) Kalte Fusion

Könnte längerfristig zur wichtigsten Energiequelle für die Menschheit werden. Falls tatsächlich keine radioaktiven Substanzen entstehen und das Verfahren ohne großen technischen Aufwand bei hoher Wärmeentwicklung betrieben werden könnte, wäre es ideal zur Wärme- oder auch Stromgewinnung einsetzbar. Bislang ist die Energieform noch umstritten.

#### e) Holz, Biodiesel

##### *Bäume:*

Beispielsweise Pappeln haben eine hohe jährliche Neuwuchsleistung.<sup>9)</sup>

Neuwuchsleistung pro Hektar und Jahr: 9 Tonnen Trockenmasse.

Heizwert je kg Brennholz: 14600 kJ/kg

Bei 9 Tonnen Trockenmasse: 131 GJ

Gesamte Forstfläche: 7,4 Mio. Hektar<sup>(10)</sup>

Private Forstfläche: 1,4 Mio Hektar<sup>(10)</sup>

Derzeitiger Holzeinschlag in Deutschland (1999): 37 Mio. Tonnen,<sup>(10)</sup>

Heizwert des jährlichen Holzeinschlags: 540 PJ=150 TWh<sup>3)</sup>

Bei Umwandlung des Holzeinschlages in Methanol(Vergasungsverfahren, 47% Energieverlust) könnte eine Methanolmenge mit einem Energieinhalt von maximal: 70 TWh gewonnen werden.<sup>(4)</sup>

##### *Biodiesel*

Heizwert je kg Biodiesel: 42400 kJ/kg<sup>(4)</sup>

Gewinnbare Menge / Hektar: 1300 kg/Hektar<sup>(11)</sup>

Heizwert von Biodiesel pro Hektar: 55,1 GJ/Hektar

Dauergrünflächen in Deutschland: 5 Mio Hektar

Im Jahr 2005 hergestellter Biodiesel: 3,4 Mio. Tonnen (2006).

144,2 TJ=40 GWh

Für die Herstellung von Biodiesel benötigter Energieanteil: 43%<sup>(4)</sup>

Nettoenergiegewinn auf 3,4 Mio. Tonnen Biodiesel: 22,86 GWh

Dauergrünflächen in Deutschland: 5 Mio Hektar<sup>(10)</sup>

Maximaler Biodieselertrag für alle Dauergrünflächen in Deutschland: 116 TWh.

#### **Gegenwärtig in Deutschland benötigte importierte fossile Rohstoffe (Erdöl, Erdgas)**

##### *Erdöl*

1 kg Rohöl leistet bei der Verbrennung eine Energiearbeit von ca. 12 kWh.<sup>(3)</sup>

100 Millionen Tonnen Rohöl<sup>(12)</sup> liefern bei der Verbrennung eine Energiearbeit von 1200 TWh.

Diese Energiemenge entspricht der in Deutschland gegenwärtig benötigten Rohölmenge.

Maximal lassen sich nur ca. 20% der Energiemenge des Rohöls durch sehr intensive Biodiesel und Holzproduktion ersetzen!

##### *Erdgas*

1 m<sup>3</sup> Erdgas leistet bei der Verbrennung eine Energiearbeit von ca. 9 kWh.<sup>(3)</sup>

Tatsächlicher jährlicher Bedarf in Deutschland:

100 Mrd. m<sup>3</sup> Erdgas<sup>(12)</sup>

Diese leisten bei der Verbrennung eine Arbeit von 900 TWh.

## **Möglichkeiten zum Kohlendioxidabfang aus Verbrennungsgasen bei der Verbrennung von fossilen Rohstoffen**

Herstellung von Natronlauge und Chlor (aus dem sich wiederum Chlorwasserstoffsäure, also Salzsäure, herstellen läßt). Natronlauge bindet das Kohlendioxid in Form von Natriumhydrogencarbonat. Mit Salzsäure könnte das Kohlendioxid nach Bedarf freigesetzt werden

Je kWh Stromenergie lassen sich ca. 8,5 Mol Natronlauge erzeugen.

Zur Herstellung 1 Tonne Methanol müssen : 31250 Mol Kohlendioxid abgefangen werden. Dies entspricht einem Gewicht von : 1,375 Tonnen CO<sub>2</sub>

Für den Abfang von 100 Millionen Tonnen Kohlendioxid bräuchte man : 368 TWh Strom für die Chloralkalielektrolyse.

Die Gesamtminderung von Kohlendioxid würde : 140 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> entsprechen.

