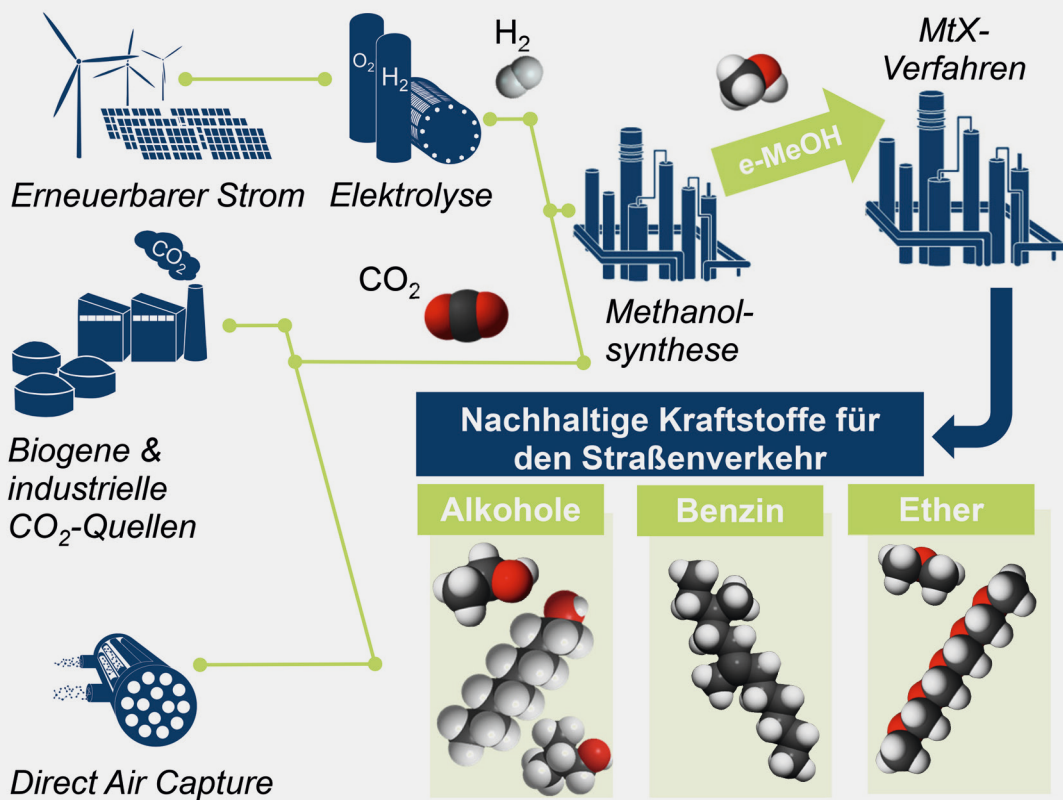




Closed Carbon Cycle Mobility – Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft

F. Schorn, J. Häusler, J. L. Breuer, S. Weiske, J. Pasel, R. C. Samsun, R. Peters

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 582

ISBN 978-3-95806-636-6

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-14)

Closed Carbon Cycle Mobility – Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft

F. Schorn, J. Häusler, J. L. Breuer, S. Weiske, J. Pasel,
R. C. Samsun, R. Peters

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 582

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-636-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2022

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 582

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-636-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Closed Carbon Cycle Mobility - Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft



Förderkennzeichen: 03EIV021C

Datum: 31.05.2022

Projektnummer: 19I814006

Berichtszeitraum: 01.09.2018 – 30.11.2021

Autoren:

F. Schorn, J. Häusler, J. L. Breuer, S. Weiske, Dr. J. Pasel, Dr. R. C. Samsun,
Prof. Dr. R. Peters

Abschlussbericht der Forschungszentrum Jülich GmbH

Enthält Arbeitsinhalte aus den Arbeitspaketen

- A: Methanolproduktion,
- B2: 2-Butanol,
- B4: 1-Oktanol,
- E1: Kraftstoffe und Syntheserouten,
- E2: Ökonomische Analyse,
- E4: Systemanalytische Betrachtung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz und dem Förderkennzeichen 19I18006 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis.....	13
Abkürzungsverzeichnis	17
1 Einleitung.....	19
1.1 Aufgabenstellung und Zieldefinition	19
1.2 Methodisches Vorgehen	20
1.3 Struktur des Abschlussberichtes.....	21
2 Literaturanalyse im Themenfeld alternative Kraftstoffe	23
2.1 Stand der Forschung der synthetischen Kraftstoffproduktion.....	23
2.2 Techno-ökonomische Analysen der erneuerbaren Methanolsynthese ..	26
2.3 Methanol-zu-Kohlenwasserstoffe Synthese	29
2.3.1 Reaktionsmechanismus.....	29
2.3.2 Folgeprodukte von Methanol	33
2.3.2.1 Methanol-zu-Benzin	34
2.3.2.2 Methanol-zu-höheren-Alkoholen	37
3 Ergebnisse Arbeitspaket A: Methanolproduktion	39
3.1 CO ₂ -Wäsche in industriellen Gebieten	39
3.1.1 Potenziale industrieller CO ₂ -Emissionen	39
3.1.2 Entstehung der prozessbedingten CO ₂ -Emissionen	41
3.1.3 Definition der Abscheidearten für Industrieprozesse:.....	44
3.1.4 Vergleich der Energiebedarfe verschiedener CO ₂ -Abscheidetechnologien.....	49
3.2 Kohlenstoff aus Biomasse und Siedlungsabfällen	51
3.2.1 Entstehung und Potenziale der CO ₂ -Quellen	51
3.2.2 CO ₂ -Abscheidetechnologien für Biogasanlagen	54
3.2.3 Energiebedarf	58
3.2.4 Kosten	59
3.3 CO ₂ -Abtrennung aus der Luft.....	61
3.3.1 Einleitung in die CO ₂ Abtrennung aus der Luft.....	61

3.3.2	Kontaktierung.....	63
3.3.3	Ab/ adsorption.....	64
3.3.4	Regeneration	65
3.3.5	Bewertungskategorien der DAC-Technologien	70
3.3.6	Literaturbasierte Kostenschätzung	73
3.4	Zusammenfassung der Analysen der CO ₂ -Quellen	74
3.5	Elektrolyse	76
3.6	Methanolsynthese	82
3.6.1	Prozessschema	83
3.7	Zusammenfassung und Fazit Kapitel 3: Methanolproduktion.....	89
4	Methodik der techno-ökonomischen Bewertung der Syntheserouten.....	91
4.1	Systemgrenzen und allgemeines Vorgehen.....	91
4.2	Definition techno-ökonomischer Randbedingungen.....	93
4.2.1	Verfahrenstechnische Bauteilauslegung	93
4.2.2	Investitions- und Betriebskostenrechnung.....	98
4.3	Leistungskennzahlen	101
4.3.1	Energetische Kennzahlen	102
4.3.2	Ökonomische Kennzahlen.....	104
5	Ergebnisse Arbeitspaket E1: Prozesssimulation der Methanol-Folgeprodukte	107
5.1	Ether	108
5.1.1	Dimethylether.....	108
5.1.2	Polyoxymethyldimethylether	109
5.1.2.1	Synthese von Formaldehyd.....	110
5.1.2.2	Synthese von Trioxan.....	112
5.1.2.3	Synthese von kurzkettigen Polyoxymethyldimethylether (OME ₁)	115
5.1.2.4	Synthese von OME ₃₋₅ nach Route A	117
5.1.2.5	Synthese von OME ₃₋₅ nach Route B	119
5.1.2.6	Synthese von OME ₃₋₅ nach Route C	121
5.1.3	Zusammenfassung der technischen Analyse der Ethersynthesen	123
5.2	Höhere Alkohole	125
5.2.1	Ethanol-Route.....	126

5.2.2	MtO-Route	128
5.2.2.1	MtO-Synthese	128
5.2.2.2	Oxo-Synthese.....	130
5.2.2.3	Buten Hydratisierung.....	132
5.2.3	Oktanolsynthese aus Butanol.....	133
5.2.4	Zusammenfassung der technischen Analyse der Alkoholsynthesen	134
5.3	Benzin	136
5.4	Fazit Prozesssimulation	139
6	Ergebnisse Arbeitspaket B: Reaktionstechnische Analyse der Synthese höherer Alkohole.....	141
6.1	Synthese von i-Butanol aus Ethanol	141
6.1.1	Kinetische Experimente mit der Temporal Analysis of Products- Methode zur Dehydrierung von Ethanol.....	144
6.1.2	Temperaturabhängigkeiten in der Synthese von i-Butanol	149
6.1.3	Konzentrationsabhängigkeiten der i-Butanolsynthese	151
6.1.4	Monometallische Katalysatoren in der Guerbet Reaktion	155
6.1.5	Synthese bimetallischer Katalysatoren für die i-Butanol Synthese	159
6.2	Synthese von 1-Oktanol.....	163
6.2.1	SiO ₂ -basierte Katalysatoren	164
6.2.2	Amin funktionalisierte Katalysatoren	165
7	Ergebnisse Arbeitspaket E2: Ökonomische Analyse der Methanol-Folgeprodukte	169
7.1	Ökonomische Analyse der Methanol-Gestehungskosten.....	169
7.2	Produktgestehungskosten der Methanol Folgeprodukte	172
8	Ergebnisse Arbeitspaket E4: Systemanalytische Betrachtung	179
8.1	Methanolimport aus Vorzugsgebieten.....	180
8.2	Vergleich zu alternativen Kraftstoffsyntheserouten	182
8.3	Fazit - Bewertungsmatrix der Kraftstoffrouten	185
9	Zusammenfassung	191

9.1	Techno-Ökonomische Bewertung nach den Ergebnissen der Arbeitspakete A, E1 und E3	191
9.2	Analyse der Synthese höherer Alkohole nach den Ergebnissen der Arbeitspakete B2 und B4	192
10	Anhang.....	195
10.1	Anhang zu Kapitel 5.....	196
10.2	Anhang zu Kapitel 8.....	196
	Literaturverzeichnis.....	199

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Gesamtfließbild der methanolbasierten Kraftstoffsynthese der im Verbundvorhaben betrachteten Zielprodukte.....	21
Abbildung 2-1:	Vereinfachter Überblick der Syntheserouten basierend auf Wasserstoff und Kohlendioxid (eigene Darstellung).....	24
Abbildung 2-2:	Methanolgestehungskosten (<i>Cost of methanol</i>) als Funktion der Wasserstoffkosten (<i>Cost of hydrogen</i>) nach Zusammenstellung von Nyári, Magdeldin [61] und Erweiterung durch Daten von Schemme [20].....	28
Abbildung 2-3:	Prinzipiskizze des Dualzyklus zur Bildung von Alkenen aus Methanol, bestehend aus Alkenzyklus (links) und Aromatenzyklus (rechts) [75].....	30
Abbildung 2-4:	GC/MS der Produktverteilung von SAPO-34, ZSM-22, ZSM-5 und BEA bei 400 °C und gesamtem Methanolumsatz [76]. Katalysatorgeometrien aus Yarulina, Chowdhury [75].	32
Abbildung 2-5:	Qualitative Übersicht der Folgeprodukte von Methanol über Reaktionen an Zeolithen	34
Abbildung 2-6:	Schematisches Prozessfließbild der konventionellen MtG-Synthese nach Schmidt, Reichelt [72].....	35
Abbildung 2-7:	Vergleich des konventionellen MtG Prozesses von ExxonMobil [72] gegenüber zwei innovativen Verfahren von MtG-NREL [89] und MtG-TUF [88, 97, 98]	35
Abbildung 2-8:	Prozessablauf der Oxo-Synthese am Beispiel der Butanolsynthese aus Propen und Synthesegas [25]	37
Abbildung 2-9:	Schemazeichnung der kombinierten Butanolsynthese aus den Produkten Propen und Buten der MtO-Synthese	38
Abbildung 3-1:	Prozessbedingte CO ₂ -Emissionen der deutschen Industrie für das Jahr 2018 [117].	40
Abbildung 3-2:	Weltweite Stahl, Zement und Ammoniakherstellung und die daraus resultierenden CO ₂ -Emissionen	40
Abbildung 3-3:	Prozessfließbild der Zementherstellung [124] mit Fokus auf den Drehofenprozess.....	41
Abbildung 3-4:	<i>Links</i> : Kraftstoffzusammensetzung und Energieverbrauch der Zementindustrie <i>rechts</i> : Emissionszusammensetzung des Drehofenabgases.....	42
Abbildung 3-5:	Prozessfließbild und Gaszusammensetzungen einer integrierten Stahlproduktion [130]	43
Abbildung 3-6:	Aufteilung der Treibhausgasemissionen der chemischen Industrie in Deutschland [131] und Prozessfließbild der Ammoniaksynthese.....	44
Abbildung 3-7:	Übersicht der unterschiedlichen CO ₂ -Abtrennmöglichkeiten aus Industriequellen.....	45
Abbildung 3-8:	Mögliches Schema zur Kopplung des Oxyfuel-Zementverfahrens mit einer Methanolsynthese	46
Abbildung 3-9:	Übersicht der zur Verfügung stehenden Post-Combustion Technologien mit Einordnung in unterschiedliche Bewertungsklassen	47
Abbildung 3-10:	Prozessfließbild und Betriebssteuerung der aminbasierten CO ₂ -Wäsche.....	48
Abbildung 3-11:	Membranprozesse zur Abtrennung von CO ₂ aus Rauchgas.....	49
Abbildung 3-12:	Theoretisch verfügbare CO ₂ -Menge in Deutschland und weltweit von Biomasse für das Jahr 2016.....	52

Abbildung 3-13: Verlauf der CO ₂ -Emissionen und der Anzahl an Müllheizwerken in Deutschland mit einem CO ₂ -Ausstoß > 0,1 Mt CO ₂ /a (Daten aus E-PRTR-Datenbank [163])	53
Abbildung 3-14: Verfahrensablauf der Druckwechseladsorption [169]	56
Abbildung 3-15: Qualitative Skizze des Permeationsvorgangs durch die Membran [169]	58
Abbildung 3-16: Schema der CO ₂ -Hybrid-Verfahrens [176]	58
Abbildung 3-17: Berechnete CO ₂ -Preise in €/t (Ordinate) für den Bereich der in Billig [169] angebenen CO ₂ -Abscheidungskosten für Biogasanlagen (Abszisse)	60
Abbildung 3-18: Die drei Schritte und technologischen Herausforderungen der DAC-Technologie	62
Abbildung 3-19: Minimale Trennarbeit für die CO ₂ Abtrennung bei T = 293 K	63
Abbildung 3-20: Aus dem Lufttransport zur Abtrennung von einer Tonne CO ₂ resultierender elektrischer Energiebedarf	64
Abbildung 3-21: Übersicht der aktuell kommerziell verfolgten Ab- und Adsorptionsprozesse	65
Abbildung 3-22: Absorptionsprozess zur Abtrennung von CO ₂ aus der Umgebungsluft [133]	66
Abbildung 3-23: Schema und qualitativer Verlauf der wichtigsten Kenngrößen des Adsorptionsverfahrens (nach [193])	68
Abbildung 3-24: Zusammensetzung (links) und Betrag (rechts) der fünf identifizierten Wärmebedarfe des Adsorptionsverfahrens nach Gebald, Repond [193]	69
Abbildung 3-25: Sensitivitätsanalyse der Einflussfaktoren Lufttemperatur, Luftfeuchte, Sorbentkapazität und Dampf/CO ₂ Verhältnis auf den Wärmebedarf des Adsorptionsprozesses	70
Abbildung 3-26: Elektrischer und Energetischer Verbrauch aller im Projektbericht vorgestellter DAC-Technologien [133, 168, 185, 186, 190]	72
Abbildung 3-27: Zusammenfassung des CO ₂ -Abscheideaufwandes Δe_{CO2} für die im C ³ -Mobility betrachteten CO ₂ -Quellen [132, 133, 141, 147, 149, 152, 168, 169, 185, 186, 190]	75
Abbildung 3-28: Vergleich der Elektrolysearten nach Mergel et al. [204, p. 427]	76
Abbildung 3-29: Prozessfließbild der modellierten Methanolsynthese, veröffentlicht von Schemme [20]	85
Abbildung 3-30: Massen- und Energiefließbild der Methanolsynthese aus H ₂ und CO ₂	86
Abbildung 3-31: Tornadodiagramm der drei Einflussfaktoren Elektrolyseurwirkungsgrad η_{H2} , Aufwand der CO ₂ -Abtrennung $PCO2$ und Betriebsmittelaufwand PA auf den Power-to-Fuel-Wirkungsgrad η_{PTF}	87
Abbildung 3-32: Zusammenfassung der maßgeblichen Erkenntnisse und Ergebnisse der Arbeitspakete A.1-A-5	90
Abbildung 4-1: Visualisierung der Systemgrenzen der Analyse der Kraftstoffsynthese im Verbundvorhaben. Die in Gelb hinterlegten Eingangswerte werden über das Zwischenprodukt Methanol in die in Grün hinterlegten Zielprodukte umgewandelt. Dabei werden die in Blau hinterlegten Prozessschritte detailliert durch Prozesssimulationen technisch und ökonomisch analysiert. Die Analyse der Methanolsynthese erfolgte dabei bereits in AP A.	92

Abbildung 4-2:	Ein- und austretende Stoffströme der Prozessmodellierung, ohne Betriebsmittel (MtX-Synthesis: Synthese von Verkehrskraftstoffen aus Methanol).....	92
Abbildung 4-3:	Veranschaulichung der unterschiedlichen Möglichkeiten der Energiebilanzierung von Kraftstoffpfaden. Die Definition der Wirkungsgrade Methanol-to-Fuel η_{MtF} , Power-to-Methanol η_{PtMeOH} und Power-to-Fuel η_{PtF} können Tabelle 4-5 entnommen werden. Die Pfeile geben den Informationsfluss zwischen den Blöcken an, welcher sich aus dem Energiefluss E und dem Kohlenstoffmassenstrom mC zusammensetzt. Die in Rot markierten Blöcke werden innerhalb des Verbundvorhabens analysiert, die restlichen der Literatur entnommen. 103	
Abbildung 5-1:	Untersuchte Syntheserouten zu Folgeprodukten von Methanol im C ³ -Mobility Projekt.....	107
Abbildung 5-2:	Prozessfließbild der 2-stufigen DME-Synthese, entwickelt im ALIGN-CCUS Projekt.....	108
Abbildung 5-3:	Ausgewählte Kraftstoffproduktionspfade im ALIGN-CCUS Projekt (WP4), eigene Darstellung nach Burger [254, S.7].....	110
Abbildung 5-4:	Verfahrensfließbild der entwickelten Trioxansynthese, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267].....	114
Abbildung 5-5:	Verfahrensfließbild der OME ₁ -Synthese, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267].....	115
Abbildung 5-6:	Verfahrensfließbild der OME ₃₋₅ -Synthese nach Route A, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267].....	118
Abbildung 5-7:	Verfahrensfließbild der OME ₃₋₅ -Synthese nach Route B, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267].....	120
Abbildung 5-8:	Verfahrensfließbild der OME ₃₋₅ -Synthese nach Route C, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267].....	122
Abbildung 5-9:	Vergleich der Massenanteile innerhalb der OME ₃₋₅ -Produktmischungen, Daten wurden einem internen Prüfbericht von ASG Analytics GmbH [273] und Burger et al. [271] entnommen.....	123
Abbildung 5-10:	Übersicht der modellierten Prozessrouten hinzu höheren Alkoholen	126
Abbildung 5-11:	Synthese von Ethanol über zuvor aus Methanol gewonnenem Dimethylether (DME).....	127
Abbildung 5-12:	Synthese von Butanol aus Ethanol.....	128
Abbildung 5-13:	Prozessfließbild der Alken-Synthese aus Methanol. Die Zielproduktströme sind eine C ₃ - und C ₄₊ -Fraktion. Nebenprodukte sind das abgetrennte Wasser und aromatische Verbindungen (engl. <i>aromatic by-product</i>).	130
Abbildung 5-14:	Prozessfließbild der Oxo-Synthese aus Propen und Synthesegas zu Butanol.....	131
Abbildung 5-15:	Prozessfließbild der Buten Hydratisierung zu Butanol	132
Abbildung 5-16:	Prozessfließbild der iso-Oktanolsynthese aus Butanol	133
Abbildung 5-17:	Übersicht der Hauptergebnisse der modellierten Prozessrouten hinzu höheren Alkoholen	134
Abbildung 5-18:	Vorgehen und Prozessmodellierung des im Verbundvorhaben untersuchten MtG Verfahrens	137
Abbildung 5-19:	Vergleich der Produktzusammensetzung der Versuchsdaten mit denen in der Simulation.....	137

Abbildung 5-20:	Auswertung der MtG-Prozesssimulation: Validierung der Destillationskurven der simulierten Roh- (<i>Crude</i>) und Stabilbenzinfraktion mit Messdaten aus dem Verbundvorhaben	138
Abbildung 5-21:	Auswertung der MtG-Prozesssimulation: Bilanzen und Effizienzen inklusive zweiter Kolonne	139
Abbildung 5-22:	Energetische Gesamtbewertung der Prozesssimulation in AP E1	140
Abbildung 6-1:	Reaktionsgleichung für die i-Butanolsynthese im Autoklavenreaktor mit den angegebenen Katalysatoren	144
Abbildung 6-2:	Normalisierte Pulshöhen für 34.6 vol% Ethanol in Ar bei m/z-Verhältnissen von 2 für H ₂ , 16 für CH ₄ , 28 für CO, 29 für Acetaldehyd und 40 für Ar auf dem mit H ₂ vorreduzierten Pt/C Katalysator (20 mg), T = 200 °C	145
Abbildung 6-3:	Transiente Reaktionen von (a) CO ₂ und (b) CO auf Pulse von 50 % O ₂ in Ar bei 200 °C vor und nach 10.000 Pulsen von Ethanol (34,6 Vol.-% in Ar) über den H ₂ vorreduzierten Pt/C-Katalysator (20 mg) bei 200 °C ...	146
Abbildung 6-4:	Höhennormierte transiente Reaktionen von CH ₄ bzw. H ₂ bei 200 °C auf: (a) Pulse von 38,6 Vol% Acetaldehyd in Ar und 50 Vol% CH ₄ in Ar über H ₂ vorreduziertem Pt/C und über Ruß (b) Pulsen von 38,6 Vol.-% Acetaldehyd in Ar und 50 Vol.-% H ₂ in Ar über H ₂ vorreduziertem Pt/C und über Ruß	147
Abbildung 6-5:	Zeitliche Abhängigkeit der Produktkonzentration bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen für den Pt/C Katalysator	150
Abbildung 6-6:	Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur.	151
Abbildung 6-7:	Die Ethanolkonzentration bestimmt den vorzugsweise ablaufenden Mechanismus und beeinflusst so die Produktzusammensetzung. T=150°C, t(Reaktion) = 4 h, 5% Pt/C , m(Katalysator, trocken) = 250 mg, c(NaOH) = 450 mmol/L, c(n-Decan)=15mM.	152
Abbildung 6-8:	Darstellung der Produktverteilung bei ansteigender Ethanolkonzentration am Ende der Reaktionszeit bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen. Die Indizes zeigen die molaren Verhältnisse zwischen Methanol und Ethanol in der Ausgangslösung an. Reaktionsbedingungen: t(Reaktion) = 4 h, T = 150 °C, m(5% Pt/C) = 0.25g, c(NaOH)= 0.45mmol/L.	153
Abbildung 6-9:	Darstellung der Selektivität am Ende der Reaktionszeit als Funktion von der anfänglichen Ethanolkonzentration in der Reaktionslösung für ausgewählte Produkte. Reaktionsbedingungen: t(Reaktion) = 4 h, T = 150 °C, m(5% Pt/C) = 0.25g, c(NaOH)= 0.45mmol/L.	154
Abbildung 6-10:	Auftragung der Reaktionsverläufe der i-Butanol Konzentration gegen die Reaktionszeit. Die Reaktionszeit startet bei 0 Stunden mit dem Erreichen von 150°C Reaktortemperatur. Die Zeit für die Aufheizphase wird mit negativem Vorzeichen dargestellt. Reaktionsbedingungen: t(Reaktion) = 4 h, T = 150 °C, m(Katalysator) = 0.25g, c(NaOH)= 0.45mmol/L Veröffentlicht in [281].	156
Abbildung 6-11:	Dargestellt ist die Wechselzahl (TOF) der Übergangsmetallkatalysatoren bei der i-Butanol-Synthese. Die rote Kurve wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit eingezeichnet. Abbildung aus[282]	158
Abbildung 6-12:	Reaktionsweg für die Bildung von i-Butanol aus Ethanol und Methanol	158