## **Gesamtenergie für den Kohlendioxidabfang und für die Umwandlung von Kohlendioxid in Methanol**

Kohlendioxidabfang mittels Natronlauge, benötigte Strommenge:	368 TWh.
Elektrolytische Umwandlung von Kohlendioxid in Methanol/Energie:	1300 TWh
Benötigte Gesamtenergie:	1668 TWh

Möglicherweise lässt sich die Abwärme bei der Elektrolyse in Form von Fernwärme nutzen.

Wärmeenergie bei der Verbrennung von 1 g Methanol:	23 kJ/g
Wärmeenergie bei der Verbrennung von 100 Mio. Tonnen Methanol:	640 TWh

## **Zusammenfassung und Schlußfolgerungen**

Falls sich unser Gemeinwesen entschliessen sollte, den fossilen Kohlendioxideintrag längerfristig zu senken und eine Methanolwirtschaft auf elektrolytischem Wege aufzubauen, wäre es sehr positiv wenn die kalte Kernfusion genutzt werden könnte. Falls es nicht gelingt die kalte Fusion nutzbar zu machen, erscheint es sinnvoll auf solarthermische, fotovoltaische Energie, Windenergie und möglicherweise auch Atomenergie zu setzen.

### **Literatur:**

- 1a) George A Olah, Alain Goeppert, G. K. Surya Prakash  
Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, S.241-259
- 1b) s.o., S.219-220
- 2) Andreas Bandi, Offenlegungsschrift: DE: 4126349 A1,  
Elektrolyseverfahren und -vorrichtung zur Synthese von Kohlenwasserstoff-  
verbindungen mittels CO<sub>2</sub>-Umwandlung
- 3) Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, Referat IX, A2, Zahlen und Fakten  
Energiedaten, nationale und internationale Entwicklungen
- 4) „Annex Full Background Report“  
Methodologie, Assumptions, Descriptions, Calculations, Results to the GM  
Well to Wheel Analysis of Energy Use and Greenhouse Gas Emissions  
Of Advanced Fuel/ Vehicel Systems, A European Study  
LB- Systemtechnik, Daimler Str. 15, 85521 Ottobrunn, Deutschland  
27.09.02
- 5) Römpf Chemielexikon, Verlag Chemie, Stichwort: Chloralkalielektrolyse
- 6) Ullmanns Encyklopädie of technical Chemistry, 5 Auflage

- 7) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit,  
Erneuerbare Energien in Zahlen – nationale und Internationale Entwicklungen, Mai 2006, S.12
- 8) Brockhaus Sonderband: Technologien für das 21. Jahrhundert  
Brockhaus, Mannheim 2000, S. 217, 225
- 9) Enzyklopädie Naturwissenschaften und Technik, Jahresband 1983,  
Zweiburgenverlag, Landsberg a. Lech, S. 168, Holz
- 10) Statistisches Jahrbuch 2003, S. 148+166+182
- 11) Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe eV.  
Hofplatz 1, Gülzow, Biofuels in Germany  
Recent and future developments, M. Sc. Verena Stinshoff
- 12) Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie,  
Arbeitsgruppe Energierohstoffe, BMWi Abt. III, Verfügbarkeit und Versorgung  
mit Energierohstoffen, 29.3.2006, S.6+7

# Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO<sub>3</sub> Media

Masashi Azuma,<sup>1</sup> Kazuhito Hashimoto,<sup>2</sup> and Masahiro Hiramoto<sup>3</sup>

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444, Japan

Masahiro Watanabe\*

Laboratory of Electrocatalysts for Fuel Cells, Faculty of Engineering, Yamanashi University, Takeda, Kofu 400, Japan

Todayoshi Sakata<sup>4</sup>

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444, Japan

## ABSTRACT

Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction was investigated on 32 metal electrodes in aqueous KHCO<sub>3</sub> medium. The current efficiency of CO<sub>2</sub> reduction on Ni, Ag, Pb, and Pd increases significantly with lowering the temperature. The ratio of reduction products are also changed by lowering temperature. Potential dependence of HCOOH and H<sub>2</sub> on an Hg electrode supports the electron transfer mechanism for HCOOH production. Formation of methane and ethylene is observed on almost all metal electrodes used, although the efficiency is mainly very low except for Cu. A periodic table for CO<sub>2</sub> reduction, which is drawn based on the dependence of reduction products on various metals, suggests the existence of a systematic rule for the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on metal surfaces.