Abbildung 6-13:	Der Einfluss des d-Bands auf die TOF von bimetallicen Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: VReaktor=70mL, tReaktion=4h, TReaktion=150°C, cEtOH=1600mM, cNaOH=0,45mM; Lösungsmittel Methanol, mKatalysator=0.25g, wMetall=5%, Molverhältnis der Metalle beträgt 99:1.....	162
Abbildung 6-14:	Synthesemethodik für das Amingrafting auf metallhaltigen SiO ₂ -Katalysatoren.....	166
Abbildung 7-1:	Methanol-Produktionskosten in €/t als Funktion des CO ₂ -Preises (CO ₂ -Price) und der Wasserstoffgestehungskosten (NPC H ₂). Die angegebenen Zahlen gelten für die Anlagengröße von 300 MW und die vorgestellte Methodik in Schemme [20]. Aktueller (fossiler, Jahr 2018) Methanol-Marktpreis: 400 €/t [321]. Zeitleiste (time) für Wasserstoffproduktionskosten entnommen aus IRENA [68]	170
Abbildung 7-2:	Auf die Output-Leistung von 300 MW normierten Investitionskosten der untersuchten Kraftstoffrouten. Die Investitionskosten ab Dimethylether (DME) stellen die zusätzlichen Investitionskosten der Synthese von Methanol in den jeweiligen Zielkraftstoff dar.....	173
Abbildung 7-3:	Produktgestehungskosten der Zielkraftstoffe für einen Methanolpreis von 600 €/t und zusätzlichen Wasserstoffkosten vor Ort von 3 €/kg. Kosten sind auf einen Liter Dieseläquivalent (1 l _{DE} = 35,9 MJ) normiert.	175
Abbildung 7-4:	Produktgestehungskosten in Abhängigkeit der Methanolkosten. Die in Tabelle 7-1 definierten Szenarien sind dabei in Kästen hinterlegt	176
Abbildung 7-5:	Sensitivitätsanalyse der Ökonomischen Analyse ausgewählter Zielkraftstoffe	177
Abbildung 8-1:	Grundsätzlich Mögliche Optionen zur Produktion von strombasierten Kraftstoffen (Electrofuels).....	179
Abbildung 8-2:	Wasserstoff- und Methanolimportkosten für vier Kombinationen aus Produktionsländern (engl. <i>origin countries</i>) und Importländern (engl. <i>destination countries</i>). Diese setzen sich aus Produktionskosten (engl. <i>production costs</i>) und Transportkosten (engl. <i>distribution costs</i>) zusammen. [320].....	181
Abbildung 8-3:	Überblick über alternative Kraftstoffoptionen aus Biomasse und CO ₂ /H ₂	183
Abbildung 8-4:	Einordnung der Ergebnisse mit weiteren alternativen Kraftstoffrouten: C ³ -Kraftstoffe und Fischer-Tropsch (FT) Crude mit Randbedingungen des Szenario 2: Basisfall 2030 (2,5 €/kg _{H2} , 50 €/t _{CO2} → 600 €/t_{MeOH}). Gegenüberstellung mit aktuellen Handelspreisen für Biokraftstoffe [326, 327].....	184
Abbildung 8-5:	Einordnung der Ergebnisse mit weiteren alternativen Kraftstoffrouten: C ³ -Kraftstoffe und Fischer-Tropsch (FT) Crude mit Randbedingungen des Szenario 1: Optimistisch 2030 (1,5 €/kg _{H2} , 50 €/t _{CO2} → 400 €/t_{MeOH}). Gegenüberstellung mit aktuellen Handelspreisen für Biokraftstoffe [326, 327]	185
Abbildung 8-6:	Zusammenfassende Bewertungsmatrix der Ergebnisse des Verbundvorhabens.....	189
Abbildung 9-1:	Zusammenfassung der Ergebnisse der Arbeitspakete A, E1 und E3.....	191

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Reduktion von Eisenerzen durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff [129].....	42
Tabelle 3-2:	Vergleich der vorgestellten CO ₂ -Abscheidetechnologien in GJ/t _{CO2}	50
Tabelle 3-3:	Vergleich der CO ₂ -Potenziale von Biomasse und Siedlungsabfällen in Deutschland. Maximal erzeugbare Masse an Methanol (MeOH) durch Umrechnungsfaktor 1,373 kg _{CO2} /kg _{MeOH} (siehe Projektbericht A.5).....	54
Tabelle 3-4:	Kinetische Durchmesser der im Biogas enthaltenen Gase.....	57
Tabelle 3-5:	Übersicht der Energiebedarfe der vorgestellten CO ₂ -Abtrennungstechnologien für Biogas. Angaben aus Billig [169] und Viebahn [168].....	59
Tabelle 3-6:	DAC-Wirkungsgrade der vorgestellten Niedertemperatur DAC-Technologien.....	72
Tabelle 3-7:	Spezifischer Flächenverbrauch der DAC-Technologien (nach Viebahn [168]).....	73
Tabelle 3-8:	Übersicht der DAC-Produktionskosten, Angaben in USD/t _{CO2}	74
Tabelle 3-9:	Technischer und ökonomischer Vergleich der drei Elektrolyseverfahren (Teil I).....	80
Tabelle 3-10:	Am Verbundstandort zur Verfügung stehende Dampfniveaus.....	83
Tabelle 3-11:	Wärmequellen und -senken im Methanolprozess.....	84
Tabelle 3-12:	Wirkungsgrade der Methanolsynthese.....	87
Tabelle 3-13:	Zusammenstellung der technischen Daten der Methanolsynthese.....	89
Tabelle 4-1:	Thermische Betriebsmittel der Prozessmodellierung.....	94
Tabelle 4-2:	Kategorisierung der Wärmeübergangskoeffizienten nach VDI-Wärmeatlas [237] in Abhängigkeit des Aggregatzustandes und des Druckes.....	95
Tabelle 4-3:	Verfahrenstechnische Auslegung der Pumpen, Verdichter und Kompressoren.....	96
Tabelle 4-4:	Zusammensetzung der Betriebskosten nach definierten Zuschlagsfaktoren von Turton et al. [233]. FCI: Investitionskosten; C _{Per} : Personalkosten; C _{Bet} : Betriebsmittelkosten; C _R : Rohstoffkosten.....	101
Tabelle 4-5:	Energetische Leistungskennzahlen zur Bemessung der Effizienzen und Ausbeuten von Kraftstoffrouten: Methanol-to-Fuel η_{MtF} , Power-to-Methanol η_{PtMeOH} , Power to Fuel η_{PtF} , Kohlenstoffausbeute Y_{Carbon}	104
Tabelle 4-6:	Ökonomische Rahmenbedingungen der Investitionskostenrechnung.....	106
Tabelle 4-7:	Ökonomische Rahmenbedingungen der Betriebskostenrechnung.....	106
Tabelle 5-1:	Prozesseigenschaften der zweistufigen DME-Synthese.....	108
Tabelle 5-2:	Prozessbewertung der zweistufigen DME-Synthese.....	109
Tabelle 5-3:	Verfahrenseigenschaften der Formaldehydsynthese nach dem Silberkontaktverfahren.....	111
Tabelle 5-4:	Prozessbewertungen der entwickelten Formaldehydsyntheseverfahren.....	112
Tabelle 5-5:	Verfahrenseigenschaften der Trioxansynthese nach dem Verfahren von Grützner [265].....	113
Tabelle 5-6:	Prozessbewertungen des entwickelten Trioxansyntheseverfahrens.....	114
Tabelle 5-7:	Prozessbewertungen des entwickelten OME ₁ -Syntheseverfahrens.....	116
Tabelle 5-8:	Prozessbewertungen des entwickelten OME ₃₋₅ -Syntheseverfahrens nach Route A.....	119

Tabelle 5-9:	Prozessbewertungen des entwickelten OME ₃₋₅ -Syntheseverfahrens nach Route B	121
Tabelle 5-10:	Prozessbewertungen des entwickelten OME ₃₋₅ -Syntheseverfahrens Route C	123
Tabelle 5-11:	Zusammenfassung der Energiebedarfe und PtF-Wirkungsgrade der untersuchten Ethersynthesen ($\eta_{PtMeOH} = 0,58$, $1 L_{DE} = 35,9 \text{ MJ} = 1,80 \text{ kg Methanol}$ ($H_u, \text{Methanol} = 19,82 \text{ MJ/kg}$))	124
Tabelle 5-12:	Zusammenfassung der Energiebedarfe und PtF-Wirkungsgrade der untersuchten höheren Alkoholsynthesen ($\eta_{PtMeOH} = 0,58$, $1 L_{DE} = 35,9 \text{ MJ} = 1,80 \text{ kg Methanol}$ ($H_u, \text{Methanol} = 19,82 \text{ MJ/kg}$))	135
Tabelle 6-1:	Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: $t(\text{Reaktion}) = 4 \text{ h}$, $5\% \text{ Pt/C}$, $m(\text{Katalysator, trocken}) = 250 \text{ mg}$, $c(\text{NaOH}) = 450 \text{ mmol/L}$, $c(\text{EtOH}) = 600 \text{ mmol/L}$. Umsatz und Selektivität werden aus dem Anteil der flüssigen Produkte erhalten.	151
Tabelle 6-2:	Ermittelte Parameter für den Verlauf der Selektivität in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Ethanol mit einem exponentiellen Fit.	155
Tabelle 6-3:	Ergebnisse der katalytischen Experimente: $t(\text{Reaktion}) = 4 \text{ h}$, $T = 150^\circ\text{C}$, $m(\text{Katalysator, feucht}) = 0.25\text{g}$, $c(\text{NaOH}) = 0.45\text{mmol/L}$, $c(\text{EtOH}) = 0.60 \text{ mol/L}$. Tabelle in Anlehnung an [281]	157
Tabelle 6-4:	Experimentelle Ergebnisse der bimetalischen Katalysatoren. a) $S_{n\text{-Bbutan-1-ol}} = 5.90\%$, $S_{2\text{-Ethylbutan-1-ol}} = 15.03\%$, b) $S_{2\text{-Methylpentan-1-ol}} = 6.00\%$; Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Reaktor}} = 70\text{mL}$, $t_{\text{Reaktion}} = 4\text{h}$, $T_{\text{Reaktion}} = 150^\circ\text{C}$, $c_{\text{EtOH}} = 1600\text{mM}$, $c_{\text{NaOH}} = 0.45\text{mM}$; Lösungsmittel Methanol, $m_{\text{Katalysator}} = 0.25\text{g}$, $w_{\text{Metall}} = 5\%$, Molverhältnis der Metalle beträgt 99:1	159
Tabelle 6-5:	Berechnete TOF für die bimetalischen Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Reaktor}} = 70\text{mL}$, $t_{\text{Reaktion}} = 4\text{h}$, $T_{\text{Reaktion}} = 150^\circ\text{C}$, $c_{\text{EtOH}} = 1600\text{mM}$, $c_{\text{NaOH}} = 0.45\text{mM}$; Lösungsmittel Methanol, $m_{\text{Katalysator}} = 0.25\text{g}$, $w_{\text{Metall}} = 5\%$, Molverhältnis der Metalle beträgt 99:1	161
Tabelle 6-6:	Ausbeuten für SiO ₂ basierte Katalysatoren in der Guerbet Reaktion für die Synthese von 1-Oktanol Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Reaktor}} = 2\text{mL}$, $t_{\text{Reaktion}} = 4\text{h}$, $T_{\text{Reaktion}} = 150^\circ\text{C}$, $c_{\text{NaOH}} = 0.45\text{mM}$; Lösungsmittel Ethanol, $\beta_{\text{Katalysator}} = 3.5\text{mg/mL}$, $w_{\text{Metall}} = 5\%$, Molverhältnis Ni:Pt = 99:1	164
Tabelle 7-1:	Szenarien für Methanolgestehungskosten im Jahr 2030	172

Abkürzungsverzeichnis

ACC	Jährliche Kapitalkosten, <i>annual capital costs</i>
AEL	Alkalische Elektrolyse
BEA	Beta Zeolithgruppe
CAC	Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH
CAPEX	Investitionsausgaben, <i>capital expenditures</i>
DAC	<i>Direct Air Capture</i>
DME	Dimethylether
FLH	Volllaststundenzahl, <i>full load hours</i>
FT	Fischer-Tropsch
GC/MS	Kopplung eines Gas-Chromatographiegerätes (GC) mit einem Massenspektrometer (MS)
Ho	Oberer Heizwert
Hu	Unterer Heizwert
LPG	Autogas, <i>liquified petroleum gas</i>
MEA	Monoethanolamin
MeOH	Methanol
MtG	Methanol-to-Gasoline Verfahren
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OME	Polyoxymethyldimethylether
OPEX	Betriebskosten, <i>operational expenditures</i>
PEM	Protonen-Austausch-Membran, <i>proton exchange membrane</i>
PSRK	Predictive Soave Redlich Kwong
PV	Photovoltaik
RWGS	reversible Wassergas-Shift-Reaktion
SOEL	<i>Solid Oxide Electrolysis</i>
TRL	<i>Technology Readiness Level</i>
TUF	Technische Universität Bergakademie Freiberg
UNIFAC	<i>Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients</i>
vdz	Verband deutscher Zementwerke
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

1 Einleitung

Die Einleitung stellt dem Leser kurz die Zieldefinitionen (Abschnitt 1.1), das methodische Vorgehen (Abschnitt 1.2) und den Aufbau (Abschnitt 1.3) dieses Abschlussberichtes vor.

1.1 Aufgabenstellung und Zieldefinition

Das Verbundvorhaben geht davon aus, dass Methanol auf Basis von industriellem oder biologischem CO₂ oder langfristig aus der Gewinnung von CO₂ aus der Luft und aus regenerativ gewonnenem Wasserstoff zunächst per Schiff und Bahn oder ggf. Pipeline importiert wird. Zur weiteren Nutzung in Europa wird das Methanol dann bedarfsgerecht zu verschiedenen Kraftstoffen weiterverarbeitet, um den Transportsektor und hier zunächst die Bestandsflotte und längerfristig vornehmlich den Langstrecken- und Schwerlastverkehr mit erneuerbarem Kraftstoff zu versorgen. Im Bereich der Prozesssimulation und Systembetrachtung hat das IEK-14 des Forschungszentrums Jülich die folgenden Arbeitspakete mit den zugehörigen, zentralen Fragestellungen bearbeitet:

Ziel des Arbeitspaketes A – Methanolproduktion – ist die Analyse der CO₂-Quellen Industrie, Biomasse und Luft, sowie der Wasserstofferzeugung und der Methanolsynthese. Zentrale Fragestellungen der Unterarbeitspakete sind dabei:

- **A1 (CO₂-Wäsche in industriellen Gebieten), A2 (Kohlenstoff aus Biomasse und Siedlungsabfällen) und A3 (CO₂-Abtrennung aus der Luft):** Welche Potenziale liegen für die jeweiligen Quellen vor? Welche Technologien mit welcher technologischen Reife stehen zur Abtrennung bereit? Wie hoch ist der energetische Aufwand der Abtrennung?
- **A4 (Elektrolyse):** Welche Technologien stehen zur Wasserstofferzeugung bereit, wie hoch ist der Energieaufwand?
- **A5 (Methanolsynthese):** Wie ist die CO₂-basierte Synthese von Methanol aufgebaut? Wie hoch ist die Effizienz der Synthese? Welche Betriebsmittel werden benötigt?

Ziel des Arbeitspaketes B – Veredelung von Methanol zu Kraftstoffen – ist unter anderem die Synthese von auf Methanol basierten Kraftstoffen. Zum Inhalt des Arbeitspakets zählten theoretische Analysen von OME₃₋₅ und DME, die Katalysatorforschung für die Synthese von 2-Butanol/Isobutanol (*i*-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol) und 1-Oktanol im Labormaßstab, sowie die MtG Synthese an der Demonstrationsanlage der TU Freiberg. Zentrale Fragestellungen der Unterarbeitspakete sind dabei:

- **B2 (2-Butanol/*i*-Butanol):** Mit welcher industriell umsetzbaren Reaktion kann Methanol in 2-Butanol/*i*-Butanol in einer kohlenstoffeffizienten Synthese umgewandelt werden? Wie muss ein Katalysator geartet sein, um hohe Selektivitäten zu erzeugen?

- **B4 (1-Oktanol):** Wie kann die Produktselektivität in Richtung höherer linearer Alkohole beeinflusst werden?

Ziel dieses Arbeitspaketes E – Produktionspfade klimaneutraler Kraftstoffe – ist die Weiterverarbeitung von Methanol in die Folgeprodukte OME₃₋₅, 2-Butanol, MTG, 1-Oktanol und DME technisch und ökonomisch zu analysieren und bewerten. Zentrale Fragestellungen der Unterarbeitspakete sind dabei:

- **E1 (Kraftstoffe und Syntheserouten):** Mit welchem Wirkungsgrad und mit welcher Kohlenstoffeffizienz lässt sich Methanol in die definierten Folgeprodukte umwandeln?
- **E3 (Ökonomische Analyse):** Mit welchen Investitions- und Betriebskosten ist die jeweilige Umwandlung verbunden? Welche Produktgestehungskosten ergeben sich hieraus in Abhängigkeit der Kosten für Methanol?
- **E4 (Systemanalytische Betrachtung):** Wie schneiden die untersuchten Routen zu alternativen Synthesewege hinzu klimaneutralen Kraftstoffen ab? Welche Markteinführungsoptionen für die unterschiedlichen Mobilitätsbereiche ergeben sich aus der techno-ökonomischen Analyse?

Zur Beantwortung der Fragestellungen kann zum Teil auf die Erfahrungen aus anderen Projekten zurückgegriffen werden. FZJ und RWTH sind Partner im ALIGN-CCUS Projekt, welches sich experimentell mit der DME-Erzeugung und mit der Erweiterung zu höheren Ethern, wie OME₁ und OME₃₋₅ beschäftigt. Methylnal (OME₁) wird zudem im POWER-to-X/ KOPERNIKUS-Projekt grundlegend experimentell untersucht.

1.2 Methodisches Vorgehen

Die Fragestellungen im Arbeitspaket A werden durch eine detaillierte Literaturanalyse beantwortet. Das grundlegende methodische Vorgehen zur Beantwortung der vorgestellten Fragestellungen des Arbeitspaketes E basiert auf der Simulation unterschiedlicher Prozessschritte der wasserstoffbasierten Kraftstoffproduktion mit anschließender standardisierter Kostenrechnung. Für die Prozesssimulation wird dabei Prozesssimulationssoftware verwendet. Die detaillierte Methodik wird in Kapitel 4 vorgestellt. Zur Einordnung dieses Arbeitspaketes in den Gesamtkontext zeigt Abbildung 1-1 die vollständige Prozesskette der methanolbasierten Kraftstoffproduktion. Das Prozessfließbild zeigt, dass im ersten Schritt Methanol über Wasserstoff aus erneuerbarem Strom und Kohlendioxid aus unterschiedlichen Quellen synthetisiert wird, was in Arbeitspaket A detailliert analysiert wurde. Dieses zentrale Zwischenprodukt wird in einem zweiten Syntheseschritt in Arbeitspaket E in die Folgeprodukte umgewandelt, welche im Verbundvorhaben OME₃₋₅, 2-Butanol, MTG, 1-Oktanol und DME sind. Als Ergebnis kann jeweils eine Aussage zu der Effizienz und den Kosten der Umwandlungsschritte getroffen werden. Die Informationen der

beiden Arbeitspakete A und E können zusammen mit externen Literaturangaben genutzt werden, um die Gesamteffizienz und –kosten der vollständigen, in Abbildung 1-1 gezeigten, Prozessketten zu berechnen. Dies ermöglicht einen Vergleich mit alternativen Syntheserouten hinzu alternativen Kraftstoffen.

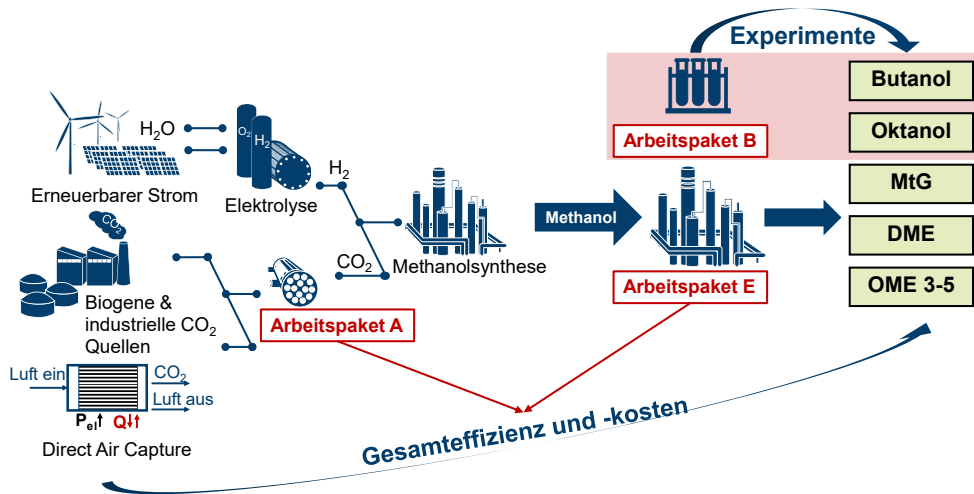


Abbildung 1-1: Gesamtfließbild der methanolbasierten Kraftstoffsynthese der im Verbundvorhaben betrachteten Zielprodukte.

1.3 Struktur des Abschlussberichtes

Der Abschlussbericht ist in sechs Kapiteln aufgeteilt, welche im Folgenden kurz beschrieben werden:

- Kapitel 1: In Kapitel 1 erfolgt die Einleitung in diesen Abschlussbericht mit der Zieldefinition, den Leitfragen, dem methodischen Vorgehen und der Kurzfassung der Struktur.
- Kapitel 2: Die Literaturanalyse in Kapitel 2 basiert grundsätzlich auf der Auswertung von Veröffentlichungen aus verschiedenen wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Bereichen. Sie bietet die Grundlage zum Vergleich und zur Einordnung der im Verbundvorhaben erzielten Ergebnisse.
- Kapitel 3: Dieses Kapitel stellt die fünf in Arbeitspaket A bearbeiteten Unterarbeitspakete vor. Dazu gehört die Analyse der CO₂ Quellen Industrie, Biomasse und Luft, sowie eine Vorstellung der aktuellen Elektrolysetechnologien und der Methanolsynthese.

-
- Kapitel 4: Kapitel 4 stellt die Methodik und die technischen und ökonomischen Randbedingungen und Annahmen vor. Dabei ermöglicht das standardisierte Verfahren einen einheitlichen Vergleich der Kraftstoffrouten mithilfe definierter Leistungskennzahlen.
- Kapitel 5: Kapitel 5 stellt die Ergebnisse der Prozessmodellierung der Umwandlung von Methanol in die Zielprodukte vor (**AP E1**). Zur Modellierung der notwendigen Teilschritte werden Informationen aus Kapitel 2 genutzt. Für jede Synthese werden die in Kapitel 4 definierten Leistungskennzahlen berechnet und anschließend miteinander verglichen.
- Kapitel 6: Kapitel 6 zeigt experimentelle Ergebnisse für die Synthese von Butanol und Oktanol anhand von Katalysatormaterialien, die literaturgestützt synthetisiert wurden. TAP-Untersuchungen geben Einblick in den Reaktionsmechanismus, während Konzentrations- und Temperatureinflüsse am Beispiel des Platinkatalysators diskutiert werden. Auf den Grundlegenden Erkenntnissen von monometallischen Katalysatoren, werden im weiteren bimetallische Katalysatoren für die Butanolsynthese entwickelt und Amin-funktionalisierte Katalysatoren in der Oktanolsynthese untersucht.
- Kapitel 7: Mithilfe der detaillierten Prozessmodellierung können in Kapitel 7 die Investitions- und Betriebskosten der Umwandlung von Methanol in die Zielprodukte bestimmt werden (**AP E3**). Um die Produktgestehungskosten der Methanol-Folgeprodukte zu bestimmen, werden zusätzlich zukünftige Methanolgestehungskosten analysiert. Hierzu wird auf Grundlage einer Literaturstudie zu zukünftigen Wasserstoffgestehungskosten aus Kapitel 2 die Abhängigkeit der Methanolgestehungskosten von den Wasserstoff- und Kohlendioxidkosten dargestellt. Aus der Analyse werden Szenarien der Methanolgestehungskosten für das Betrachtungsjahr 2030 entwickelt, wodurch zusammen mit den Umwandlungskosten von Methanol in Zielprodukte die Produktgestehungskosten angegeben werden können.
- Kapitel 8: Den Abschluss bildet eine systemanalytische Betrachtung der Ergebnisse in Kapitel 8. Dazu werden zunächst zur Einordnung in den Gesamtkontext die erzielten Ergebnisse mit Literaturangaben verglichen. Anschließend werden weitere Kriterien wie die Kompatibilität zur bestehenden Infrastruktur, die Einhaltung von Kraftstoffnormen, industrielle Erfahrungen und Einschätzungen und CO₂-Bilanzen betrachtet. Hierdurch können je Kraftstoff Markteinführungsszenarien, sowie Handlungsempfehlungen für die Markteinführung entwickelt werden.
-

2 Literaturanalyse im Themenfeld alternative Kraftstoffe

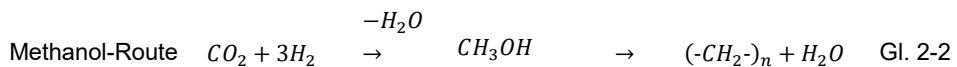
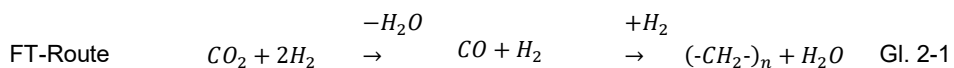
Das folgende Kapitel stellt den für das Verbundvorhaben relevante Literatur vor. Dazu zählt ein Überblick des Stands der Forschung der synthetischen Kraftstoffproduktion, Positionspapiere zum Bedarf synthetischer Kraftstoffe, sowie aktuelle ökonomische Analysen zu Produktgestehungskosten von Methanol.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Literaturstudie wurde im Rahmen der durch dieses Projekt geförderten Dissertation von Felix Schorn [1] an der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen erarbeitet.

2.1 Stand der Forschung der synthetischen Kraftstoffproduktion

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung und Entwicklung der synthetischen Kraftstoffproduktion und deren Anwendung. Dabei liegt der Fokus auf wasserstoffbasierten Routen zur Erzeugung flüssiger erneuerbarer Kraftstoffe mit Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle. Für die daneben ebenfalls zahlreich existierenden Routen zur biologischen Erzeugung von alternativen Kraftstoffen wird auf die Reviews von Ragauskas, Williams [2] sowie Schaub and Vetter [3] verwiesen. Die ebenfalls diskutierten Routen zur Produktion gasförmiger Kraftstoffe [4] werden nicht betrachtet.

Im Bereich der synthetischen Kraftstoffproduktion aus Wasserstoff und Kohlendioxid stehen in der wissenschaftlichen Literatur insbesondere zwei Routen im Fokus [5, 6]. Diese sind die Fischer-Tropsch (FT) Route und die Methanolroute, welche qualitativ mit ihren Reaktionsschritten und Produkten in Abbildung 2-1 dargestellt sind. Sind Kohlenwasserstoffe das Zielprodukt, zeigen Gl. 2-1 und Gl. 2-2 die chemischen Gesamtgleichungen der Routen.



Pro erzeugter $(-\text{CH}_2-)$ Gruppe werden demnach jeweils drei Wasserstoffmoleküle benötigt, da der im Kohlendioxid enthaltene Sauerstoff über eine zweifache Bildung von Wasser abgespalten werden muss. Demnach ist die maximale Wasserstoffausbeute für sauerstofffreie Produkte auf diesen Routen jeweils 33 %. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Routen ist die Beschaffenheit der Zwischenprodukte. So ist Methanol im Vergleich zu Synthesegas (CO , H_2) bei Umgebungsbedingungen flüssig und kann leicht transportiert werden.

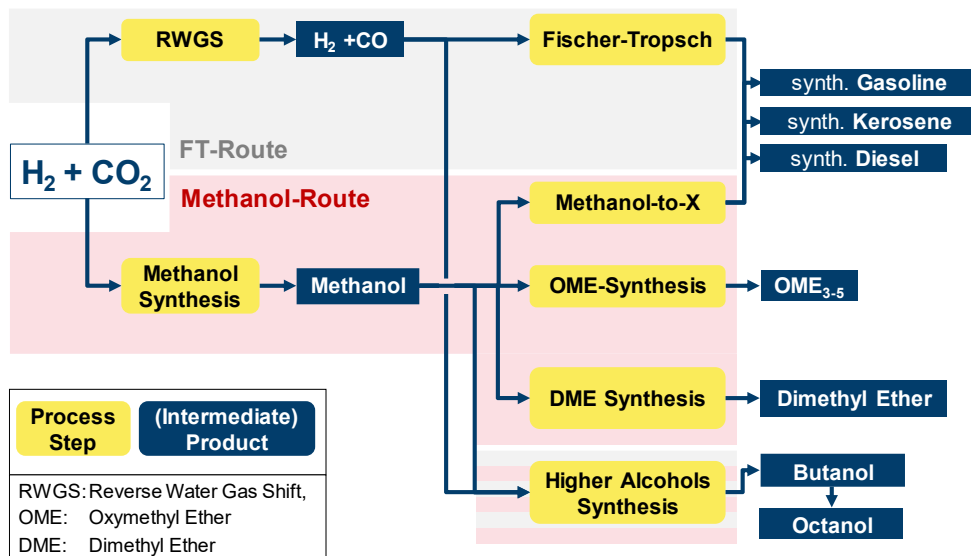


Abbildung 2-1: Vereinfachter Überblick der Syntheserouten basierend auf Wasserstoff und Kohlendioxid (eigene Darstellung)

Die obere Hälfte von Abbildung 2-1 zeigt die Fischer-Tropsch Route in Grau hinterlegt. In dieser wird zunächst über eine reversible Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) ein Synthesegas, bestehend aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid hergestellt, welches Ausgangsprodukt der anschließenden Fischer-Tropsch Synthese ist. Diese liefert nach einer Aufbereitung so genannte „Drop-In“ Kraftstoffe, welche der chemischen Zusammensetzung der fossilen Verkehrskraftstoffe Benzin, Kerosin und Diesel entsprechen [7]. Diese Kraftstoffe sind attraktiv, da ein sofortiger Einsatz in der Bestandsflotte ohne Anpassungen möglich ist. Die Fischer-Tropsch Synthese wurde in den 1920er Jahren entwickelt und wird seitdem kommerziell vornehmlich zur Erzeugung synthetischer Kraftstoffe aus Kohle oder Erdgas eingesetzt [8]. Aktuelles Beispiel ist eine 2012 in Katar eröffnete erdgasbasierte Fischer-Tropsch Synthese mit 140.000 Barrel pro Tag Produktionskapazität [9]. Wegen der langjährigen Erfahrung und damit verbundenen ausgereiften Technik wird der Fischer-Tropsch Synthese innerhalb der Suche nach Routen zur Produktion treibhausgasneutralen Kraftstoffen eine hohe Bedeutung zugesprochen. So ist diese Bestandteil multipler wissenschaftlicher Studien zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe [10-14]. Aufgrund dieses Status werden die wichtigsten Prozessabläufe und –randbedingungen im Anhang in Kapitel 10 vorgestellt.

Die untere Hälfte der Abbildung 2-1 zeigt die im Verbundvorhaben verfolgten Methanol-(MeOH)-Routen in Rot hinterlegt. Die direkte Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 stellt hierbei den ersten Prozessschritt dar. Aufgrund der zentralen Bedeutung dieser Synthese innerhalb dieses Verbundvorhabens wurde diese bereits technisch in Arbeitspaket A detailliert analysiert. Ein Überblick der aktuellen ökonomischen Analysen der Methanolsynthese erfolgt in Kapitel 2.2. Das Produkt Methanol kann direkt verwendet oder im zweiten Reaktionsschritt

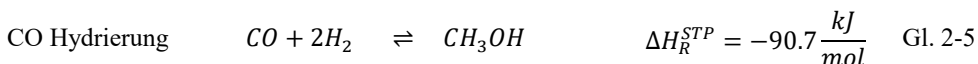
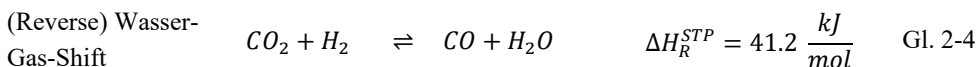
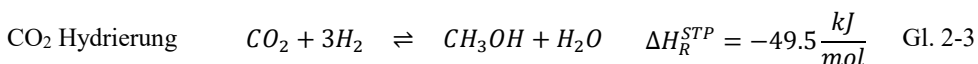
zu einer Bandbreite an möglichen Kraftstoffen umgesetzt werden. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 2-1 gezeigten Synthesen der Prozessschritte nach der Methanolsynthese jeweils aus mehreren weiteren Reaktionsschritten bestehen können. Die im Verbundvorhaben entwickelten Synthesewege zu den fünf Zielprodukten werden dabei in Kapitel 5 vorgestellt. Dabei sind möglichst kurze Synthesewege zu bevorzugen, da jeder Umwandlungsschritt mit Wirkungsgradverlusten verbunden ist. Aus Methanol können über die Methanol-to-X Synthese ebenfalls die aus der FT-Synthese bekannten Drop-In Kraftstoffe synthetisiert werden [15]. Dies gilt insbesondere für die Benzinsynthese [16], Wege zur Herstellung von Mitteldestillaten (Diesel und Kerosin) sind allerdings auch beschrieben [15]. Zusätzlich zu den konventionellen und normgerechten Kraftstoffen ist über Methanol ebenfalls die Synthese von unterschiedlichen alternativen Kraftstoffen für den Verkehrssektor möglich. Als erster Folgeprodukt von Methanol zur Anwendung als Verkehrskraftstoff gilt Dimethylether (DME) [17]. Die Synthese aus Methanol ist dabei Stand der Technik. Der bei leichtem Druckaufschlag (5-10 bar) flüssige Stoff bietet ohne direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung ein hohes Potenzial zur Verbesserung der Abgasemissionen. Durch die hohe Verdampfungsneigung und Zündwilligkeit wird DME als „für den Dieselmotor sehr geeignet“ bezeichnet [18]. Die Synthese von Oxymethylenether (OME) ist dagegen ein mehrstufiges Verfahren, welches über unterschiedliche Routen und Zwischenprodukte (Formaldehyd, Trioxan, Dimethylether) zum gewünschten Produkt der Kettenlänge drei bis fünf (OME₃₋₅) führt [19-21]. Hauptmotivation der Synthese von OME₃₋₅ sind die exzellenten Verbrennungseigenschaften aufgrund der ebenfalls fehlenden direkten Kohlenstoff-Kohlenstoff Verbindungen und des hohen Sauerstoffanteils [22]. Diese ermöglichen eine nahezu rußfreie Verbrennung von OME₃₋₅ bei gleichzeitiger Erhöhung der Effizienz in kompressionsgezündeten Verbrennungsmotoren, da der sonst beobachtete Trade-off zwischen Ruß-/Partikelbildung und Stickoxidbildung entfällt [23, 24]. Zuletzt ist durch die Kombination beider Routen ebenfalls die Synthese höherer Alkohole möglich. Schemme et al. [25] zeigen einen Weg auf, über Methanol und Synthesegas aus einem RWGS die höheren Alkohole Butanol und Oktanol zu synthetisieren. Die Motivation zur Erzeugung höherer Alkohole liegt erneut in einer Kombination aus vorteilhaften Verbrennungs- und Abgasemissionseigenschaften gegenüber konventionellen fossilen Kraftstoffen. Trindade und dos Santos [26] berichten von niedrigeren Ruß-, Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen bei Zugabe von 5 Vol.-% Butanol in Diesel bei gleichzeitiger Zunahme der Effizienz um 1-2 Prozent. Nair und Meenakshi [27] geben einen detaillierten Überblick über die Verwendung von Butanol in Motoren und dessen Vorteile gegenüber Ethanol. Neben den guten Verbrennungseigenschaften sind die geringe Wasserlöslichkeit, die gute Mischbarkeit mit konventionellem Benzin und die hohe Energiedichte hervorstechend. Butanol ist weiterhin als Zumischkomponente mit bis zu 15 Vol.-% in regulärem Benzin zugelassen. Somit stellt Butanol eine kurzfristig einsetzbare Komponente zur Treibhausgasreduktion dar. Über Butanol ist ebenfalls der C₈-Alkohol Oktanol über eine Aldolkondensation herstellbar [25]. Oktanol kann dabei in kompressionsgezündeten Verbrennungsmotoren eingesetzt werden und ist somit eine Dieselalternative [28]. Experimentelle Untersuchungen in Hoppe et al. [29] zeigen einen

Rückgang der Rußemissionen beim Einsatz von Oktanol um 90 % in Teillast und um 33 % in Vollast gegenüber fossilem Diesel unter Einhaltung der Stickoxid Grenzwerte.

2.2 Techno-ökonomische Analysen der erneuerbaren Methanolsynthese

Ausgangsprodukt aller Produktionsrouten im Verbundvorhaben ist nach Kapitel 1 erneuerbares Methanol. Dessen Erzeugung und die damit verbundenen Kosten wurde bereits intensiv in der wissenschaftlichen Literatur diskutiert [30-35]. Detaillierte Überblicke über den aktuellen Stand der erneuerbaren Methanolsynthese geben Roode-Gutzmer et al. [36], Goeppert et al. [37] und Wernicke et al. [38]. Das folgende Kapitel stellt die vorhandenen Synthesewege vor, geht auf die bereits existierenden Prozessmodelle zur Simulation der Methanolsynthese ein und präsentiert aktuelle Kostenschätzungen.

Zur Herstellung von Methanol sind grundsätzlich mehrere Synthesewege bekannt. Konventionell wird Methanol aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff mittels der Niederdruck-Methanolsynthese hergestellt [39]. Dieses Synthesegas kann wiederum über verschiedene Wege gewonnen werden. In der Regel wird fossil basiertes Erdgas über Dampfreformierung, partielle Oxidation oder autotherme Reformierung eingesetzt [39]. Alternative Quellen neben Erdgas sind auf der fossilen Seite Kohle oder Kokereigas [40] und auf der regenerativen Seite Synthesegas aus der Vergasung von Biomasse [41]. Für die großtechnische erneuerbare Produktion von Methanol ist die strombasierte Methanolerzeugung durch Wasserstoff aus Wasserelektrolyse und Kohlendioxid die in der wissenschaftlichen Literatur am häufigsten diskutierte Option [42-45]. Hier reagieren die Edukte Wasserstoff und Kohlendioxid bei Drücken zwischen 50-100 bar und Temperaturen von 220-280 °C [46]. Die dabei ablaufenden Reaktionen zeigen Gl. 2-3 bis Gl. 2-5 [47]. Aus der Stöchiometrie der Gesamtreaktionsgleichung in Gl. 2-3 ergibt sich ein Wasserstoffbedarf von 0,1875 kg/kg_{MeOH} und ein Kohlendioxidbedarf von 1,375 kg/kg_{MeOH}. Eingesetzt werden können die auch in der konventionellen Methanolsynthese verwendeten Cu/Zn/Al₂O₃ Katalysatoren, wobei an verschiedenen Materialien zur Verbesserung der Ausbeute, Selektivität und Raum-Zeit Ausbeute geforscht wird [48, 49].



Schemme et al. [50] bewerten sowohl die Synthese von Methanol aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid als auch aus Wasserstoff und Kohlendioxid mit einem *Technology Readiness Level* von 9, wobei signifikante Unterschiede zwischen den beiden Synthesewegen bestehen. Marlin et al. [42] analysieren die Vor- und Nachteile der CO₂-basierten Synthese im Vergleich zur CO-basierten Route. Neben der Möglichkeit, Methanol regenerativ zu erzeugen, werden die höhere Selektivität für Methanol und damit die geringere Menge an Nebenprodukten als Vorteile genannt, sowie die milderen Reaktionsbedingungen durch die geringere Wärmeentwicklung bei den ablaufenden Reaktionen. Als Nachteile werden die geringere Reaktivität der kohlendioxidbasierten Synthese im Vergleich zur Produktion mit Kohlenmonoxid haltigem Synthesegas und die inhärente Produktion von Wasser innerhalb des Reaktors hervorgehoben [42]. Als Beispiel für eine bereits bestehende Methanolproduktion aus Wasserstoff und Kohlendioxid kann die Anlage von Carbon Recycling International in Island genannt werden. Seit 2011 wird dort mit einer aktuellen Kapazität von 4 kt/a unter Verwendung von Kohlendioxid aus einem geothermischen Kraftwerk kommerziell erneuerbares Methanol hergestellt [51]. Weiterhin plant das Konsortium „Liquid-Wind“, bestehend aus den Firmen Alfa Laval, Carbon Clean, Haldor Topsoe, Siemens Energy und Worley, die Produktion von aus erneuerbarem Wasserstoff und biogenem CO₂ basiertem Methanol [52]. Bis 2030 sollen mindestens zehn Anlagen mit einer jeweiligen Kapazität von 51 kt/a fertig gestellt sein, wobei die Produktion der ersten Anlage 2024 beginnen soll.

Technische und ökonomische Analysen der Methanolsynthese sind in der wissenschaftlichen Literatur bereits zahlreich vorhanden. Dabei existieren einerseits Veröffentlichungen, welche sich auf aktuelle technische Forschungsschwerpunkte konzentrieren, wie zum Beispiel die Abbildung der korrekten Reaktionskinetik [46, 53], innovative Reaktorkonzepte [17], die Katalysatorforschung [54] oder der Einfluss einer dynamischen Fahrweise [55]. Andererseits liegen unterschiedliche techno-ökonomische Studien vor, in welchen sowohl die Gesamteffizienz der Synthese, sowie die Methanolgestehungskosten im Fokus stehen [33, 34, 56-58]. Brynolf et al. [59] geben in einem Review von 2018 ein Intervall der Umwandlungseffizienz der wasserstoff bzw. CO₂-basierten Methanolsynthese zwischen 69-89 % bezogen auf den unteren Heizwert an. Die seitdem veröffentlichten Studien von Hank et al. [60] und Schemme et al. [50] liegen mit 80,8 %, beziehungsweise 87,9 % innerhalb dieses Intervalls. Somit kann ein erheblicher Anteil der in Wasserstoff gespeicherten chemischen Energie in Methanol umgesetzt werden. Dies wird weiter im Detail in Arbeitspaket A5 in Kapitel 3.6 untersucht. Im Bereich der ökonomischen Analyse zeigt Schemme [20] den maßgeblichen Einfluss der Wasserstoffkosten auf die Methanolgestehungskosten. Diese machen beim gewählten Basisfall von 4,6 €/ kg_{H₂} 84 % der Methanolgestehungskosten aus, weitere 9 % entfallen auf die Bereitstellung von Kohlendioxid bei CO₂-Kosten von 70 €/t. Die Methanolgestehungskosten aus Schemme [20] sind zusammen mit den in Nyari et al. [61] zusammengestellten Ergebnissen aus der wissenschaftlichen Literatur [32, 62-64] in Abbildung 2-2 angegeben. Auch hier zeigt sich die starke Abhängigkeit der Methanolgestehungskosten von den Wasserstoffkosten. Nyari et al. [61] heben allerdings hervor, dass ein direkter Vergleich der Daten aufgrund von unterschiedlichen technischen und

ökonomischen Randbedingungen nicht immer möglich ist. Die Erkenntnisse aus Abbildung 2-2 können grundsätzlich auf alle wasserstoffbasierten Synthesen übertragen werden. So ist die starke Abhängigkeit der Produktgestehungskosten synthetischer Kraftstoffe von den Wasserstoffkosten [44, 61], beziehungsweise den Stromerzeugungskosten [31, 43, 65] in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben. Dabei hängen die Wasserstoffkosten wiederum zum Großteil von den Stromgestehungskosten ab [66-68]. Durch den aktuellen und zukünftig weiter prognostizierten Rückgang der erneuerbaren Stromerzeugungskosten, insbesondere in weltweiten Vorzugsregionen, existieren weitere Studien zur Prognose der zukünftigen Wasserstoffgestehungskosten.

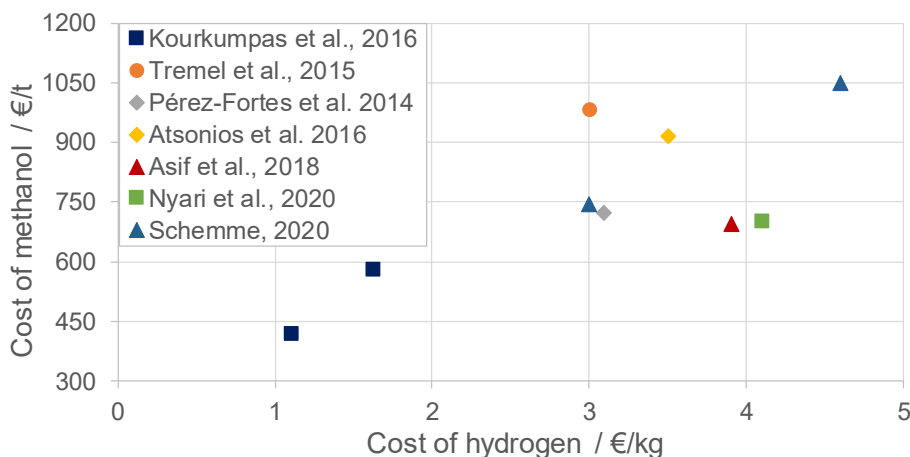


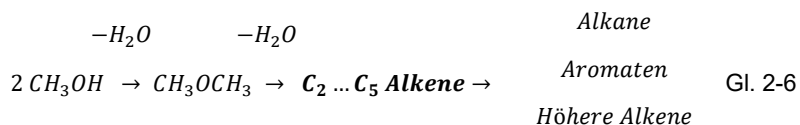
Abbildung 2-2: Methanolgestehungskosten (*Cost of methanol*) als Funktion der Wasserstoffkosten (*Cost of hydrogen*) nach Zusammenstellung von Nyári, Magdeldin [61] und Erweiterung durch Daten von Schemme [20]

Fasihi und Breyer [69] geben für das Jahr 2030 Wasserstoffkosten mit 31-61 €/ MWh_{H₂,HHV} an, was 1,2-2,4 €/ kg_{H₂} entspricht. Darüber hinaus prognostiziert eine aktuelle Studie des Hydrogen Council [70] ebenfalls für 2030 Wasserstoffproduktionskosten von 1,35-2,00 \$/ kg für drei verschiedene globale Produktionsstandorte in Chile, Saudi-Arabien und Australien. Eine allgemeinere Studie der Internationalen Agentur für Erneuerbare Energien [68] berichtet von vergleichbaren Wasserstoffproduktionskosten für das Jahr 2030 von unter 2 €/ kg für optimale PV- und Windstandorte und etwa 3 €/ kg für durchschnittliche Standorte. Gallardo et al. [71] berechnen die Wasserstoffproduktionskosten in Chile mit verschiedenen Solarstromtechnologien und Elektrolyseurtypen mit 1,7-3,4 \$/ kg im Jahr 2025. Unterdessen haben Heuser et al. [67] ein detailliertes Produktions- und Verteilungsnetz für die Wasserstoffherzeugung in Patagonien auf der Basis von Windkraft entwickelt. Inklusive Kompression und Pipeline-Transport wurden Wasserstoffkosten von 2,73 €/ kg errechnet. Schließlich stellen Hank et al. [60] die Produktions- und Verteilungskosten verschiedener erneuerbarer Energieträger dar. Für das Jahr 2030 und den Produktionsstandort "West-

"Sahara" wurden Gesamtkosten für die Wasserstoffproduktion vor Ort von 90 €/MWh_{Hu} (3,0 €/kg) und 126 €/MWh_{Hu} (4,2 €/kg) für Deutschland als Zielland, ermittelt. Die höheren Kosten im Vergleich zu den bisher vorgestellten Studien lassen sich mit dem hohen Detaillierungsgrad dieser Studie erklären. Neben den Strom- und Investitionskosten für die Elektrolyse wurden auch die Kosten für die Meerwasserentsalzung, einen Wasserstoffmotor zur Strom- und Wärmeerzeugung, eine Wasserstoffkaverne und eine Verflüssigungsanlage sowie die Produktspeicherung einbezogen. Dennoch kann mit der dargestellten Spanne der erwarteten Wasserstoffproduktionskosten von 1,35-3 €/kg im Jahr 2030 festgestellt werden, dass die Herstellkosten von Wasserstoff im Vergleich zu aktuellen Kosten von 4-6 €/kg [68, 70] innerhalb der nächsten Dekade deutlich zurück gehen werden.

2.3 Methanol-zu-Kohlenwasserstoffe Synthese

Die formselektive Umwandlung von Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen an Zeolithkatalysatoren wurde in den 1970er Jahren von Forschenden des ExxonMobil-Konzerns erstmals demonstriert [16]. Nach Stöcker [15] ermöglicht diese Technologie grundsätzlich beinahe alles aus Methanol zu erzeugen, was auch aus Rohöl produziert werden kann. Dadurch wurde sie zunächst entwickelt, um aus Kohle und Erdgasvorkommen hochwertige Rohölprodukte wie Alkene und Kraftstoffe herzustellen. Den grundsätzlichen Ablauf der Kohlenwasserstoffbildung zeigt Abbildung 2-3. Der erste Schritt ist die Dehydratisierung von Methanol-zu-Dimethylether (DME) und Wasser [72, 73]. Im Anschluss erfolgt unter erneuter Abspaltung von Wasser die Bildung von leichten Olefinen, bevor diese weiter zu Paraffinen und Aromaten weiter reagieren [72]. Pro umgesetztem Methanolmolekül wird demnach ein Wassermolekül abgespalten, wonach Wasser 56 Gew.-% des Produktes ausmacht. Die ablaufenden Reaktionen sind exotherm mit einer Reaktionswärme von 1,74 MJ/kg Methanol [74]. Die realen Reaktionsmechanismen sind deutlich komplexer. Daher wird im Folgenden auf den aktuellen Stand der Wissenschaft der Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe eingegangen. Im Anschluss erfolgt eine Übersicht der Folgeprodukte aus Methanol.



2.3.1 Reaktionsmechanismus

Nach Yarulina, Chowdhury [75] wurden über 20 Vorschläge für unterschiedliche Reaktionsmechanismen von Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen unterbreitet. Obwohl bereits 1986 die erste industrielle Anlage zur Erzeugung von Benzin aus Methanol in Betrieb genommen wurde, ist der Bildungsmechanismus durch die Entdeckung des Dual-Zyklus erst seit 2006 in der wissenschaftlichen Literatur belegt. Seither besteht Einigkeit, dass in den Poren der Zeolithen

simultan zwei Zyklen ablaufen [75], welche in Abbildung 2-3 abgebildet sind. Ausführliche Darstellungen zur aktuellen Forschung auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffbildung aus Methanol sind in der wissenschaftlichen Literatur vorhanden [72, 75-77].