The amount of carbon dioxide in the air has been increasing in recent years, which may adversely affect the environment in the future. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> seems to be one of the most effective methods for the processing and recovery of its carbon-based sources. Many workers have investigated the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on metal electrodes (1) and reported that CO<sub>2</sub> is reduced electrochemically into HCOOH. Reduction occurs effectively in aqueous solutions on metal electrodes such as Hg (2-6), Pb (5, 6), and In and Zn (5-7), which have rather high overpotentials for hydrogen evolution. It is also reported (5) that CO is the main product on Ag and Au electrodes. Recently Hori *et al.* (5, 8) have studied the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on various metal electrodes and reported that Cu electrodes have rather high electrocatalytic activity for methane and ethylene production from CO<sub>2</sub>. Later, Cook *et al.* (9, 10) improved the efficiency of methane production and reported that cumulative CO<sub>2</sub> reduction to methane and ethylene is nearly faradaic on *in situ* electrodeposited Cu layers on glassy carbon electrode. Frese and Leach (11) have shown that electroplated Ru metal electrodes are good electrocatalysts for methanol and CH<sub>4</sub> production from CO<sub>2</sub>. A small amount of glycolic acid and maleic acid were detected after CO<sub>2</sub> reduction on Pb or Hg electrodes in aqueous solutions of quaternary ammonium salts (12, 13). On the other hand, carbon monoxide is the major reduction product in nonaqueous solutions on various metal electrodes except for Pb, Hg, and Tl, where oxalic acid is the main reduction product (14). Glycolic acid, glyoxylic acid, tartaric acid, and oxalic acid were produced on CrNiMo-steel cathodes in propylene carbonate solution (15). At present, the molecular mechanism of electrocatalysis on metal electrodes is not clear, hence it is not possible to determine what kinds of properties of metal electrodes control electrocatalytic activities and selectivities for CO<sub>2</sub> reduction.

Recently, we have investigated the electrochemical reduction processes of CO<sub>2</sub> at around 0°C on various metal electrodes in aqueous KHCO<sub>3</sub> solution by analyzing the reduction products under potentiostatic electrolysis. In our previous report (16) we described the results of electro-

chemical CO<sub>2</sub> reduction on various metal electrodes including Al, Ti, V, Mn, Co, Zr, and Nb, which have not been used as electrodes for CO<sub>2</sub> reduction in aqueous medium so far. In this paper we show the reduction products on 32 kinds of metals, including most of the transition metal electrodes, in aqueous KHCO<sub>3</sub> solution at low temperatures and discuss the reduction mechanism.

## Experimental

Glassy carbon was purchased from Tokai Carbon Company, Limited. An n-type Si wafer (111, 0.018-0.033 Ω cm) purchased from Shin-etsu Semiconductors Company, Limited, was cut into small pieces and used as the Si electrode. Ru powder (45-500 μm, 99.9%) purchased from Goodfellow Metals was pressed into a small disk, annealed in a vacuum chamber, and made into a Ru electrode. Hg was purchased from Wako Chemicals. Tl plate was purchased from Myojo Metals Company, Limited. All the other metals used as electrode materials in this study were purchased from The Japan Lamp Industries Company, Limited, and their purities are more than 99.9%. These electrode surfaces were polished into mirror finish with emery paper and 0.05 μm alumina powder, degreased in acetone followed by chemical etching in dilute HCl, HNO<sub>3</sub>, or HF, and then washed thoroughly with distilled water.

Potentiostatic electrolysis experiments were carried out in a CO<sub>2</sub>-saturated 0.05 mol dm<sup>-3</sup> KHCO<sub>3</sub> aqueous solution (pH 8.0) using a conventional H-type gas-tight Pyrex cell divided by an ion exchange membrane (Nafion 417) as shown in Fig. 1. Before the electrolysis, the electrolytic cell was placed in a low-temperature bath circulator and CO<sub>2</sub> gas was bubbled into the catholyte so as to remove oxygen as well as to saturate with CO<sub>2</sub> gas. The surface of each metal electrode was reduced by setting the electrode potential at -3.0V vs. the saturated calomel electrode (SCE) for more than 30 min in order to get a clean metal surface, and then closed tightly. The electrode potential was controlled by a potentiostat (Hokuto Denko HA-501) against the SCE reference and the charge passed was monitored by using a Hokuto Denko HF-201 coulomb meter.

Analysis of the reduction products in both gaseous and liquid phases was carried out after the electrolysis by using a gas chromatograph (Ohkura Model 103) and a liquid chromatograph (Hitachi Model 655A). In our analysis, the detection limits for CO, HCOOH, and hydrocarbons were 30, 0.1, and 0.05 ppm, respectively, and the lowest analytical limits for current efficiencies were 0.02, 0.02, and 0.0001%, respectively. It was found that 2.9 ppm of CH<sub>4</sub> was present in the CO<sub>2</sub> gas used for experiments as an impurity.

\* Electrochemical Society Active Member.

<sup>1</sup> Present address: Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology, Asahi-ku, Osaka 535, Japan.

<sup>2</sup> Present address: Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita 565, Japan.

<sup>3</sup> Present address: Chemical Process of Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita 565, Japan.

<sup>4</sup> Present address: The Graduate School at Nagatsuda, Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama 227, Japan.