Auf der linken Seite in Abbildung 2-3 ist der Methylierungs-/Spaltzyklus, auch Alkenzyklus genannt, abgebildet. Kurzkettige Alkene werden hier durch sequenzielle Methylierungsschritte zu höheren Alkenen transformiert und zerfallen teilweise danach in kurzkettige Alkene zurück. Als Produkte entstehen hier mehrheitlich Alkene mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen (C_{3+}) [75]. Auf der rechten Seite ist der simultan ablaufende Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus, auch Aromatenzyklus genannt, abgebildet. Bei diesem Zyklus reagiert Methanol mit in Poren eingefangenen Methylbenzolen zu höheren (Poly-) Methylbenzolen. Von diesen wird im Anschluss bei zwei bis drei vorhandenen Methylgruppen Ethen und bei vier bis sechs Methylgruppen Propen abgespalten. Die Produkte dieses Zyklus sind demnach vornehmlich Ethen und Propen. Aufgrund der beteiligten Methylbenzole, ist dieser Zyklus in zu kleinen Hohlräumen sterisch gehemmt [78]. Somit läuft dieser Zyklus nur in Zeolithen ab, welche einen ausreichend großen Hohlraum bieten. Verbunden werden beide Zyklen durch die Aromatisierung höherer Alkene aus dem Alkenzyklus, welche dann dem Aromatenzyklus dienen, siehe Abbildung 2-3. Daneben werden auch Alkene durch den Transfer von Wasserstoffatomen zu Alkanen und Aromaten zu Cycloalkanen hydriert.

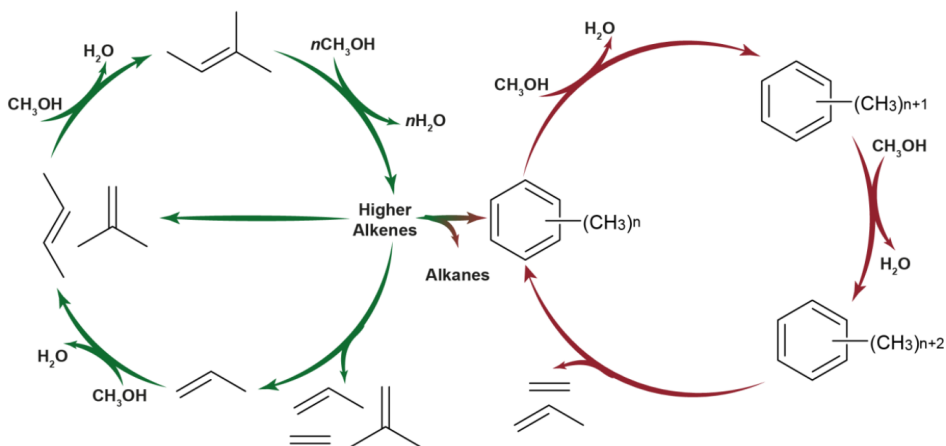


Abbildung 2-3: Prinzipskizze des Dualzyklus zur Bildung von Alkenen aus Methanol, bestehend aus Alkenzyklus (links) und Aromatenzyklus (rechts) [75]

Je nach eingesetztem Zeolith kann einer der beiden Zyklen gehemmt oder verstärkt werden. Dabei besteht ein Zeolith grundsätzlich aus einem Aluminosilikatgerüst, welches aus Silizium- und Aluminiumkationen besteht, die von Sauerstoffanionen verbunden werden [79]. Somit entsteht ein dreidimensionales Gebilde aus SiO_2 und AlO_2 Elementen, welches zahlreiche geometrische Formen annehmen kann [79, 80]. Die Geometrie und das Verhältnis an Silizium

zu Aluminium haben dabei Einfluss auf den Ablauf des Dualzyklus, wobei erhöhte Aluminiumgehalte zu verstärkter Bildung von Aromaten und somit zum Aromatenzyklus führen [75]. Voraussetzung zum Ablauf des Aromatenzyklus sind ausreichend große Hohlräume innerhalb der Geometrie des Zeolithen. Die Geometrie der zwei hauptsächlich in der Industrie zu Umsetzung von Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen eingesetzten Katalysatoren ZSM-5 und SAPO-34, sowie die in der Forschung eingesetzten Katalysatoren ZSM-22 und BEA zeigt Abbildung 2-4 links und rechts. Eine zu den vier Katalysatoren passende Produktverteilung aus Olsbye, Svelle [76] ist in der Mitte angeordnet. Die Katalysatoren unterscheiden sich zunächst an der maximalen Größe der Fenster, durch welche Moleküle diffundieren können. Diese Fenster bestehen aus Ringen aus acht, zehn oder zwölf Silizium-Atomen und bieten daher unterschiedlich viel Raum zum Ablauf von Reaktionen und zum Durchlass unterschiedlicher Molekülgrößen [76]. SAPO-34 besteht aus einer 8-Ring Struktur, welche Hohlräume bildet, die über verzweigte Porengänge miteinander verbunden sind. Diese geräumigen Strukturen bieten ausreichend Raum für die Bildung von polymethylierten Aromaten, wodurch der Aromatenzyklus zum dominierenden Mechanismus der Produktbildung wird [75]. Diese Aromatenmoleküle und höheren Alkene können aufgrund der kleinen Porenöffnungen, den Katalysator allerdings nicht verlassen, was am Produktspektrum in Abbildung 2-4 zu erkennen ist. Dieses besteht hauptsächlich aus Ethen und Propen, da diese Moleküle klein genug sind, um durch die engen Porenöffnungen an die äußere Katalysatoroberfläche zu diffundieren. Mit fortschreitender Reaktionszeit oligomerisieren die in den Katalysatorzwischenräumen gefangenen Aromaten zu polyzyklischen Aromaten oder formen sogenannte „Cluster“, die aus mehreren aneinander gelagerten Aromatmolekülen bestehen. Diese blockieren durch ihre Größe die Porenstruktur und führen zu einer relativ schnellen Deaktivierung, welche durch einen starken Rückgang des Methanolumsatzes gekennzeichnet ist [76].

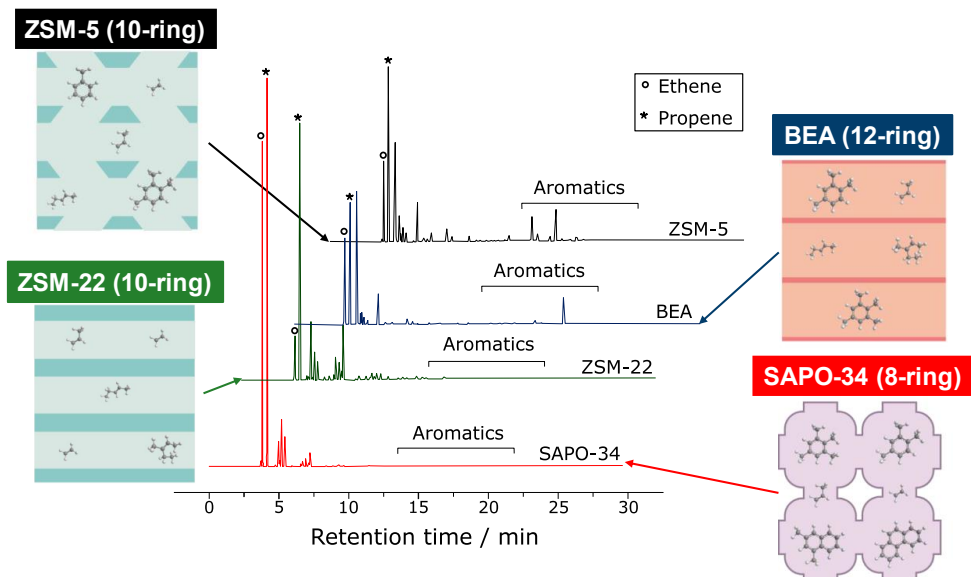


Abbildung 2-4: GC/MS der Produktverteilung von SAPO-34, ZSM-22, ZSM-5 und BEA bei 400 °C und gesamtem Methanolumsatz [76]. Katalysatorgeometrien aus Yarulina, Chowdhury [75].

Die ZSM-22 und ZSM-5 Katalysatoren bestehen aus 10-Ring Strukturkanälen. Diese Kanäle verlaufen im Fall von ZSM-22 parallel, wohingegen sich diese beim ZSM-5 Katalysator schneiden [76]. An den Schnittstellen der Kanäle entstehen so Hohlräume, in welchen der Aromatenzyklus ablaufen kann. Somit können beide Zyklen ablaufen, was auch am breiten Produktspektrum in Abbildung 2-4 zu erkennen ist. Die weiteren Porengänge des Katalysators gegenüber SAPO-34 verhindern weiterhin eine schnelle Deaktivierung des Katalysators [75]. So berichten Müller et al. [81] von Kohlenstoffablagerungen von unter 1 Gew.-% bezüglich der Kohlenstoffbilanz innerhalb der ersten fünf Stunden, mit abnehmender Bildungsrate über die Reaktionszeit. Durch die fehlenden Hohlräume des ZSM-22 wird der Aromatenzyklus unterdrückt. Dies ist in Abbildung 2-4 durch das Fehlen von Aromaten in der Produktverteilung und dem geringen Anteil an Ethen zu erkennen. Innerhalb der Forschung wird diese Eigenschaft genutzt, um Katalysatoren zur Herstellung einer aromatenfreien Kohlenwasserstoffmischung aus Methanol herzustellen [82, 83]. Innerhalb der 12-Ring Fenster der BEA Katalysatoren ist die Bildung von Ethen und Propen über den Aromatenzyklus möglich [75]. Weiterhin zeigt die Produktverteilung in Abbildung 2-4 ebenfalls einen Peak im Bereich der C₄-Fraktion. Dieser ist typisch für die größere Porenstruktur des Katalysators, da hier auch höhere Aromaten entstehen können und somit auch Butene abgespalten werden [75, 84]. Somit überwiegt im BEA-Katalysator der Aromatenzyklus, welcher allerdings durch die größeren Fenster ebenfalls Isobutene produziert [77]. Dies führt nach Ruddy et al. [85] zu einer hohen Ausbeute an Isobuten und Isobutan von 35-40 %. Die Bildung von Aromaten und die Reaktivierung von Isobutan zu Isobuten kann nach Schaidle et al. [86] durch eine

Einbringung von Kupfer in den Katalysator (Cu-BEA) und die Hinzugabe von Wasserstoff während der Reaktion erreicht werden. Dies bewirkt, dass das Isobuten über den Alkenzyklus zu höheren Alkenen weiter reagieren kann und insgesamt ein aromatenfreies Produkt entsteht [86].

Weitere Einflussparameter auf den Ablauf des Dualzyklus und somit die Produktverteilung sind der Druck, die Temperatur und die Verweilzeit [72]. Hohe Verweilzeiten und hohe Temperaturen verstärken dabei jeweils den Alkenzyklus, was somit zu vermehrter Bildung von C₃+ Alkenen führt [75]. Grundsätzlich sind Temperaturen oberhalb von 300 °C für einen vollständigen Methanolumsatz notwendig, wohingegen Temperaturen über 500 °C zu einer vermehrten Zersetzung von Methanol in Synthesegas (Wasserstoff und Kohlenmonoxid) führen [72]. Eine Erhöhung des Druckes führt dagegen zu einer vermehrten Bildung von Aromaten [72].

2.3.2 Folgeprodukte von Methanol

Die unterschiedlichen Eigenschaften und die dadurch resultierenden Produktzusammensetzungen der im letzten Abschnitt vorgestellten Katalysatoren haben zu unterschiedlichen industriell genutzten Grundprozessen innerhalb der Kohlenwasserstoffsynthese aus Methanol geführt. Abbildung 2-5 zeigt schematisch, dass diese genutzt werden können, um unterschiedliche Verkehrskraftstoffe zu synthetisieren. Auf der einen Seite sind die auf Alkene spezialisierten Methanol-to-Olefins Prozesse (MtO) die Ausgangsreaktion. Diese lassen sich erneut in Prozesse unterteilen, welche den SAPO-34 und den ZSM-5 Katalysator nutzen [72]. Prozesse mit SAPO-34 Katalysator weisen als Zielprodukt ein ausgeglichenes Verhältnis an Ethen und Propen vor. Prozesse, welche den ZSM-5 Katalysator verwenden, sind auf höhere Alkene ab Propen spezialisiert. Aus den Produkten der MtO-Synthese können im Anschluss eine Vielzahl an Folgeprodukten für unterschiedlichste Anwendungsbereiche in weiteren Syntheseschritten hergestellt werden [87]. Neben den auf Alkenen spezialisierten Routen wird auf der anderen Seite über das Methanol-to-Gasoline Verfahren industriell ebenfalls aus Methanol direkt Benzin (engl. *Gasoline*) hergestellt. Hierbei wird vorwiegend der ZSM-5 Katalysator eingesetzt, welche zur Einstellung der Produktverteilung modifiziert werden kann [88]. Durch Nutzung eines BEA-Zeolithen und Zugabe von Wasserstoff zeigen Tan, Talmadge [89] einen Prozess zur Erzeugung eines aromatenfreien Benzinkraftstoffes auf. Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Technik und die verfügbaren techno-ökonomischen Analysen der für das Verbundvorhaben relevanten Prozesse zu Benzin und höheren Alkoholen dargestellt. Für den technischen Stand der Ether-Routen wird auf den ALIGN-CCUS Abschlussbericht verwiesen.

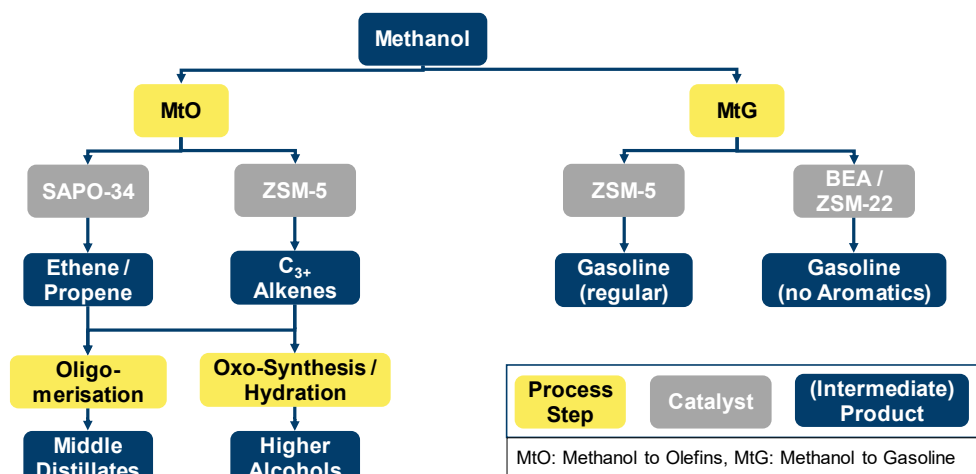


Abbildung 2-5: Qualitative Übersicht der Folgeprodukte von Methanol über Reaktionen an Zeolithen

2.3.2.1 Methanol-zu-Benzin

Die Herstellung von Benzin aus Methanol war die erste kommerzielle Umsetzung der Methanol-zu-Kohlenwasserstoff Synthese mit der ursprünglichen Motivation, aus abgelegenen Erdgasvorkommen über das Zwischenprodukt Methanol, ein höherwertiges und einfach zu transportierendes Produkt zu erzeugen [72]. Dies geschah in einer von 1986-1996 betriebenen MtG-Anlage in Neuseeland mit einer Produktionskapazität von 570 kt/a. Grund für die Stilllegung der MtG-Anlage war ein starker Rückgang des Rohölpreises, wodurch die Anlage nicht mehr wirtschaftlich betrieben werden konnte [74]. Das Blockfließbild der Anlage zeigt Abbildung 2-5. Methanol wird bei 300-320 °C und 26-27 bar zuerst in einem adiabaten Festbettreaktor zu einer Gleichgewichtsmischung bestehend aus Dimethylether (DME), Methanol und Wasser umgewandelt. Nach Pérez-Uriarte, Ateka [90] zeigt es sich aus thermodynamischer und reaktionstechnischer Sicht vorteilhaft, das Methanol bereits in einem Vorreaktor zu Dimethylether (R-DME) umzusetzen. Die Gleichgewichtsmischung wird zusammen mit zurückgeführten leichten Gasen bei 350-420 °C und 19-23 bar in einem adiabaten Festbettreaktor in Kohlenwasserstoffe mithilfe des ZSM-5 Katalysators umgesetzt. Im Anschluss wird das Produkt in den *Recyclestrom*, einen aus leichten Kohlenwasserstoffen bestehenden *Purgestrom* (engl. *Purge*), Wasser und die gewünschte Kohlenwasserstoffmischung aufgeteilt, welche zu 80 Gew.-% aus der gewünschten C₅-C₁₀ Benzinfraktion besteht [72]. Dabei ist Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) das aufgrund der Formselektivität des ZSM-5 Katalysators größte Molekül, welches diesen verlassen kann [72]. Dieses ist aufgrund des geringen Schmelzpunktes von 79 °C eine unerwünschte Komponente, welche eine zusätzliche Aufbereitung des Rohbenzins (Abbildung 2-6, engl. *raw gasoline*) zwingend macht [72].

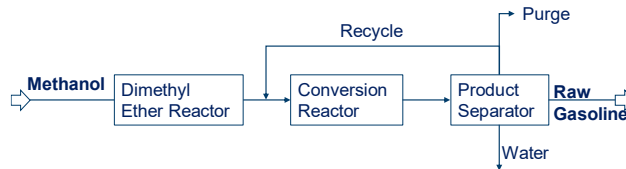


Abbildung 2-6: Schematisches Prozessfließbild der konventionellen MtG-Synthese nach Schmidt, Reichelt [72].

Das in Abbildung 2-6 dargestellte und von ExxonMobil vertriebene Verfahren wurde von 2006-2014 insgesamt an sechs Standorten mit Produktionskapazitäten zwischen 1,6-1.000 kt/a in den USA und China lizenziert. Weiterhin werden drei kommerzielle MtG-Anlagen in China mit einem vom *Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science* entwickelten Prozess in den Größenordnungen 100-200 kt/a betrieben [91]. Neben den industriell eingesetzten MtG Prozessen wurden in den 1980er und 1990er Jahren noch weitere Konzepte von der Firma Mobil mit Wirbelschichtreaktoren [92, 93] und weiteren wie UOP/Norsk Hydro, Lurgi und Haldor Topsøe entwickelt, welche in der weiterführenden Fachliteratur detailliert beschrieben sind [74, 94, 95]. Aufgrund der Möglichkeit, Methanol erneuerbar über Wasserstoff und CO₂ oder über die Vergasung von Biomasse zu erzeugen (vergleiche Kapitel 2.2), hat der Methanol-to-Gasoline Prozess im Zuge der Suche nach Treibhausgas mindernden Technologien neue Aufmerksamkeit erhalten. Ein aktuelles Beispiel ist ein Konsortium der Firmen Siemens Energy, Porsche, AME, ENAP und Enel, welche eine auf Wasserstoff und CO₂ basierte Methanol-Produktion mit anschließender MtG-Synthese in Chile planen [96]. Ab 2022 soll in einer Pilotanlage etwa 0,1 kt/a erzeugt werden, welche auf eine industrielle Anlage mit Erzeugungskapazitäten von 41 kt/a in 2024 und 413 kt/a in 2026 ausgebaut werden soll. Hierbei kommt der konventionelle MtG-Prozess von Exxon-Mobil zum Einsatz [96]. Dieser ist mit seinen Eigenschaften zweier Weiterentwicklungen in Abbildung 2-7 gegenüber gestellt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

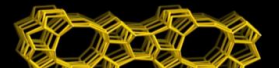
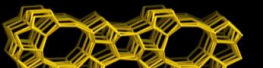
Exxon-Mobil MtG	NREL High-Octane MtG ("MtG-NREL")	CAC Syngas-to-Fuel Process ("MtG-TUF")
T ≈ 310-370 °C p ≈ 19-23 bar	T ≈ 177-225 °C p ≈ 6-9 bar	T ≈ 290-320 °C p ≈ 4-6 bar
		
ZSM-5 (10 ring)	Cu-BEA (12 ring)	ZSM-5 "modified"
Fixed-bed adiabatic	Fixed-bed adiabatic	Fixed-bed isothermal
MeOH → DME → Gasoline	MeOH → DME → Gasoline	MeOH → single step → Gasoline

Abbildung 2-7: Vergleich des konventionellen MtG Prozesses von ExxonMobil [72] gegenüber zwei innovativen Verfahren von MtG-NREL [89] und MtG-TUF [88, 97, 98]

Die erste Weiterentwicklung ist ein von Tan, Talmadge [89] vorgestelltes Verfahren zur Herstellung von hochoktanigem Benzin (engl. *High-Octane MtG*) auf Basis von

Biomassevergasung. Dieses wird am National Renewable Energy Laboratory (NREL) entwickelt und daher im weiteren Verlauf der Arbeit als „MtG-NREL“ bezeichnet. Zusätzlich zeigt Abbildung 2-7 ein an der TU Bergakademie Freiberg (TUF) innerhalb einer Pilotanlage demonstriertes und vom Chemieanlagenbau Chemnitz (CAC) vertriebenes MtG-Verfahren [99]. Diese Weiterentwicklung wurde von Seifert et al. [100] vorgestellt, von Stahlschmidt [101] analysiert und wird im folgendem als „MtG-TUF“ bezeichnet. Dabei handelt es sich um das im Verbundvorhaben analysierte Verfahren. Im Vergleich zum konventionellen Prozess zeigen beide innovativen Verfahren mildere Reaktionsrandbedingungen, wobei insbesondere die Reaktionstemperatur im Fall von MtG-NREL mit 177-225 °C deutlich geringer ausfällt. Insgesamt verfolgt das MtG-NREL Verfahren das Ziel, einen hochoktanigen, aber dennoch nahezu aromatenfreien Benzinkraftstoff zu synthetisieren [85]. Dies wird durch den Einsatz eines Cu-modifizierten BEA-Katalysators und durch die Zugabe von zusätzlichem Wasserstoff in den Reaktor erreicht. Die geforderte Klopfestigkeit wird anstatt von Aromaten durch einen hohen Anteil an verzweigten Alkanen erreicht. Aufgrund der fehlenden aromatischen Verbindungen wird die vorgegebene Destillationskurve der Norm EN 228 allerdings nicht eingehalten [102]. Daher kann das hergestellte Benzin aus heutiger Sicht nur als Blendkomponente verwendet werden. Das Verfahren ist unter Laborbedingungen erprobt [103, 104], was einem *Technology Readiness Level* (TRL) von 3-4 entspricht. Gegenüber dem konventionellen und dem MtG-NREL Verfahren ermöglicht das MtG-TUF Verfahren eine direkte Synthese von Benzin aus Methanol ohne das Zwischenprodukt Dimethylether (DME). Dies wird durch einen isothermen Reaktor mit Salzsäurekreislauf und einem modifizierten ZSM-5 Katalysator erreicht [88, 97, 98]. Indem die Temperatur im Reaktor innerhalb eines kleinen Fensters von 290-320 °C gehalten wird, kann Benzin mit höherer Klopfestigkeit und geringerem Duroolgehalt hergestellt werden, was die Nachbehandlung im Vergleich zum konventionellen Konzept reduziert [88]. Eine Pilotanlage mit dieser Technologie mit einer Kapazität von 120 l/h Benzin wird seit 2010 betrieben und ist Teil dieses Verbundvorhabens (siehe Arbeitspaket B2).

Prozesssimulationen der MtG Synthese sind in der Literatur vorhanden, wobei unterschiedliche Randbedingungen und Bilanzräume nur einen qualitativen Vergleich erlauben. Durch die vorgestellten komplexen Reaktionsabläufe in Reaktor werden für dessen Implementation in die Prozesssimulation experimentell bestimmte Produktzusammensetzungen benötigt. Diese sind in der frei verfügbaren wissenschaftlichen Literatur nur begrenzt verfügbar. So stellten Henning und Haase [105] im Jahr 2021 ein MtG-Konzept vor, welches auf Biomassevergasung mit zusätzlicher Wasserstoffzugabe beruht. Der PtF-Wirkungsgrad liegt dabei bei 48,2 %. Die Zusammensetzung des MtG-Reaktors beruht dabei allerdings auf den ersten Beschreibungen des konventionellen ExxonMobil Prozesses im Jahr 1977 von Chang [106]. Grund dafür ist, dass aktuellere Prozesszusammensetzungen in der für die Prozesssimulation erforderlichen Detailtiefe des konventionellen ExxonMobil-Prozesses nicht verfügbar sind. Die seitdem stattgefundenen Entwicklungen des konventionellen Prozesses [107] können somit nicht abgebildet werden. Dies betrifft insbesondere den hohen Anteil an leichten Gasen von 45 Gew.% in Chang [106], der zu einer

geringen Benzinausbeute führt. Innerhalb des Verbundvorhabens werden Prozessdaten der an der TU Bergakademie Freiberg betriebenen MtG-Pilotanlage genutzt, um eine detaillierte Prozesssimulation durchzuführen.

2.3.2.2 Methanol-zu-höheren-Alkoholen

Nach Abbildung 2-5 ist ebenfalls eine Synthese von höheren Alkoholen aus Methanol über den Zwischenschritt der Alkensynthese möglich. Schemme, Breuer [25] und Ndaba, Chiyanzu [108] zeigen dabei auf, dass Butanol grundsätzlich entweder über eine Aldolkondensation von Ethanol zu Butanol oder über eine Oxo-Synthese von Propen mit Synthesegas hergestellt werden kann. Mit dem Ausgangsprodukt Methanol kann somit über das vorgestellte MtO-Verfahren Propen als Edukt der Oxo-Synthese hergestellt werden. Bei diesem Verfahren werden Alkene zunächst mit Synthesegas zu Aldehyden synthetisiert, um anschließend zum entsprechend höheren Alkohol umgewandelt werden zu können [109, 110]. Dieses von Otto Roelen im Jahr 1938 entwickelte Verfahren stellt den aktuellen Stand der Technik zur Erzeugung von Alkoholen aus petrochemisch gewonnenen Alkenen dar [25]. Schematisch ist die Oxo-Synthese in Abbildung 2-8 am Beispiel der Butanolsynthese dargestellt. Propen wird mit Synthesegas zu Butanal an Rhodium-Katalysatoren hydroformuliert [109]. Anschließend folgt eine Hydrierung des Butanals zu Butanol. Innerhalb der Oxo-Synthese entstehen sowohl n- als auch iso-Butanol. Nach der Analyse unterschiedlicher Oxo-Synthese Verfahren in Tuta and Bozga [111] können dabei je nach Katalysator und Prozessrandbedingungen Verhältnisse zwischen n- und iso-Butanol zwischen 1:1 bis 30:1 erreicht werden.

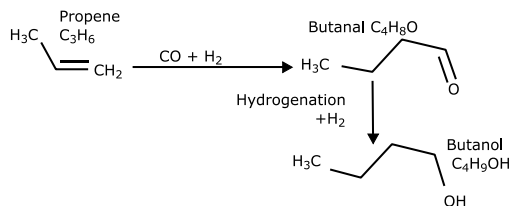
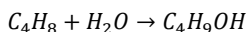


Abbildung 2-8: Prozessablauf der Oxo-Synthese am Beispiel der Butanolsynthese aus Propen und Synthesegas [25]

Neben der Oxo-Synthese können Alkohole auch über die Hydratisierung der Alkene des MtO-Prozesses erzeugt werden [112, 113]. Dabei entstehen nach der Markownikow-Regel sekundäre und tertiäre Alkohole, da die OH-Gruppe an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom gebunden wird [113, 114]. Industriell von Bedeutung sind dabei die Ethanolherstellung aus Ethen, die Isopropanolherstellung aus Propen, sowie die 2-Butanolsynthese aus Buten [113]. Die Synthese kann indirekt in flüssiger Phase über den Einsatz von konzentrierter Schwefelsäure oder direkt in der Gasphase durchgeführt werden [113]. Ein Prozess zur direkten Erzeugung des für den Einsatz im Verkehrssektor in Frage kommenden Butanols wurde von der Deutsche Texaco AG entwickelt [115]. Hierbei wird das Buten an Ionenaustauschharzen bei 120-180 °C und 50-70 atm zu Butanol hydratisiert. Die Reaktionsgleichung zeigt Gl. 2-7. Aufgrund der Reduzierung des Volumens wird die

Alkoholproduktion nach dem Prinzip von Le Chatelier bei hohen Drücken und geringen Temperaturen verstärkt [113]. Nach Neier et al. [116] können Umsätze von über 50 % erreicht werden, was allerdings gleichzeitig bedeutet, dass eine gasförmige Rückführung notwendig ist.



Gl. 2-7

Die Prozessmodellierung der wasserstoffbasierten Butanolsynthese über die Aldolkondensation von Ethanol zu Butanol in Schemme [20] zeigte einen Power-to-Fuel-Wirkungsgrad von 46 % für n-Butanol. Eine kombinierte Nutzung der MtO-Produkte Propen und Buten zur Kombination der Oxo-Synthese und der Hydratisierung wurde bislang nicht untersucht. Eine Schemazeichnung dieses Verfahrens zeigt Abbildung 2-9. Durch die Reformierung der neben Propen und Buten im MtO-Prozess entstehenden Nebenprodukte ist eine Bereitstellung des benötigten Synthesegases für die Oxo-Synthese nach Schemme [20] grundsätzlich möglich.

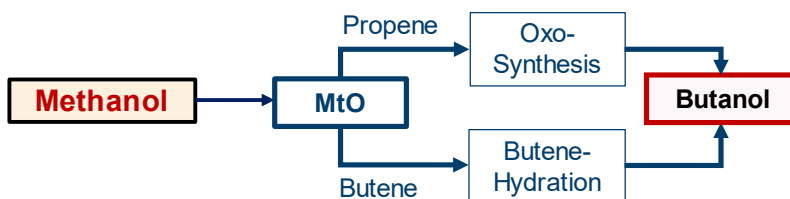


Abbildung 2-9: Schemazeichnung der kombinierten Butanolsynthese aus den Produkten Propen und Buten der MtO-Synthese

3 Ergebnisse Arbeitspaket A: Methanolproduktion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der fünf Unterarbeitspakete in Arbeitspaket A vorgestellt. Diese wurden laut Projektplan bis M10 fertig gestellt und spiegeln somit den Stand der Literatur zum Mai 2019 dar.

3.1 CO₂-Wäsche in industriellen Gebieten

Zur Produktion synthetischer Kraftstoffe kann das benötigte CO₂ aus drei Quellen entnommen werden. Neben CO₂ aus Biomasse (AP A2) und der Umgebung (AP A3) bieten sich industrielle Punktquellen an, welche CO₂-haltige Abgase in großen Mengen produzieren. Auf die unterschiedlichen Abscheidetechnologien, Potenziale und Energieverbräuche wird in diesem Kapitel eingegangen. Industrielle CO₂-Punktquellen können in energie- und prozessbedingte eingeteilt werden. Energiebedingte CO₂-Emissionen, wie sie bei der Stromproduktion durch die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern entstehen, können unter den Treibhausgasmindevorgaben nicht als CO₂-Quellen für Power-to-Fuel Anwendungen betrachtet werden. Daher wird im nachfolgenden Kapitel der Fokus auf die prozessbedingten CO₂-Emissionen in Deutschland und weltweit gelegt. Nach einer Vorauswahl der Quellen mit den höchsten Potenzialen, wird auf die vorhandenen Abscheidetechnologien eingegangen und deren jeweilige Eignung für die ausgewählten Quellen diskutiert. Falls möglich werden Synergieeffekte mit einer möglichen, parallel ablaufenden, Wasserelektrolyse aufgezeigt. Der Abschluss des Kapitels bildet einen Vergleich der Energiebedarfe der vorgestellten Technologien.

3.1.1 Potenziale industrieller CO₂-Emissionen

Abbildung 3-1 zeigt die prozessbedingten CO₂-Emissionen der deutschen Industrie für das Jahr 2018, basierend auf Daten des statistischen Bundesamtes [117]. Aus den insgesamt 49,2 Mt CO₂ entstammen 90 % den drei Industriezweigen Stahlerzeugung, Zement- und Keramikherstellung und der chemischen Industrie. Mit den aus diesen drei Quellen theoretisch verfügbaren 44,4 Mt CO₂ wären nach Abbildung 3-1 32,36 Mt Methanol herstellbar. Dies entspräche 43 % der weltweiten Methanolproduktion des Jahres 2015 von 75 Mt Methanol [118] und ist somit ein signifikantes Potenzial.

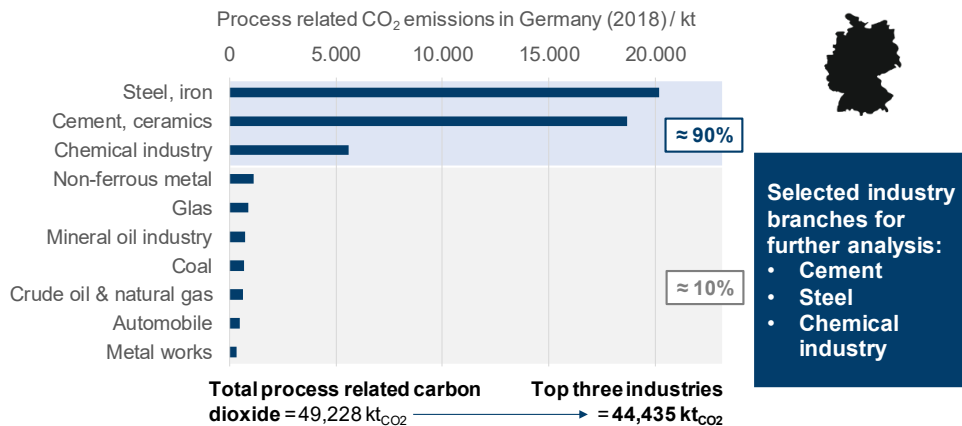
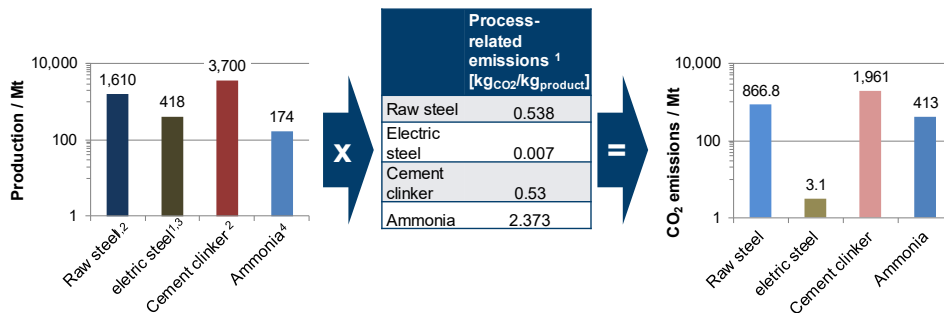


Abbildung 3-1: Prozessbedingte CO₂-Emissionen der deutschen Industrie für das Jahr 2018 [117].

Abbildung 3-2 zeigt, dass auch global Zement mit etwa 1.961 Mt den höchsten Teil prozessbedingten CO₂-Emissionen aufweist. Damit emittiert die Zementindustrie allein ca. 5 % der globalen CO₂-Emissionen von 37 Gt [119]. Die in Abbildung 3-2 angegebenen Werte sind hierbei mit den Emissionsfaktoren des nationalen Treibhausgasberichtes [120] und den jeweiligen Jahresproduktionen [121-123] berechnet.



¹ Strogies and Gniffke, 2018 - Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990–2016.

² U.S. Geological Survey, - Mineral Commodity Summaries,

³ worldsteel association - [Steel statistical yearbook 2017](#)

⁴ CEP Magazine, [Introduction to Ammonia Production](#)

Abbildung 3-2: Weltweite Stahl, Zement und Ammoniakerstellung und die daraus resultierenden CO₂-Emissionen

3.1.2 Entstehung der prozessbedingten CO₂-Emissionen

Abbildung 3-3 zeigt das Prozessfließbild einer **Zementherstellung**. Die prozessbedingten CO₂-Emissionen entstehen hierbei im Kalzinierungsschritt von Kalziumcarbonat (CaCO₃) zu Kalziumoxid (CaO) im Drehofen. Hierbei werden 0,53 kg_{CO2} pro kg Klinker freigesetzt [120].

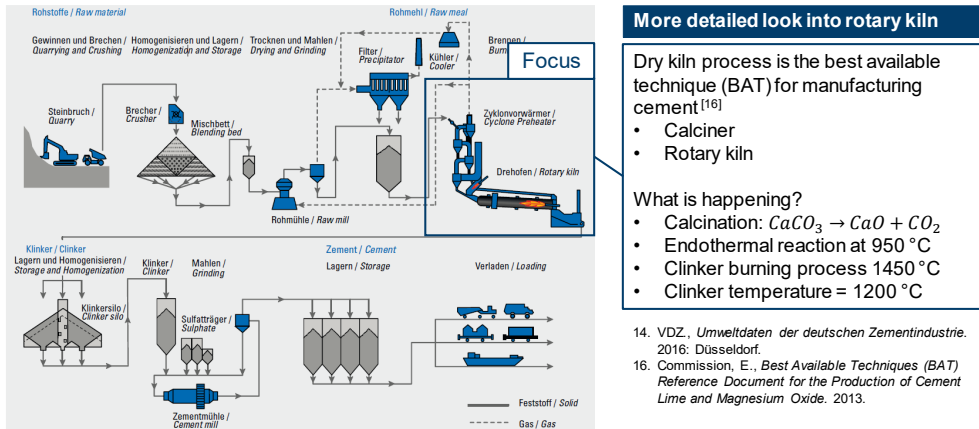
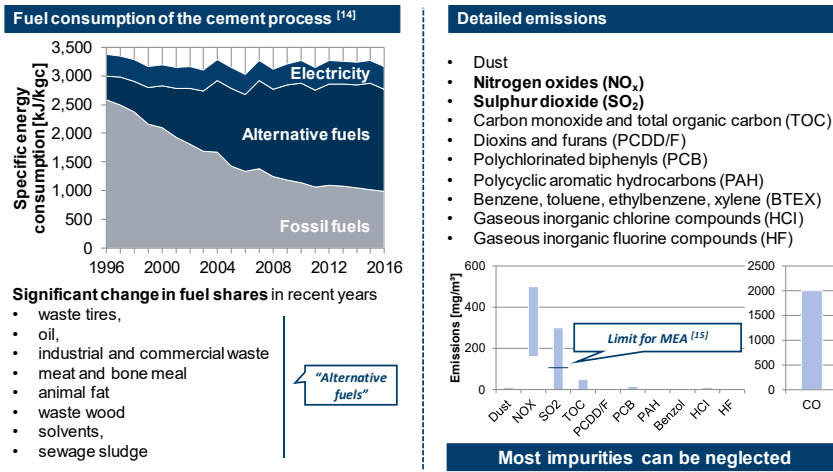


Abbildung 3-3: Prozessfließbild der Zementherstellung [124] mit Fokus auf den Drehofenprozess

Zusätzlich entstehen CO₂-Emissionen durch die Wärmebereitstellung des Hochofens, wodurch insgesamt etwa 0,85 kg_{CO2} pro kg Klinker emittiert werden [125]. Abbildung 3-4 zeigt, dass der Anteil alternativer Brennstoffe wie z.B. Altreifen, Industrie- und Gewerbeabfälle oder Klärschlamm in den letzten 20 Jahren deutlich gestiegen ist, wodurch der Anteil fossiler Brennstoffe nur noch etwa 28 % beträgt [124]. Im Abgas des Drehofens sind unterschiedliche Schadstoffemissionen vorhanden, siehe Abbildung 3-4 rechts. Durch die in Roh- und Brennstoffen gebundene Sulfide und Sulfate entsteht Schwefeldioxid zwischen 200-300 mg/m³. Dies stellt eine Herausforderung für nachgeschaltete CO₂-Abscheidetechnologien, wie die Aminwäsche (MEA) dar.



14. V.D.Z., Umweltdaten der deutschen Zementindustrie, 2016; Düsseldorf

15. Ruppert, J. CO₂-Emissionen der Zementindustrie: Möglichkeiten zur Abscheidung und Nutzung, 2017

Abbildung 3-4: *Links:* Kraftstoffzusammensetzung und Energieverbrauch der Zementindustrie
rechts: Emissionszusammensetzung des Drehofenabgases

Während der **Stahlproduktion** entsteht CO₂ prozessbedingt durch die Reduktion von Eisenerzen (vornehmlich Magnetit: Fe₃O₄, und Hämatit: Fe₂O₃) durch ein kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel (Koks, Kohle, Öl, Gas) zu metallischem Eisen [125]. Tabelle 3-1 zeigt auf der linken Seite die dabei ablaufenden Reaktionen, bei denen Kohlenstoffdioxid gebildet wird. Auf der rechten Seite sind die parallel ablaufenden Reduktionsreaktionen mit dem ebenfalls im Hochofen vorhandenen Wasserstoff aufgetragen. Die Umstellung der Stahlproduktion auf reine Reduktion mit Wasserstoff wird aktuell diskutiert und wissenschaftlich untersucht [126-128]. Bei einem kompletten Umbau der Stahlproduktion auf Wasserstoffbetrieb, würden somit das während des Reduktionsprozesses entstehende CO₂ für mögliche Power-to-Fuel Anwendung nicht mehr zur Verfügung stehen.

Tabelle 3-1: Reduktion von Eisenerzen durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff [129]

Reaktion mit Kohlenmonoxid	Reaktion mit Wasserstoff
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	$\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

Abbildung 3-5 zeigt das Prozessfließbild einer Stahlproduktion eines integrierten Hüttenwerkes mit den Gaszusammensetzungen der vier verfügbaren Gasströme. Das Koksofengas (*coke*

off-gas), Gichtgas (*Furnace off-gas*) und Konvertergas (*Converter off-gas*) werden zur Strom- und Wärmeerzeugung im Kraftwerk verbrannt. Aufgrund der höchsten CO₂-Konzentration des entstehenden Abgases (*Off-gas*) ist eine CO₂-Abtrennung nach dem Kraftwerk am besten geeignet.

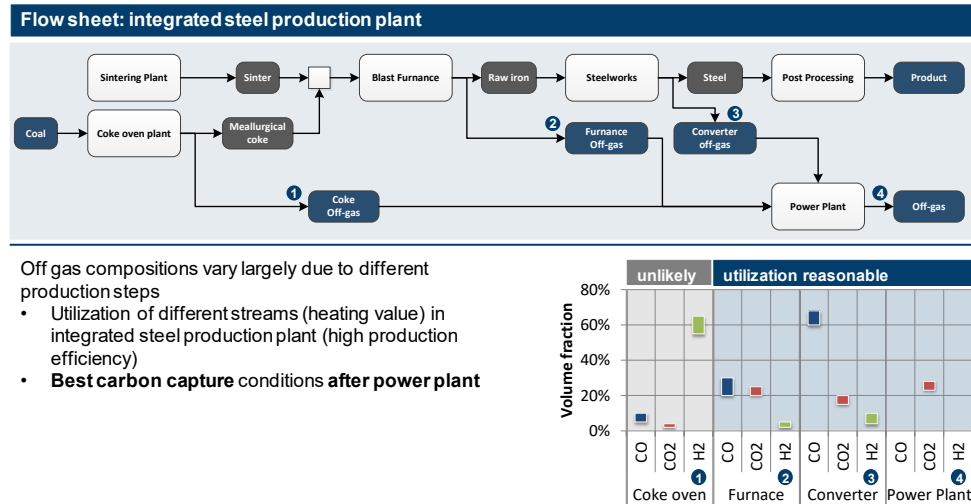


Abbildung 3-5: Prozessfließbild und Gaszusammensetzungen einer integrierten Stahlproduktion [130]

Abbildung 3-6 zeigt links eine Aufteilung der *gesamten* Treibhausgasemissionen der **chemischen Industrie** in Deutschland [131]. Nach der Produktion von Basischemikalien liegt die Ammoniakproduktion auf dem zweiten Platz. Die prozessbedingten CO₂-Emissionen fallen in diesem Fall nicht bei der eigentlichen Synthese (Haber-Bosch Prozess), sondern in einem vorgelagerten Schritt an. Der benötigte Wasserstoff wird in heutigen Anlagen mittels einer Wasserdampfpreformierung oder partiellen Oxidation aus Erdgas oder Fraktionen schweren Mineralöls bei der Herstellung von Synthesegas hergestellt [120]. Dabei entsteht Kohlendioxid, welches vom Wasserstoff mittels einer Aminwäsche oder einer Druckwechselabsorption abgetrennt wird. Somit liegt CO₂ als Nebenprodukt in hoher Reinheit vor und böte sich als Ausgangsprodukt für Power-to-Fuel Anwendung an. Allerdings wird etwa 57 % des CO₂ zur Herstellung von Harnstoff mit Ammoniak direkt am Standort weiterverwendet [35]. Das restliche CO₂ könnte zusätzlich vermieden werden, indem der Wasserstoff mit einer Wasserelektrolyse hergestellt werden würde. Somit bietet die Ammoniaksynthese zwar ein großes theoretische Potenzial für PtF-Anwendungen, praktisch wird das CO₂ allerdings entweder bereits in der Harnstoffsynthese verwendet oder könnte durch einen Technologiewechsel in der Entstehung bereits vermieden werden, wodurch es den prozessbedingten Charakter verliert.

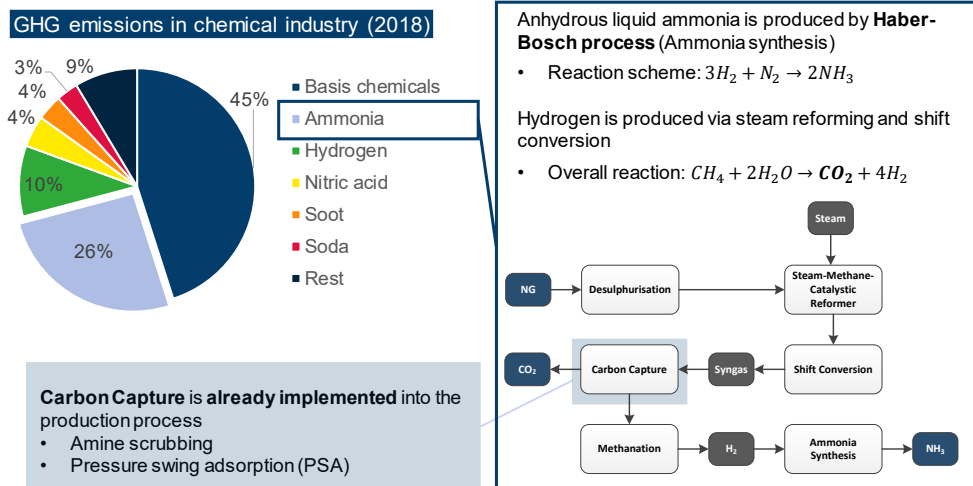


Abbildung 3-6: Aufteilung der Treibhausgasemissionen der chemischen Industrie in Deutschland [131] und Prozessfließbild der Ammoniaksynthese

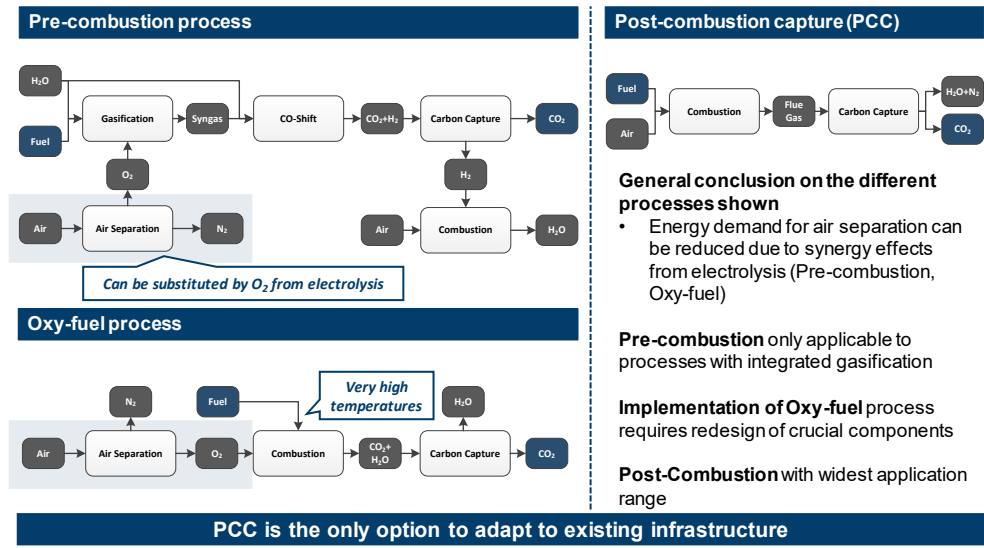
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass insbesondere die Zementproduktion als CO₂-Quelle aus der Industrie für Power-to-Fuel Anwendung geeignet ist. Dies ist zum einen durch den größten prozessbedingten CO₂-Ausstoß und zum anderen durch fehlende alternative Prozesswege begründet. Da der Umbau der Stahlproduktion auf wasserstoffbasierte Produktion ungewiss und zeitaufwändig ist, eignen sich die CO₂-Emissionen ebenfalls gut für die Produktion synthetischer Kraftstoffe. Am behandelten Beispiel der Ammoniakproduktion konnte gezeigt werden, dass durch einen Technologiewechsel der CO₂ Ausstoß verhindert werden kann. Eine Power-to-Liquid Anwendung würde in diesem Fall somit nicht auf unausweichliche Prozessemissionen setzen, was dem Gesamtkonzept der erneuerbaren und möglichst CO₂-neutralen Kraftstoffproduktion widerspricht.

3.1.3 Definition der Abscheidearten für Industrieprozesse:

Die CO₂-Abtrennung wird in der wissenschaftlichen Literatur meistens in die drei Kategorien Pre-Combustion, Oxyfuel und Post-Combustion eingeteilt [132], siehe Abbildung 3-7. Nachfolgend wird deren Eignung für die im vorangehenden Abschnitt ausgewählten Industrieprozesse in Kombination mit einer PtF-Anwendung analysiert.

Im so genannten **Pre-combustion** Verfahren wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff und Zugabe von Wasserdampf in ein Synthesegas (CO und H₂) vergast. Durch einen CO-Shift wird das Kohlenmonoxid unter Zugabe von Wasser weiter zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt. Nach Trennung der Komponenten H₂ und CO₂ kann der Wasserstoff normal mit Luft zur Erzeugung von Wärme/Dampf/ etc. verbrannt werden. Somit ist dieses Verfahren auf Prozesse beschränkt, deren CO₂-Ausstoß durch die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern entsteht und eignet sich nicht für die Zement- oder Stahlproduktion. Denkbare

Anwendungen könnten zukünftig mit Wasserstoff betriebene GuD-Kraftwerke sein. Das gewonnene CO₂ wäre jedoch energiebedingt und fossilen Ursprungs. Der benötigte Sauerstoff könnte in einer am Standort installierten Elektrolyse bereitgestellt werden, wodurch die in Abbildung 3-7 abgebildete Luftzerlegung entfallen würde.



1. Stolten, D., *Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants*, Chemical Engineering & Technology, 2012.
2. Gaurina-Medimurec, *Carbon Capture and Storage (CCS): Technology, Projects and Monitoring Review*, 2018.

Abbildung 3-7 Übersicht der unterschiedlichen CO₂-Abtrennmöglichkeiten aus Industriequellen

Der **Oxyfuelprozess** nutzt reinen Sauerstoff zur Verbrennung, wodurch ein Abgas bestehend aus ausschließlich CO₂, Wasser und eventuellen bereits im Brennstoff enthaltenen Schadstoffen entsteht. Die Abtrennung des CO₂ kann somit durch simpler Kondensation durchgeführt werden [125]. Herausforderungen sind zum einen die sehr hohen Temperaturen, welche durch das Fehlen des inerten Stickstoffes entstehen. Zum andern muss der Sauerstoff konventionell durch eine energieintensive Luftzerlegung (857 MJ/t_{O₂} [133]) bereitgestellt werden. Diese könnte durch die Kombination mit einer PtF-Anwendung entfallen, da der als Nebenprodukt anfallende Sauerstoff in der Elektrolyse verwendet werden kann. Abbildung 3-8 veranschaulicht für das Beispiel der Zementproduktion, dass die benötigte Menge an Sauerstoff bei vollständiger Nutzung des produzierten CO₂ zur Methanolsynthese durch die Elektrolyse bereitgestellt wird. Das Verfahren benötigt etwa 300 kg Sauerstoff pro Tonne Klinker [125, p. 387]. Prozessbedingt entstehen, wie bereits beschrieben, 0,53 t_{CO₂}/t_{Klinker}. Zur Synthese von einem Kilogramm Methanol sind 1,373 kg CO₂ und 0,187 kg Wasserstoff notwendig (siehe Arbeitspaket A5 in Kapitel 0), woraus sich die geforderte Menge Wasserstoff von 0,079 t_{H₂}/t_{Klinker} ergibt. Bei der Produktion des Wasserstoffs wird massenspezifisch die achtfache Menge an Sauerstoff produziert (siehe Arbeitspaket A4 Elektrolyse in Kapitel 3.5). Somit steht genügend Sauerstoff für den Oxyfuelbetrieb der Zementproduktion zur Verfügung.

Der Verband deutscher Zementwerke (vdz) sieht das Oxyfuelverfahren als mittel- bis langfristige Lösung zur Einhaltung der CO₂-Emissionsziele an [134]. Innerhalb des in Horizon 2020 geförderten Forschungsvorhabens CEMCAP [135] werden unter anderem die CO₂-Abtrennung mittels Oxyfuel untersucht. Darunter fallen die experimentelle Auslegung eines Drehofens auf reinen Sauerstoffbetrieb [136]. Der Aufbau und Betrieb einer Pilotanlage in den nächsten drei bis fünf Jahren ist zudem vom vdz geplant [134]. Für die Stahlproduktion ist das Verfahren nicht geeignet, da das Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel im Prozess benötigt wird.

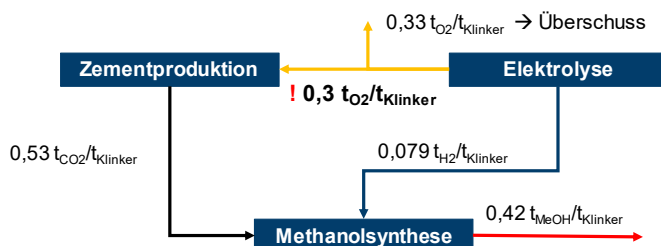
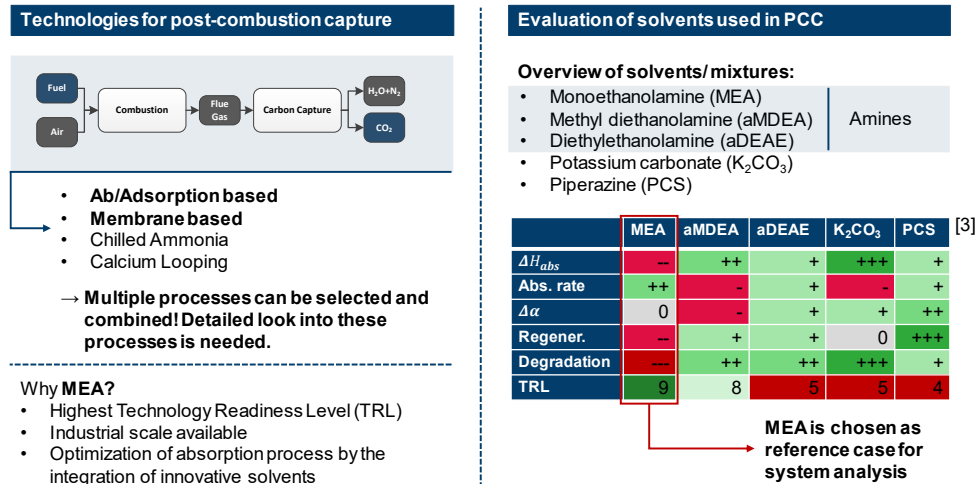


Abbildung 3-8: Mögliches Schema zur Kopplung des Oxyfuel-Zementverfahrens mit einer Methanolsynthese

Dritte Möglichkeit der CO₂-Abtrennung ist das **Post-Combustion** Verfahren. Dieses ist grundsätzlich für alle Verfahren geeignet, bei denen ein CO₂-haltiges Abgas entsteht und hat damit die breiteste Anwendbarkeit. Abbildung 3-9 gibt links eine Übersicht der zur Verfügung stehenden Technologien. Etablierte Verfahren sind die Absorption mit Aminen und die Membranabtrennung. Ein qualitativer Vergleich auf Abbildung 3-9 rechts zeigt die möglichen Ab- und Adsorbentien [137]. Unter diesen ist Monoethanolamin (MEA) mit Abstand am weitesten fortgeschritten und wird bereits angewendet [138]. Auf Grundlage der in Abbildung 3-9 vorgestellten Technologien wird im Folgenden die Aminwäsche, die Membranabtrennung und das Chilled Ammonia Verfahren eingegangen.

Abbildung 3-10 zeigt auf der linken Seite ein vereinfachtes Fließbild der **Aminwäsche**. Das Rauchgas (*Flue gas*) durchströmt eine Absorber-Kolonne, durch welche im Gegenstromprinzip die flüssige Aminlösung gegeben wird. Durch diesen Kontakt wird das CO₂ von der Aminlösung absorbiert [139]. Im Anschluss muss die CO₂-reiche Aminlösung in einer Desorber-Kolonne regeneriert werden. Die Absorptionsenthalpie wird durch eine Wärmezugabe bei ca. 120 °C überwunden [139]. Das gewonnene CO₂ steht in hoher Reinheit von über 99 % zur Verfügung. Die regenerierte Aminlösung kann zum Absorber zurückgeführt werden. Somit kann bei konstanter Rauchgaszufuhr die Aminwäsche in einem stationären Punkt gefahren werden, wodurch ebenfalls ein konstanter CO₂-Strom zur Verfügung steht. Auf der rechten Seite der Abbildung 3-10 sind die Einflussparameter auf den Energieverbrauch der Aminwäsche aufgelistet. Diese sind neben der Rauchgaszusammensetzung und der benötigten CO₂-Reinheit, insbesondere die Anlagenbetriebsweise und die Kolonnenauslegung. Beispielsweise ergibt sich für die Pilotanlage in Niederaußen mit

innovativen Aminlösungen (Oase blue®) ein Minimum des Energieverbrauchs von 2,8 MJ/t_{CO2} bei einer festgelegten Rückführrate der Aminlösung [138], siehe Abbildung 3-10 unten rechts. Zum Vergleich wurde an der gleichen Anlage mit einer konventionellen MEA-Lösung ein Energiebedarf von 3,48-3,59 MJ/ t_{CO2} gemessen [140]. Weitere Einflussparameter sind die Waschmittel- und Rauchgastemperatur, die Waschmittelkonzentration, sowie der Druck und die Temperatur im Desorber [125, p. 298-313].

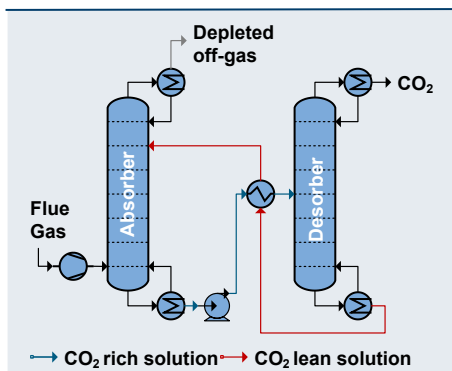


3. Albrecht, F.G. *PIX für nachhaltig erzeugtes Kerosin*. in Expertengruppe Power-to-Gas. 2017. Jülich.

Abbildung 3-9: Übersicht der zur Verfügung stehenden Post-Combustion Technologien mit Einordnung in unterschiedliche Bewertungsklassen

Simplified flow sheet of absorption based PCC

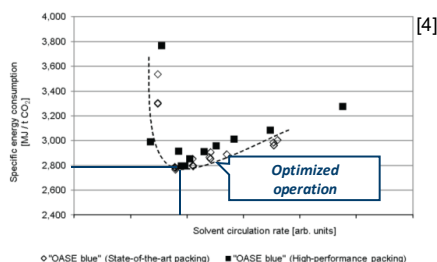
- Advanced heat integration by interstage cooling
- Make-up stream for solvent loss
- Neglected pre-treatment: desulphurization
- Neglected after-treatment: liquefaction



Parameters influencing the energy consumption

Influential parameters on the specific energy demand of the carbon capture process

- Feed gas composition (CO_2)
- Required purity of products:
 - Normed CO_2 purity for pipeline transport > 95 vol.% [5]
 - Higher standards for synthesis
- Plant operation (Solvent circulation)
- Column operation (e.g. reflux ratio)

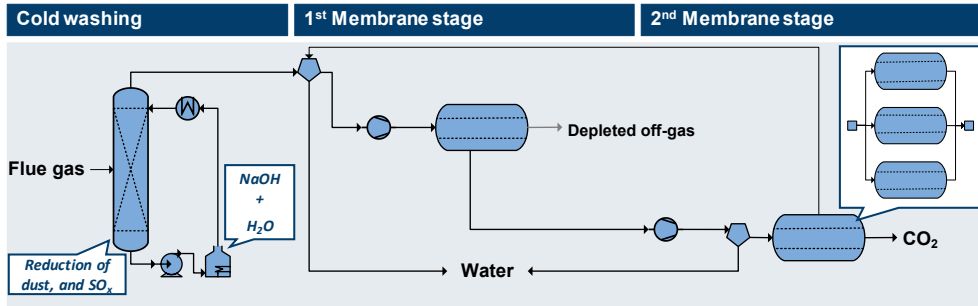


4. Moser, P. et al., 2013

5. NETL: "Quality Guidelines for Energy System Studies: CO2 Impurity Design Parameters". 2012

Abbildung 3-10: Prozessfließbild und Betriebssteuerung der aminbasierten CO_2 -Wäsche

Abbildung 3-11 zeigt das Verfahrensfliessbild einer CO_2 -Membranabtrennung. Eine Rauchgasreinigung mit Natronlauge entfernt SO_2 -Spuren, welche ansonsten zusammen mit auskondensiertem Wasser zu Schwefelsäuren reagieren könnten [141]. Im Anschluss wird ein Teil des Wasserdampfes kondensiert. Hierbei ergibt sich ein Trade-Off zwischen Energieverbrauch und einem Spülgaseffekt. Einerseits fördert der Wasserdampf den CO_2 -Abtrenngrad durch seine schnell permeierende Eigenschaft. Andererseits ruft ein höherer Wasserdampfanteil ebenfalls einen größeren Energiebedarf bei der Verdichtung hervor [141]. Die CO_2 -Abtrennung erfolgt abschließend in einem mehrstufigen Prozess, wobei Abtrennraten von bis zu 90 % und CO_2 -Reinheiten von 95 % erreicht werden [139]. Nach der zweiten Stufe kann das Retentat rezykliert werden, um die CO_2 -Gewinnung zu erhöhen. Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der Aminwäsche sind das besser Teillastverhalten, ein schnelleres Startverhalten und die einfachere Maßstabsvergrößerung durch eine modulare Bauweise. Gegenüber der Aminwäsche sind allerdings deutlich geringe CO_2 -Reinheiten bei einem einstufigen Prozess zu erwarten. Eine Vergrößerung der Stufenanzahl führt dabei jeweils zu einem höheren Druckverlust und somit einem höheren Energiebedarf.



Advantages and disadvantages of membrane process in comparison to absorption based processes (MEA) ^[1]

- + Lowered partial loading operation limit
- + Lower response time (10 min)
- + Scale-up by numbering-up of modules

- Trade-off between capture rate and purity
- High capture rate can be realized only in complex systems

Total energy consumption of carbon capture by membrane process ^[10]

- 0.5 – 6 GJ/t_{CO2} (Power plant)
- Low capture rate 60 – 90 %

→ **Vast range as a result of these factors**

Membrane process is an alternative for MEA absorption (or combination)

10. Luhr, S., *Konzeption von Membranmodulen zur effizienten Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen*. 2016

11. Brinkmann, T. et al., *Investigating the influence of the pressure distribution in a membrane module on the cascaded membrane system for post-combustion capture*. 2015.

Abbildung 3-11: Membranprozesse zur Abtrennung von CO₂ aus Rauchgas

Das **Chilled Ammonia** Verfahren ist wie die Aminwäsche ein absorptives Verfahren, welches CO₂ mit einer hohen Reinheit (>99,7 vol.%) abscheiden kann [125, p. 320-323]. Dabei wird als Lösungsmittel eine Ammoniumkarbonatlösung eingesetzt. Ammoniak ist als Grundchemikalie günstig und einfach erhältlich. Ammoniakverluste werden durch eine Kühlung des Absorberkopfes auf 5-20 °C verhindert, worauf der Name des Verfahrens beruht. Zur Regeneration des CO₂ muss der Sumpf des Desorbers auf 130-160°C erhitzt werden. Der Betriebsdruck liegt zwischen 8-25 bar [125, p. 320-323] und somit liegt das abgetrennte CO₂ bereits bei erhöhtem Druck vor, was vorteilig für eine mögliche, anschließende Methanolsynthese wäre.

Die CO₂-Abtrennkosten der Industriequellen werden in Brynolf, Taljegard [59] und der IEA [142] zwischen 50-150 €/t angegeben. Dabei spiegeln diese Kosten insbesondere die der etablierten Aminwäsche wider.

3.1.4 Vergleich der Energiebedarfe verschiedener CO₂-Abscheidetechnologien

Zusammenfassend zeigt Tabelle 3-2 die literaturgestützten Angaben der Energieverbräuche der vorgestellten CO₂-Abscheidetechnologien. Diese sind einmal in elektrischen und thermischen Energiebedarf eingeteilt. Für die etablierte Aminwäsche (MEA/ Absorption) ergeben sich geringe Energieverbräuche von 0,5 bis maximal 4,4 GJ/t_{CO2}. Bei der Membranabtrennung ist der Energieverbrauch, wie bereits beschrieben, stark von der gewünschten Abscheiderate abhängig. Aus den gewonnenen Werten wurden drei *best* und

worst cases gebildet, welche in den unteren beiden Zeilen der Tabelle 3-2 angegeben sind. Diese werden im Folgenden für eine Einschätzung des Einflusses des Energieverbrauches der CO₂-Abtrennung auf der Power-to-Fuel Gesamtwirkungsgrad genutzt.

Tabelle 3-2: Vergleich der vorgestellten CO₂-Abscheidetechnologien in GJ/t_{CO2}

Processes	Post Combustion Capture				Oxyfuel			
	MEA/ Absorption		Membrane		Chilled Ammonia			
Energy	Electric	Thermal	Electric	Thermal	Electric	Thermal	Electric	Thermal
Power Plants	1.7-1.8 [143]		0.5-6 [141]		2.5-2.8 [145]			
Pilot Plants:		2.8-3.5 [138] 3.6-6 [144]			No data reported [146]		Pilot “Schwarze Pumpe”	plant
Steel	0.54	4.4 [132] 2.3-3.7 [147]	0.76	0.11 [132]	3 [147]		No data	
Cement	0.73 1.2-1.5 [147]	3.7 [132]	1.2 [147]				0.8	0.07 [150]
Pilot Plants:		2.6-2.7 [148]			2 nd generation CAP: (simulation) [149]	0.92		
Chemicals/	0.55	3.85 [132]			1.5-2 [147]		2 0.6	3.9 [132] 4.6 [132]
Pilot Plant:		3.6-4.2 [151]	No data			3.4-4 [152]		
	In case of Ammonia: 0.5/ 0.4 [150]							
Best Case	1.2		0.5		0.92			
Worst Case	3		6.3		4			

3.2 Kohlenstoff aus Biomasse und Siedlungsabfällen

Neben Industriequellen und der Abtrennung von CO₂ aus der Atmosphäre eignen sich Biomasse und Siedlungsabfälle ebenfalls als Kohlenstoffquelle für synthetische Kraftstoffe. Biomasse bietet zusätzlich das Potenzial einer vollständigen CO₂-Neutralität. Im Vergleich zu Industriequellen entfällt somit eine Diskussion über energie- oder prozessbedingte CO₂-Emissionen (siehe Kapitel 3.1). Das folgende Kapitel geht jeweils zunächst auf die Entstehung der CO₂-Emissionen aus Biomasse und Siedlungsabfällen ein, bevor die jeweiligen Potenziale und Verfügbarkeiten vorgestellt werden. Anschließend wird näher auf die unterschiedlichen Abtrennungsmöglichkeiten von CO₂ aus dem in Deutschland weit verbreiteten Biogas eingegangen. Eine literaturbasierte Analyse zeigt deren unterschiedliche Energiebedarfe und liefert zusammen mit Kostendaten die Eingangswerte für die Arbeitspakete E.1 und E.3.

3.2.1 Entstehung und Potenziale der CO₂-Quellen

Biomasse

CO₂ aus Biomasse entsteht entweder durch die Fermentation zu Biogas [153 p. 228–230] oder bei der alkoholischen Gärung aus zuckerhaltigen, wie z.B. Zuckerrüben, Zuckerrohr oder aus stärkehaltigen Rohstoffen wie z.B. Kartoffeln, Reis oder Mais [153 p. 260–262]:

Fermentation: $\text{Biomasse} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

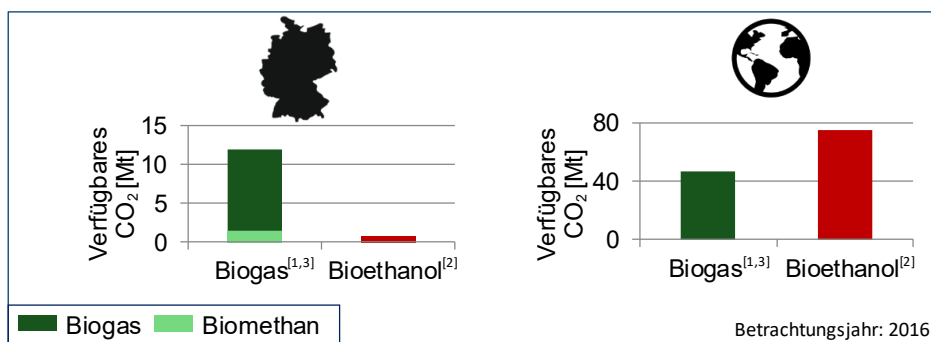
Alkoholische Gärung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 * \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 * \text{CO}_2$

Das Biogas besteht je nach eingesetzter Biomasse aus 40-75 Vol.-% Methan, 25-55 Vol.-% Kohlendioxid und bis zu 10 Vol.-% Wasserdampf [153 p. 228 - 230]. Ausgehend von Glukose ist die Produktzusammensetzung der alkoholischen Gärung 51,1 Gew.-% Ethanol zu 48,9 Gew.-% CO₂.

Abbildung 3-12 zeigt die maximal verfügbaren CO₂-Emissionen aus Biomasse zur Verwendung im Power-to-Liquid (PtL)-Konzept [154]. Bei einem angenommenen durchschnittlichen CO₂-Gehalt in Biogas von 40 Vol.-% sind global theoretisch ca. 120 Mt an CO₂-Emissionen über die Produktion von Biogas und Bioethanol verfügbar. Der Vergleich dieser 120 Mt zu den allein von internationalem Flugverkehr 2017 emittierten CO₂-Emissionen von 543 Mt [155] zeigt das begrenzte Potenzial dieser CO₂-Quelle. Gleichzeitig eignet sich Biomasse sehr gut aufgrund der einfachen Abtrennung für einen Markteintritt in die PtL-Technologie und stellt daher eine wichtige Quelle dar.

Global ist die CO₂-Verfügbarkeit aus Bioethanol in etwa doppelt so hoch, wie die aus Biogas. Das CO₂ ist bei der alkoholischen Gärung direkt in hoher Reinheit vom Produkt Ethanol abtrennbar [156, 157]. Kommerziell wird die Abtrennung von CO₂ aus Bioethanolanlagen beispielsweise seit 2009 in den USA mit Anlagenkapazitäten von bis 1,1 Mt betrieben [158]. Das gewonnene CO₂ wird zum Beispiel zur Injektion in Ölförderstätten zur Steigerung der

Ausbeute (EOR-Technologie: *Enhanced Oil Recovery*) eingesetzt. Zudem findet in den USA auch eine unterirdische Speicherung des CO₂ statt, da diese mit Steuervorteilen gefördert wird [158]. In Deutschland spielt Bioethanol keine signifikante Rolle. Insgesamt wurden 2018 0,78 Mt Bioethanol produziert, wodurch maximal 0,75 Mt an CO₂ zur Verfügung stehen können, siehe Abbildung 3-12. Dagegen befindet sich in Deutschland etwa ein Viertel der weltweiten Biogasproduktion mit einem gesamten CO₂-Potenzial von 11,9 Mt, verteilt auf über 9.000 Anlagen [159]. Aufgrund einer deutlichen Reduzierung der Förderung innerhalb des EEG 2014 wird jedoch ein Rückgang der Zahl der Biogasanlagen ab 2024 bei gleichbleibender Gesetzeslage in Deutschland prognostiziert [160]. Die Nutzung dieser Anlagen als regenerative Kohlenstoffquelle zur Produktion synthetischer Kraftstoffe könnte diesen Rückgang einschränken.



[1] WBA global bioenergy statistics 2017 [2] RFA - Annual Fuel Ethanol Production

[3] Billig, E. et al., Journal of CO₂ Utilization, 2019. 30: p. 130-141.

Abbildung 3-12: Theoretisch verfügbare CO₂-Menge in Deutschland und weltweit von Biomasse für das Jahr 2016

Siedlungsabfälle

CO₂-Emissionen aus Siedlungsabfällen können entweder aus der Abtrennung von CO₂ aus Müllheizwerken oder Kläranlagen gewonnen werden. Bei Müllheizwerken entsteht das CO₂ durch die thermische Nutzung (Verbrennung) der nicht recycelbaren Bestandteile des Abfalls und bei Kläranlagen durch die Vergärung von Klärschlamm zu Faulgas. Letzteres besteht analog zum Biogas mehrheitlich aus Methan und CO₂. In Deutschland werden an etwa 1.150 Kläranlagen Faulgas in der Größenordnung von 684 Mio. m³ erzeugt [161]. Daraus ergibt sich mit einem durchschnittlichen Methangehalt von 65 % [161] und der Dichte von CO₂ von 1,976 kg/m³ eine verfügbare CO₂-Menge von 0,47 Mt. Daraus sind insgesamt 340 kt Methanol herstellbar. Zum Vergleich sind zurzeit eine Methanolerzeugungskapazität von 110 Mt weltweit installiert [162].

Zur Bestimmung der CO₂-Emissionen der Müllheizwerke steht die Emissionsdatenbank der europäischen Umweltagentur (*The European Pollutant Release and Transfer Register*: E-

PRTR) zur Verfügung, welche alle Industrieanlagen mit einem CO₂-Ausstoß über 0,1 Mt im Jahr [163] listet. Abbildung 3-13 zeigt den Verlauf der CO₂-Emissionen und die Anzahl der Anlagen im E-PRTR für Deutschland für den Zeitraum 2010 bis 2017. Der Verlauf zeigt insgesamt einen leicht ansteigenden Trend. Im Jahr 2017 waren 74 Müllheizwerke mit einem Gesamtausstoß von 24,3 Mt CO₂ registriert. Im Durchschnitt sind somit etwa 328 kt CO₂ pro Anlage verfügbar, womit jeweils Methanol in der Größenordnung von 240 kt im Jahr hergestellt werden könnte. Somit eignen sich Müllheizwerke als Kohlenstoffquelle für die industrielle Produktion von Methanol. Die CO₂-Abscheidung könnte mittels Aminwäsche analog zu den in Kapitel 3.1 im beschriebenen Verfahren erfolgen.

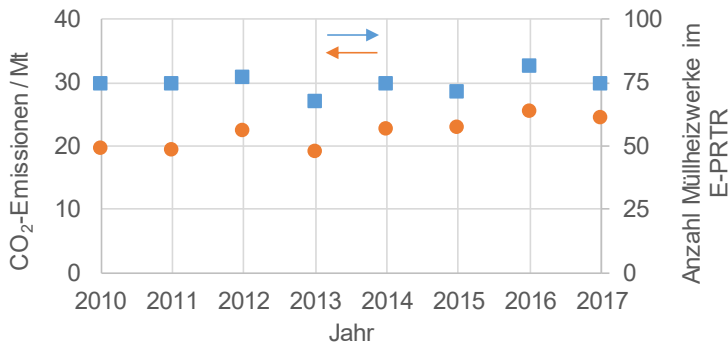


Abbildung 3-13: Verlauf der CO₂-Emissionen und der Anzahl an Müllheizwerken in Deutschland mit einem CO₂-Ausstoß > 0,1 Mt CO₂/a (Daten aus E-PRTR-Datenbank [163])

Alternativ kann neben der thermischen Nutzung des Abfalls mit anschließender Abtrennung des CO₂ auch direkt mittels Vergasung Synthesegas (CO und H₂) produziert werden. Hiermit könnte auf konventionelle Weise Methanol hergestellt werden, obwohl je nach eingesetztem Rohstoff nicht das richtige CO/H₂-Verhältnis vorliegt und ein Wasser-Gas-Shift Reaktor zusätzlich implementiert werden muss. Die Firma enerkem [164] betreibt in Edmonton (Kanada) eine Müll-zu-Methanol-und-Ethanol-Anlage mit einer Kapazität von 38 Mio. Liter und plant eine weitere mit 220 kt in Rotterdam [165].

Abschließend für diesen Abschnitt fasst Tabelle 3-3 die Potenziale der vorgestellten Kohlenstoffquellen für den Bilanzraum Deutschland zusammen und gibt jeweils die daraus produzierbare Menge an Methanol an. Das insgesamt größte CO₂-Gesamtpotenzial weisen in Deutschland Müllheizwerke und Biogasanlagen auf. Bei der Größe der CO₂-Punktquelle eignen sich Müllheizwerke und Bioethanolanlagen für eine industrielle Großproduktion, wohin gegen Biogas- und Kläranlagen für eine dezentrale Kleinproduktion geeignet sind. Zu beachten ist, dass die in Tabelle 4-3 angegebenen Werte pro Quelle Durchschnittswerte sind. So schwankt die Anlagengröße der deutschen Bioethanolanlagen beispielsweise zwischen 1 kt und 285,5 kt [166].

Tabelle 3-3: Vergleich der CO₂-Potenziale von Biomasse und Siedlungsabfällen in Deutschland. Maximal erzeugbare Masse an Methanol (MeOH) durch Umrechnungsfaktor 1,373 kg_{CO2}/kg_{MeOH} (siehe Projektbericht A.5)

	CO ₂ pro Quelle / t	CO ₂ gesamt / Mt	MeOH pro Quelle / t	MeOH gesamt / Mt	Quelle
Biogasanlagen	1.333	11,9	973	8,7	[154, 159]
Bioethanolanlagen	125.000	0,75	91.000	0,55	[166, 167]
Müllheizwerke	328.000	24,3	240.000	17,7	[163]
Kläranlagen	480	0,47	350	0,34	[161]

3.2.2 CO₂-Abscheidetechnologien für Biogasanlagen

Bei der Biogasproduktion ist zwischen Biogas- und Biomethanproduktion zu unterscheiden. Biogas wird als Mischung von Methan und Kohlenstoffdioxid bezeichnet, welches zumeist zum lokalen Betrieb von KWK-Anlagen zur Produktion von Strom und Wärme verwendet wird [153, p. 227]. Durch die Abtrennung des CO₂ kann das Biogas zu Biomethan aufgewertet werden, um anschließend in das Erdgasnetz eingespeist zu werden. Wie in Abbildung 3-12 zu erkennen, geschieht dies allerdings in Deutschland nur mit etwa 13 % des Biogases in 193 Anlagen [159]. Zur Nutzung des CO₂ für eine weitere PtL-Anwendung ist dieser Schritt jedoch zwingend notwendig. Daher werden im Folgenden mögliche Abtrennmechanismen vorgestellt.

Viebahn [168] geben eine Übersicht über die möglichen Abtrennungstechnologien für Biogasanlagen, wobei die Aminwäsche, die Druckwechselabsorption und die Druckwasserwäsche die am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Biogasaufbereitung sind [169]:

- Druckwechseladsorption
- Druckwasserwäsche
- Physikalische Absorption mit organischen Lösungsmitteln
- Aminwäsche
- Membranverfahren
- CO₂-Hybrid-Verfahren
- Tieftemperaturverfahren

Aus der oben aufgeführten Liste entfallen die Druckwasserwäsche und die physikalische Absorption mit organischen Lösungsmittel für den Einsatz im PtL-Konzept, da die Lösungsmittel mit Luft regeneriert werden und somit ein Abgas mit einem CO₂-Gehalt von 14-33 vol.% entsteht. Ebenso wird die Tieftemperaturabtrennung, bei welchem CO₂ unter hohem Druck ausgefroren wird [169], aufgrund des hohen Energiebedarfes nicht weiter betrachtet. Das CO₂-Hybrid-Verfahren ist bisher auf kleine Biogasanlagen beschränkt, könnte allerdings zukünftig breiter angewendet werden [168]. Demnach bleiben für die Verwendung von CO₂ aus Biogasanlagen im PtL-Konzept aktuell die Verfahren Druckwechseladsorption (DWA), Aminwäsche und Membranabtrennung übrig, welche im Folgenden vorgestellt werden. Allen Verfahren gehen eine Entschwefelung und eine Abtrennung des Wasserdampfes durch Verdichtung und Auskondensation voraus.

Druckwechseladsorption [169]

Abbildung 3-14 zeigt den Verfahrensablauf der DWA. Nach einer Verdichtung auf 2-7 bar, Feinentschwefelung und Gasabkühlung auf ca. 5 °C folgt die adsorptive Abtrennung des Kohlenstoffdioxids. Eine Feinentschwefelung ist hierbei notwendig, da dadurch die Lebenszeit der eingesetzten Adsorbentien, wie Aktivkohlen, Molekularsiebe oder Kohlenstoffmolekularsiebe, deutlich verlängert wird. An diese Adsorbentien bindet sich CO₂ im anschließenden Adsorptionsschritt leichter als Methan [169]. Besonders gilt dies bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken. Nach vollständiger Sättigung der Adsorbentien beginnt durch eine Druckabsenkung auf Umgebungsdruck die Regeneration, bei der zunächst das mit dem CO₂ adsorbierte Methan desorbiert und zurück vor den Adsorptionsschritt geführt wird. Weitere Druckabsenkung auf etwa 100 mbar führt anschließend zur Desorption des CO₂. Zur Vermeidung von Methanschlupf wird das CO₂ reiche Abgas einer Schwachgasnachbehandlung mittels regenerativer thermischer Oxidation oder katalytischer Nachverbrennung zugeführt [168]. Im Anschluss steht das Kohlenstoffdioxid in einer Reinheit zwischen 87–99,9 % zur Verfügung [168]. In Deutschland waren im Jahr 2012 22 DWA-Anlagen von zwei Firmen in Betrieb [170, 171], welche Anlagen zwischen 400–2.800 m³/h Rohgas anbieten. Damit kann die technologische Reife als *State of Art* eingestuft werden kann.

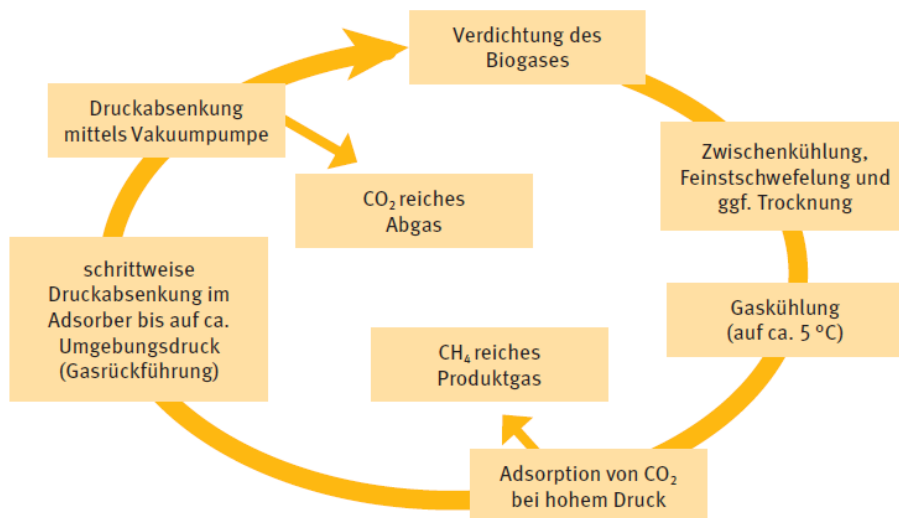


Abbildung 3-14: Verfahrensablauf der Druckwechseladsorption [169]

Aminwäsche

Während der Aminwäsche strömt das Biogas im Gegenstrom durch eine fein verteilte Aminlösung, an welchen das enthaltene CO₂ absorbiert wird [153, p. 236, 169]. Zum Einsatz kommen z.B. Monoethanolamin- (MEA), Diethanolamin- (DEA) oder Methyldiethanolamin-Lösungen [169]. Besonders saure Gase, wie CO₂ und Schwefelwasserstoff, gehen dabei starke chemische Verbindungen mit der Aminlösung ein, wodurch eine hohe Beladung erreicht werden kann [169]. Gleichzeitig muss zur Regeneration das Waschmittel auf 120–40 °C aufgeheizt werden, was einen höheren Energiebedarf und eine lokal verfügbare Wärmequelle benötigt. Das Verfahren zeichnet sich durch eine sehr hohe Selektivität aus: Im CO₂-Abgasstrom werden Methangehalte von unter 0,1 % erreicht, wodurch auf eine Schwachgasnachbehandlung verzichtet werden kann [169]. Die einfache Nachbehandlung und die bereits breite Anwendung des Verfahrens sind Vorteile der Aminwäsche. Nachteilig ist neben dem bereits erwähnten höheren Energieverbrauch der Regeneration die Toxizität der Aminlösung [172]. In Deutschland waren 2012 36 Aminwäschanlagen von fünf verschiedenen Firmen in Betrieb [169]. Somit ist die technologische Reife als Stand der Technik einzustufen.

Membranverfahren

Die Auftrennung eines Gasstroms an einer Membran beruht auf deren selektiven Permeabilität gegenüber den unterschiedlichen Gaskomponenten [172]. Die Permeabilität ist dabei als Produkt der Löslichkeit mit dem Diffusionskoeffizienten definiert [169]. Die Triebkraft ist die Partialdruckdifferenz zwischen Permeat- und Retentatseite. Die Trennung kann einerseits

aufgrund einer Molekülgrößendifferenz oder andererseits durch eine unterschiedliche Löslichkeit der Gaskomponenten beruhen [173]. Tabelle 3-4 zeigt die kinetischen Durchmesser der im Biogas enthaltenen Gase. Die Molekülgrößenunterschiede, insbesondere zwischen CO₂ und Methan sind dabei nicht ausreichend für eine größenspezifische Trennung [169].

Tabelle 3-4: Kinetische Durchmesser der im Biogas enthaltenen Gase

Molekül	Kinetischer Durchmesser / nm
Methan	0,38
Stickstoff	0,38
Kohlenmonoxid	0,37
Sauerstoff	0,35
Kohlendioxid	0,33
Wasserstoff	0,29
Wasser	0,26

Dagegen ist die Permeabilität von CO₂ 20-mal höher als die von Methan, wodurch es deutlich schneller durch die Membran wandert [169]. Abbildung 3-15 veranschaulicht qualitativ, dass neben CO₂ auch Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Sauerstoff und Wasser deutlich schneller die Membran passieren, als Methan und Stickstoff. In kommerziell betriebenen Anlagen werden Polymermembranen verwendet. Anorganischen Materialien kommen aufgrund höherer Produktionskosten nicht zum Einsatz [174]. Weiterhin zeigt Abbildung 3-15, dass die etwa 0,1–1 µm dicke Membran aus Stabilitätsgründen auf eine Stützschiicht aufgetragen ist, da das Biogas bei einem Druck von 5-20 bar der Abtrennungseinheit zugeführt wird [175]. Hierdurch entsteht ein hoher Energiebedarf für die Verdichtung [169]. Um den Methanschluß zu minimieren, werden die Systeme in zwei- oder dreistufigen Kaskaden ausgelegt. Trotzdem sind noch bis zu 5 % Methan im abgetrennten Strom, wodurch erneut eine Schwachgasnachbehandlung angewandt werden muss [169]. Vorteile der Membranabtrennung liegen in der Einfachheit des Systems und der damit verbundenen Betriebssicherheit [169]. 2012 waren zwei kommerzielle und zwei Pilotanlagen mit Membranabtrennung von CO₂ aus Biogas in Betrieb. Viebahn [168] stufen die technologische Reife der Membrantechnologie auf TRL 6-8 ein.

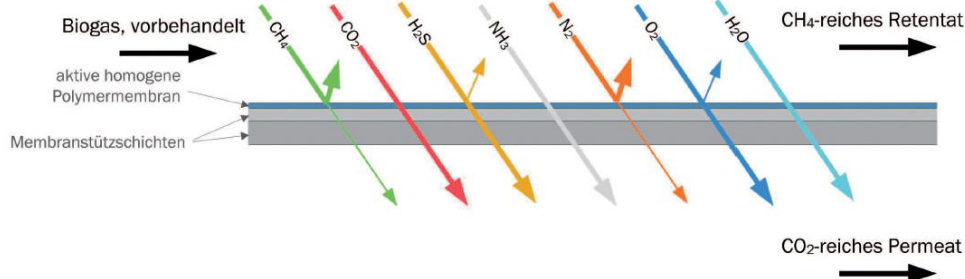


Abbildung 3-15: Qualitative Skizze des Permeationsvorgangs durch die Membran [169]

CO₂-Hybrid Verfahren

Die Firma Pentair Haffmans bietet eine kombinierte CO₂-Abtrennungsanlage, bestehend aus einer Membranabtrennung mit anschließender kryogenen Abtrennung an [176]. Das Schema der Anlage zeigt Abbildung 3-16. Durch eine erste Trennung des Biogases in Methan und ein Gemisch bestehend aus vornehmlich CO₂ und ansonsten Methan kann der zu kühlende Massenstrom im Prozessschritt CO₂-Verflüssigung deutlich reduziert werden. Dies reduziert den Energieverbrauch. Die kryogene Trennung beruht auf dem Prinzip der unterschiedlichen Siedepunkte von Methan und Kohlenstoffdioxid. Nach einer Kühlung auf ca. -40 °C und Kompression auf 17 bar kondensiert das CO₂, wohingegen das Methan noch gasförmig bleibt. Somit kann das flüssige CO₂ in einem anschließenden Gas-Stripper abgetrennt werden. Das gewonnene, hochreine CO₂ wird hauptsächlich für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Das noch gasförmige Methan wird zurück in die Membrantrennstufe geführt. Somit weist diese Anlage keinen Methanschluß auf.

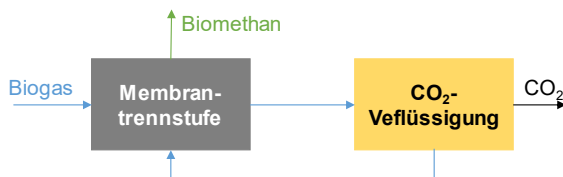


Abbildung 3-16: Schema der CO₂-Hybrid-Verfahrens [176]

3.2.3 Energiebedarf

Der Energiebedarf der CO₂-Abtrennung von CO₂-aus Bioethanolanlagen beschränkt sich auch die Kompression des CO₂ auf den nötigen Synthesedruck. Da die Fermentation drucklos betrieben wird, ist als Ausgangsdruck 1 bar zu verwenden.

Aufgrund des hohen CO₂-Gehalts im Biogas ist der Energiebedarf verglichen mit der Abtrennung aus Industrieabgasen oder der Umgebung gering (siehe Tabelle 3-5). Bei der Umrechnung von Rohgas auf CO₂ wurde von einem Methangehalt von 50 Vol.-% ausgegangen. Sollte am Standort überschüssige Wärme auf einem Temperaturniveau von

mindestens 140 °C zur Verfügung stehen, bietet sich die Aminwäsche aufgrund des geringsten elektrischen Energiebedarfs an. Ist keine Abwärme vorhanden, stehen mit der Druckwechseladsorption und dem Membranverfahren zwei Technologien mit geringem spezifischen Energieverbrauch und hoher technologischen Reife zur Verfügung. Die Druckwechseladsorption ist hierbei im Vergleich die präferierte Technologie, da sie am Markt etabliert ist und einen geringen Energieaufwand als die Membrantechnologie aufweist. Der Energiebedarf des CO₂ Hybridverfahrens ist aufgrund der Tieftemperaturkühlung der höchste im Vergleich.

Tabelle 3-5: Übersicht der Energiebedarfe der vorgestellten CO₂-Abtrennungstechnologien für Biogas. Angaben aus Billig [169] und Viebahn [168]

	Druckwechsel- adsorption	Amin- wäsche	Membran- verfahren	CO ₂ -Hybrid Verfahren*
elektrischer Energiebedarf in kWh/m³ Rohgas	0,19-0,2	0,01-0,09	0,24-0,34	0,36-0,41
elektrischer Energiebedarf in GJ/t_{CO2}	0,69-0,73	0,04-0,33	0,87-1,23	1,31-1,49
thermischer Energiebedarf in kWh/m³ Rohgas	0	0,60-0,63	0	0
thermischer Energiebedarf in GJ/t_{CO2}	0	2,19-2,30	0	0

* Angaben der Firma Pentair Haffmans auf E-Mail Anfrage im Januar 2019

Der Energiebedarf der Abtrennung von CO₂ aus Müllheizwerken ist analog zu den im Projektbericht A1 beschriebenen Technologien zur Abtrennung aus Industrieanlagen.

3.2.4 Kosten

Die Kosten für die Abtrennung von CO₂ aus der Ethanolproduktion sind als gering einzuschätzen, da die Gasphase im Fermenter nahezu vollständig aus Kohlendioxid besteht und daher keine Aufbereitung benötigt [157, 177]. Fuss, Lamb [178] geben in einer Zusammenstellung der in der wissenschaftlichen Literatur diskutierten Kosten für die CO₂-Abtrennung der Bioethanolherstellung Kosten von 20-175 US\$/t_{CO2} an. Dabei wird teilweise auch das während der Verbrennung der biologischen Reststoffe der Gärung entstehende CO₂ aus dem Rauchgas abgetrennt, was zu höheren Kosten führt. Wird nur das CO₂ aus dem Fermenter abgetrennt, fallen allein die Kosten für eine Kompression und den notwendigen Druck der Methanolsynthese an [177]. Die Firma cropEnergies gab auf Anfrage einen CO₂-Preis aus der Ethanolherstellung von 75-120 €/t inklusive Reinigung, Verflüssigung und Transport an.

Billig [169] geben für die Abtrennung von CO₂ aus Biogas Kosten zwischen 0,66-2,33 ct/ kWh_{H₀} Biogas an, wobei der Großteil der Anlagen bei CO₂-Abscheidungskosten zwischen 0,7-1,5 ct/ kWh_{H₀} liegen. Werden die Kosten der CO₂-Abscheidung als CO₂-Preis der Biogasanlage definiert, ergibt sich somit bei einem angenommenen Methangehalt von 50 Vol.-% CO₂-Abscheidungskosten zwischen 28–140 €/ t_{CO₂}, wie Abbildung 3-16 zeigt.

Die Kosten für die Abtrennung von CO₂ aus Müllheizwerken sind analog zu denen aus industriellen Abgasen, wie sie in Kapitel 3.1 vorgestellt wurden.

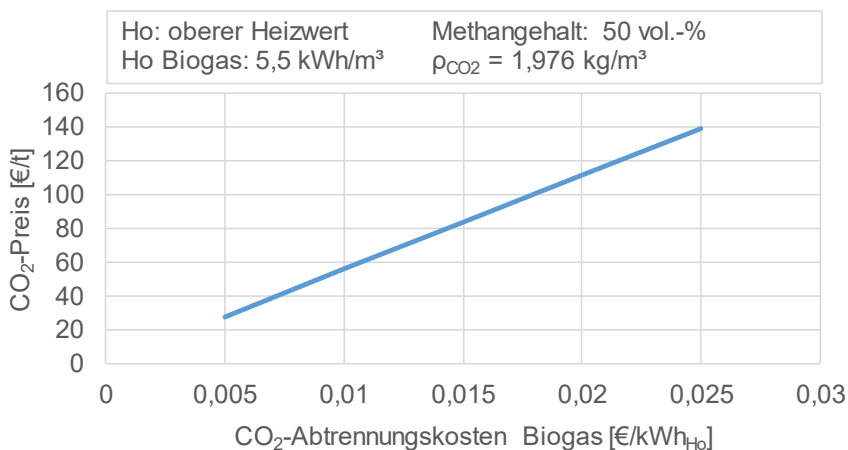


Abbildung 3-17: Berechnete CO₂-Preise in €/t (Ordinate) für den Bereich der in Billig [169] angebenen CO₂-Abscheidungskosten für Biogasanlagen (Abszisse)

3.3 CO₂-Abtrennung aus der Luft

Die Bereitstellung von synthetischen Kraftstoffen erfordert neben günstigen Bedingungen zur Erzeugung erneuerbaren Stroms und der Verfügbarkeit von Wasser für die Elektrolyse eine Kohlenstoffquelle. Diese kann am einfachsten durch klassische Industrie-Punktquellen oder durch Biomasse, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, gedeckt werden. Sollten diese Quellen am Standort nicht verfügbar oder ihr Potenzial begrenzt sein, bietet die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus der Umgebung eine standortunabhängige Lösung. Im folgenden Abschnitt werden nach einer Einführung in das Thema die Bewertungskriterien der Abtrennung von CO₂ aus der Luft vorgestellt. Im Anschluss wird auf die drei Schritte der Abscheidung – Kontaktierung, Ab/Adsorption und Regeneration – einzeln eingegangen. Die Betrachtung ergibt, dass aufgrund eines hohen Wasserbedarfs nur Adsorptionsprozesse mit Niedertemperatur-Desorption für die Verwendung an einem Wüstenstandort geeignet sind. Basierend auf diesem Ergebnis, werden drei weitere nach diesem Verfahren ablaufenden Technologien vorgestellt und deren Energiebedarfe verglichen. Abschließend zeigt eine Auswertung der veröffentlichten Kostenschätzungen die Spannbreite der aktuellen und prognostizierten Abscheidungskosten.

3.3.1 Einleitung in die CO₂ Abtrennung aus der Luft

In der Atmosphäre befinden sich etwa 700 Gt an Kohlenstoff in Form von CO₂ [179]. Mit den zusätzlichen jährlichen anthropogenen CO₂-Emissionen von ca. 37 Gt im Jahr 2017 [155] ist demnach von einem unbegrenzten CO₂-Potenzial für PtF-Anwendungen auszugehen. Die Herausforderungen an dieser potenziellen CO₂-Quelle ist primär die geringe Konzentration von aktuell 405 ppm im Jahr 2017 [180], sowie zusätzlich die vorhandene Luftfeuchtigkeit und der Betrieb bei Umgebungsdruck [181]. Technologien, welche sich auf eine solche Abtrennung spezialisiert haben, werden unter dem Begriff *Direct Air Capture* (DAC) zusammengefasst [182]. Zur Abtrennung wird in allen Fällen ein Ab- oder Adsorptionsmittel benötigt. Diese können anorganische Chemisorptionsmittel, basierend auf Calcium, Magnesium oder Lithium, Zeolithe oder auf Trägermaterial aufgebrachte organische Sorptionsmittel, z.B. Aminverbindungen sein [181]. Die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Sorptionsmittel sind in Goeppert [181] detailliert gegenüber gestellt. Alle Verfahren vereint ein grundsätzlich gleiches Vorgehen, welches aus drei Schritten besteht [168, 181] und, wie in Abbildung 3-18 gezeigt, jeweils mit einer technologischen Herausforderung verbunden ist.

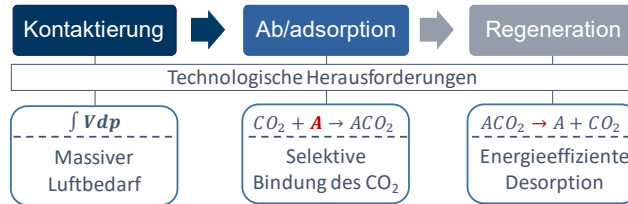


Abbildung 3-18: Die drei Schritte und technologischen Herausforderungen der DAC-Technologie

Vergleichs- und Bewertungskriterien

Zum Vergleich der unterschiedlichen Technologien bietet sich als Bezugspunkt die thermodynamisch minimale Arbeit zur Abtrennung eines aus zwei Komponenten bestehenden Gasmisches an. Dieser Trennaufwand entspricht der freien Reaktionsenthalpie Δg [183]:

$$W_{\min} = \Delta g = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p^0}{p_i} \right) = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{1}{X_i} \right) \quad \text{Gl. 1}$$

Abbildung 3-19 zeigt die in Gl. 1 definierte minimale Trennarbeit in Abhängigkeit des Volumengehalts X_{CO_2} . Für einen Volumengehalt von 0,0004 ($\approx$ Umgebungsluftkonzentration von 400 ppm) ergibt sich eine minimale Trennarbeit von 433 MJ/t_{CO₂}. Demgegenüber beläuft sich die Trennarbeit für einen Volumengehalt von 0,1 (typische Rauchgaskonzentration) auf etwa 127 MJ/t_{CO₂}. Somit muss zur Abtrennung von CO₂ aus der Umgebung aus thermodynamischer Sicht etwa die 3,4-fache Energie gegenüber der Abtrennung aus einer Rauchgaskonzentration von 0,1 aufgebracht werden, obwohl die Konzentration um den Faktor 250 geringer ist. Um den realen Energieverbrauch, bestehend aus einem Wärmebedarf Δg_{th} und einem elektrischen Energiebedarf Δg_{el} , mit dem thermodynamisch minimalen ins Verhältnis zu setzen, kann ein Wirkungsgrad definiert werden [184, 185], welcher im Folgendem als DAC-Wirkungsgrad η_{DAC} bezeichnet wird:

$$\eta_{DAC} = \frac{\Delta g_{\min}(X_{\text{CO}_2})}{\Delta g_{th} + \Delta g_{el}} \quad \text{Gl. 2}$$

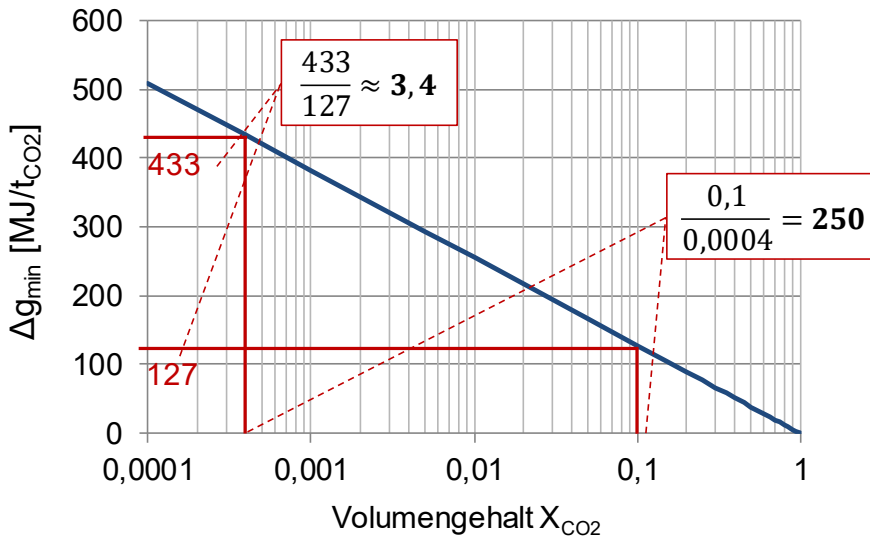
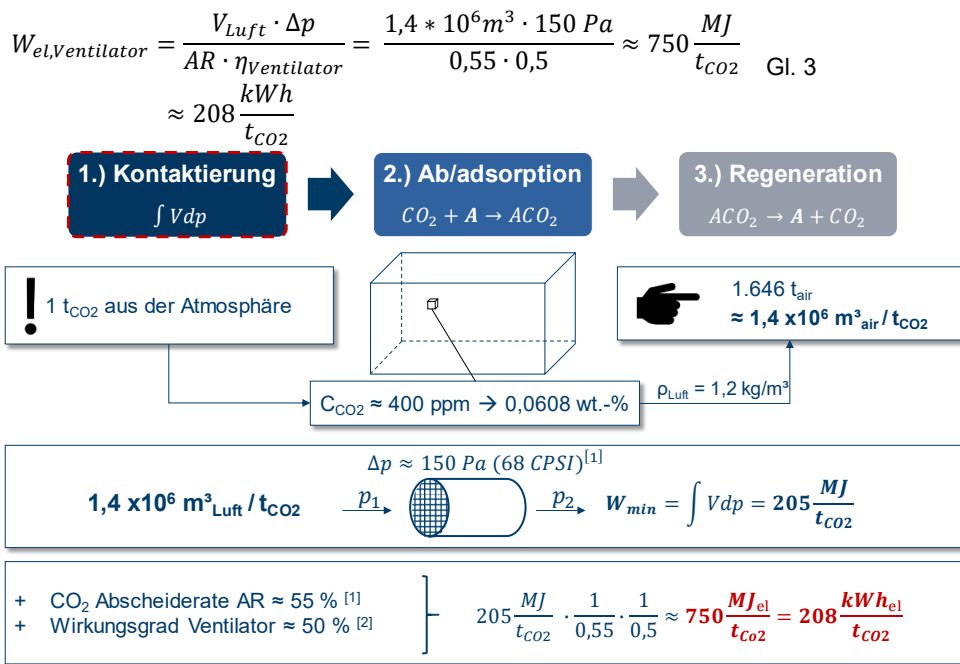


Abbildung 3-19: Minimale Trennarbeit für die CO₂ Abtrennung bei T = 293 K

Zur Charakterisierung und zur Bewertung der Technologien und Anlagen eignet sich primär der Energiebedarf pro Tonne abgetrenntes CO₂. Dieser setzt sich zusammen aus der zur Regeneration des Ab- oder Adsorptionsmaterial benötigten thermischen und elektrischen Energie, sowie der aufzubringenden Energie zur Durchströmung der Anlage mit Umgebungsluft. Der Volumenstrom durch die Anlagen, sowie die weiteren Nebenaggregate rufen je nach Technologie zusätzlich einen signifikanten Flächenbedarf hervor, welcher berücksichtigt werden muss. Als dritter Bewertungsindikator ist der Wasserverbrauch zu berücksichtigen, da dies insbesondere für den im Projekt untersuchten „Wüstenstandort“ von großer Bedeutung sein wird.

3.3.2 Kontaktierung

Der erste Schritt der Abtrennung ist die Kontaktierung des Sorbents mit der Umgebungsluft. Aufgrund der extrem niedrigen Konzentration muss hierfür ein massiver Luftstrom transportiert werden, siehe Abbildung 3-20. Soll eine Tonne CO₂ aus der Atmosphäre abgetrennt werden, müssen mindestens 1.646 t Luft bewegt werden, was einem Volumenstrom von ca. $1,4 \times 10^6$ m³ Luft entspricht. Dieser Volumenstrom muss eine vom Sorbent abhängige Druckdifferenz überwinden. Die Firma Global Thermostat (GT) hat hierfür einen Wabenkatalysator mit einer geringen Druckdifferenz von 150 Pa entwickelt [186]. Weiterhin gibt GT einen Luftbedarf von 3.000 t pro Tonne CO₂ an, was einer Abtrennrate von AR = 55 % beträgt. Berücksichtigt man zusätzlich den Wirkungsgrad von Industrieventilatoren von etwa 50 % [187] ergibt sich allein für die Transport der Luft ein Energiebedarf von:



¹ Ping, E., et al. (2018) ² Witt&Sohn Axialventilatoren

Abbildung 3-20: Aus dem Lufttransport zur Abtrennung von einer Tonne CO₂ resultierender elektrischer Energiebedarf

3.3.3 Ab/ adsorption

Die Bindung des Kohlenstoffdioxids an den jeweiligen Sorbent kann mithilfe von Ab- oder Adsorptionsprozessen stattfinden [168], siehe Abbildung 3-21. Bei Absorptionsprozessen geht Kohlenstoffdioxid eine chemische Verbindung mit anorganischen Lösungsmitteln wie z.B. NaOH, KOH oder CaOH ein [188]. Erste kommerzielle Anlagen, welche nach diesem Konzept mit Kaliumhydroxid (KOH) betrieben werden, bietet die Firma Carbon Engineering an [189]. Die Firma selbst betreibt zur Demonstration und Entwicklung des Verfahrens eine Pilotanlage in Kanada mit einer Kapazität von 365 t/a [133].

Bei Adsorptionsverfahren geht CO₂ eine Oberflächenbindung mit dem jeweiligen Sorbent ein. Gegenüber den Absorptionsprozessen stellt dies eine schwächere Bindung zwischen CO₂ und Sorbent dar. Dies ist vorteilhaft, da somit bei der Regenerierung des Sorbents weniger Energie aufgebracht werden muss. Die Regeneration erfolgt mithilfe einer Kombination aus Temperatur- und/oder Druckwechseladsorption. Als Sorbent werden chemisch gebundene (Poly)Amine oder hydriertes Kaliumcarbonat verwendet [168, 190]. Als Trägermaterialien kommen anorganische Materialien wie Zeolithe und Harze [191], sowie erneuerbare Rohstoffe

wie Zellulose zum Einsatz [192]. Die Wahl des Trägermaterials beeinflusst dabei sowohl die Aufnahmefähigkeit des Sorbents, als auch die entstehende Druckdifferenz, die vom Ventilator ausgeglichen werden muss. Auf dem Gebiet der Adsorptionsprozesse sind insbesondere die Firmen climeworks aus der Schweiz, Global Thermostat aus den USA, und ANTECY (vormals coaway) aus den Niederlanden aktiv.

Die jeweiligen Prozesse laufen bei Umgebungsbedingungen ab, die freiwerdende Ab- bzw. Adsorptionseenthalpie wird nicht genutzt. Daher ruft dieser Schritt keinen direkten Energieaufwand hervor. Indirekt wird jedoch durch die jeweilige Aufnahmefähigkeit der Regenerationsaufwand beeinflusst, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

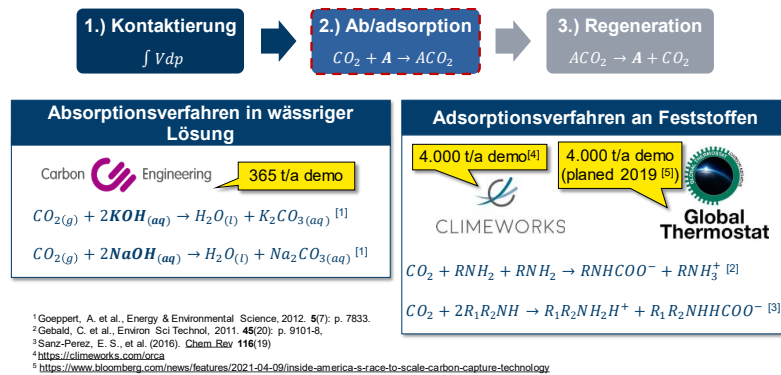


Abbildung 3-21: Übersicht der aktuell kommerziell verfolgten Ab- und Adsorptionsprozesse

3.3.4 Regeneration

Die Regeneration des Sorbents benötigt thermische und/ oder elektrische Energie und ist abhängig vom gewählten Ab- oder Adsorptionsprozess. Daher wird im Folgendem getrennt auf die beiden DAC-Varianten eingegangen.

Absorptionsprozesse

Abbildung 3-22 zeigt die Prozessskizze des verwendeten Absorptionsverfahrens von carbon engineering. Im *Air Contactor* wird das in der Umgebungsluft enthaltene CO_2 mit gelöstem Kaliumhydroxid zu Wasser und Kaliumcarbonat umgesetzt. Im *Pellet Reactor* reagieren Kaliumcarbonat und Calciumhydroxid zu Kaliumhydroxid und Calciumcarbonat (feste Pellets). Kaliumhydroxid wird wieder zum *Air Contractor* zurückgeschickt. Unter Wärmezufuhr bei ca. 900 °C entsteht im *Calciner* aus Calciumcarbonat Calciumoxid und CO_2 . Der letzte Schritt besteht aus der Reaktion von Wasser mit Calciumoxid zu Calciumhydroxid im *Slaker*. Vorteil dieses Verfahrens ist die aus der Papierindustrie bekannte und ausgereifte Technik der Kalzinierung. Dadurch ist im gesamten Prozess nur die Kontaktierung der Umgebungsluft mit dem Abtrennmedium (Schritt 1) ein neues Verfahren. Nachteilig ist die für den Kalzinierungsprozess benötigte hohe Temperatur von ca. 900 °C, sowie der hohe

Wasserbedarf des Systems. Aufgrund des wässrigen Lösungsmittels und des hohen Durchsatzes mit Umgebungsluft beläuft sich der Wasserverlust durch Verdunstung auf 4,7-9 t_{H2O}/t_{CO2} bei Umgebungstemperaturen von 20-30 °C und 64-35% relativer Luftfeuchte [133]. Daher ist dieses Abtrennungsverfahren an Standorten mit geringer Verfügbarkeit von Wasser, wie z.B. Wüstenstandorte, nicht geeignet. Der Energieverbrauch der Pilotanlage liegt zwischen 6,6-8,8 GJ/t_{CO2}. Ein Flächenbedarf ist nicht veröffentlicht.

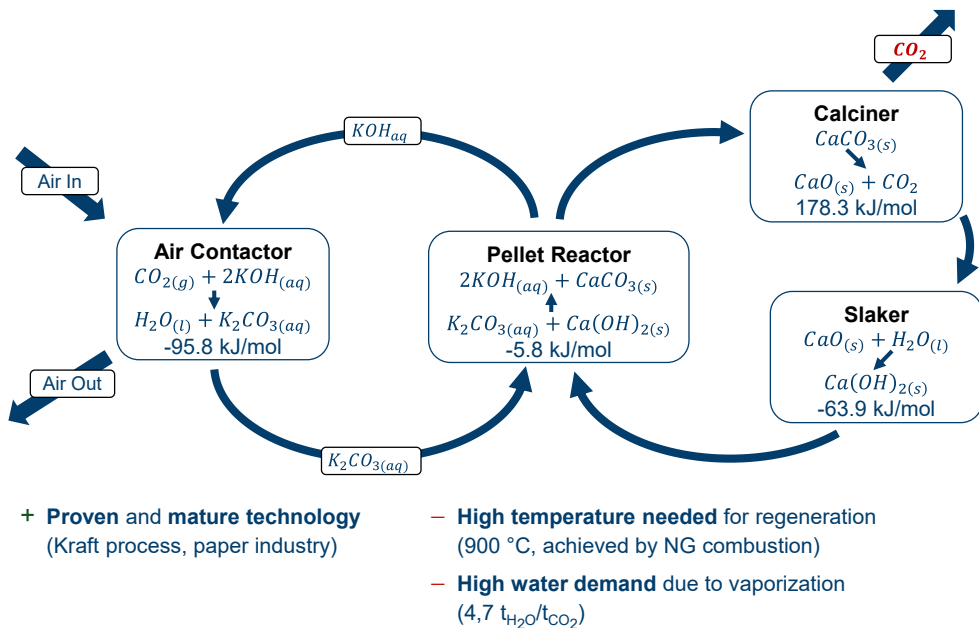


Abbildung 3-22: Absorptionsprozess zur Abtrennung von CO₂ aus der Umgebungsluft [133]

Adsorptionsprozesse

Im Folgenden wird zunächst das allgemein gültige Funktionsprinzip anhand der Technologie von climeworks vorgestellt. Eine Betrachtung der Wärmebedarfe und eine Parametervariation der Haupteinflussfaktoren ermöglichen einen detaillierten Einblick in den Prozess. Im Anschluss werden die Technologien von Global Thermostat und Antecy der von climeworks gegenübergestellt.

Abbildung 3-23 zeigt ein mögliches Schema und den qualitativen Verlauf der wichtigsten Kenngrößen des Desorptionsschrittes eines Druckwechseladsorptionsverfahrens mit kombinierter Wasserdampfzugabe, welches so von der Firma climeworks angewendet wird [193]. Das System (Abbildung 3-23, links) besteht aus einem beheizbaren Gehäuse, indem der Sorbent eingebracht ist. Weiterhin sind eine Wasserdampfbereitstellung, sowie ein Kondensator implementiert. Zur Regeneration kann das Gehäuse evakuiert werden. Nach Sättigung des Sorbents mit CO₂ erfolgt der Desorptionsprozess in sieben Schritten, Abbildung 3-23, rechts. Nach der Evakuierung des Gehäuses auf ca. 200 mbar wird das System auf ca. 60 °C aufgewärmt. Dabei desorbiert bereits ein Teil des mit dem CO₂ adsorbierten Wasser aus der Umgebungsluft. Im Anschluss wird durch Wasserdampfzugabe der im System befindliche Sauerstoff ausgespült. Dieser würde im weiteren Verlauf bei höheren Temperaturen zur Oxidation des Amin-funktionalisierten Adsorbens führen. Zudem kann im Anschluss das CO₂ aus dem Abgas des Systems durch Kondensation des Wasserdampfes in hoher Reinheit gewonnen werden. In der anschließenden Phase *Temperature Swing under Vacuum* erfolgt die erste Desorption des CO₂ und des Wassers aus der Umgebungsluft durch eine Temperaturerhöhung auf ca. 110 °C. Eine weitere Desorption des CO₂ kann durch Wasserdampfzugabe erreicht werden. Durch den eingebrachten Wasserdampf sinkt der Partialdruck des CO₂, wodurch weiteres CO₂ desorbieren kann. Um die Desorptionseenthalpie auszugleichen muss dem Gehäuse Wärme zugeführt werden. Die Desorptionsrate liegt abschließend bei etwa 1 mmol CO₂ pro eingebrachten Gramm Sorbent. Innerhalb der letzten beiden Schritte *Cooling* und *Re-pressurization* wird das System wieder auf die Umgebungstemperatur und -druck gebracht.

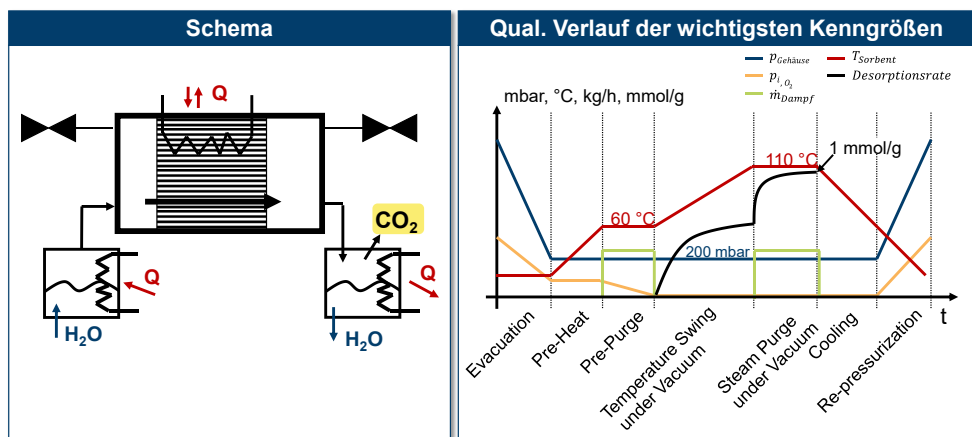


Abbildung 3-23: Schema und qualitativer Verlauf der wichtigsten Kenngrößen des Adsorptionsverfahrens (nach [193])

Vorteil dieses Verfahrens ist das geringe Temperaturniveau der eingebrachten Wärme von maximal 110 °C, welches gut mit Abwärme aus Anlagen, wie zum Beispiel der Methanolsynthese oder der Elektrolyse, gekoppelt werden kann. Weiterhin weist dieses Verfahren keinen Wasserverbrauch auf, sondern entzieht der Umgebungsluft Feuchtigkeit, welche im Kondensator gesammelt wird und anschließend z.B. einer vor Ort betriebenen Elektrolyse zur Verfügung stehen kann.

Um den Einfluss unterschiedlicher externer und interner Einflussfaktoren zu untersuchen sind in Abbildung 3-24 links die Zusammensetzung der fünf Energiebedarfe Q1 – Q5 des Systems identifiziert worden. Q1 und Q3 entsprechen dabei jeweils sensiblen Wärmen, also der Aufwärmung des Gesamtsystems, einmal auf 60, und dann auf 110 °C. Q2 und Q4 entsprechen den Wärmebedarfen zur Wasserdampferzeugung auf die beiden Temperaturniveaus. Q5 entspricht der Desorptionsenthalpie des adsorbierten Wassers und CO₂ im Prozessschritt *Steam Purge under Vacuum*. Abbildung 3-24 rechts zeigt den resultierenden Energiebedarf des vorliegenden Falls aus dem Patent von Gebald [193]. Die Kapazität des Sorbents beläuft sich hierbei auf 1 mmol Kohlenstoffdioxid pro Gramm Sorbent. Somit kann innerhalb eines Zyklus mit der eingebrachten Sorbentmasse von 720 kg ca. 30,8 kg CO₂ aus der Luft abgetrennt werden. Die hohe Masse des Sorbents erklärt die hohen Energieverbräuche Q1 und Q3.

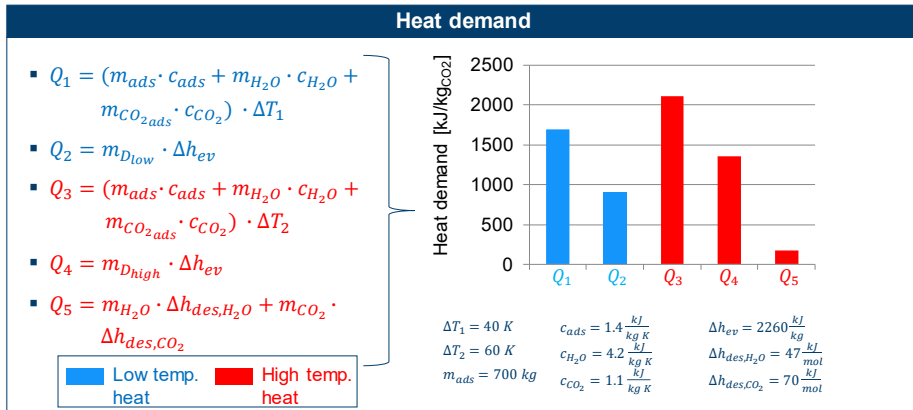


Abbildung 3-24: Zusammensetzung (links) und Betrag (rechts) der fünf identifizierten Wärmebedarfe des Adsorptionsverfahrens nach Gebald, Repond [193]

Externe Einflussfaktoren, wie die Lufttemperatur und –feuchte, Materialeinflussfaktoren, wie die Sorbentkapazität, und Systembedingungen, wie der Wasserdampfbedarf, haben Einfluss auf den Energiebedarf des Verfahrens, siehe Abbildung 3-25. Dabei hätte eine Vergrößerung der Aufnahmekapazität des Sorbents den größten Einfluss auf den Wärmebedarf der Anlage, da dadurch der Anteil sensibler Wärme zur Aufheizung des Systems verringert werden könnte. Weiterhin zeigt die Parametervariation, dass aus energetischer Sicht, Standorte mit geringer Luftfeuchtigkeit und hoher Umgebungstemperatur, wie sie beispielsweise in Wüsten vorzufinden sind, vorteilhaft sind. Durch eine geringere Luftfeuchtigkeit wird weniger Wasser mit dem Kohlenstoffdioxid simultan adsorbiert. Umso weniger Wasser adsorbiert wird, desto mehr CO₂ kann aufgenommen werden und das Wasser muss im Regenerationszyklus nicht mit aufgewärmt und desorbiert werden. Eine erhöhte Lufttemperatur trägt generell zu einer geringeren Differenz zur maximal zu erreichenden Temperatur bei.

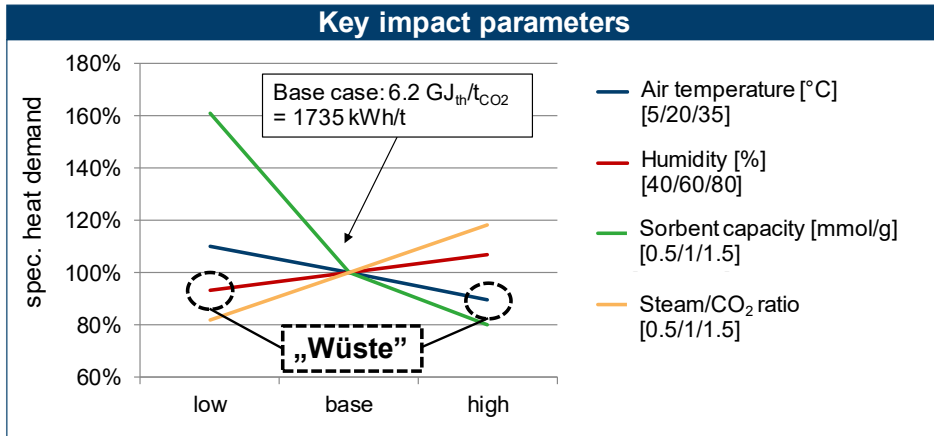


Abbildung 3-25: Sensitivitätsanalyse der Einflussfaktoren Lufttemperatur, Luftfeuchte, Sorbentkapazität und Dampf/ CO_2 Verhältnis auf den Wärmebedarf des Adsorptionsprozesses

3.3.5 Bewertungskategorien der DAC-Technologien

Energiebedarf

Abbildung 3-26 vergleicht die elektrischen und thermischen Energiebedarfe, sowie die Desorptionstemperatur der soeben vorgestellten climeworks-Technologie mit drei weiteren DAC-Verfahren mit Niedertemperatur-Desorption. Der thermische Energieaufwand der Firma Climeworks von ca. $5,4 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ ist ein Zielwert und daher leicht höher als die Summe der Wärmebedarfe in Abbildung 3-24. Als Zielwert für den elektrischen Energiebedarf durch die Vakuumpumpen und Ventilatoren gibt climeworks $1,8 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ an [168]. Im weiteren wird kurz auf die Unterschiede der drei zusätzlichen Technologien in Abbildung 3-26 eingegangen.

Die US-amerikanische Firma Global Thermostat (GT) [194] entwickelt ebenfalls CO_2 -Adsorptionsanlagen mit Amin-Verbindungen als Sorbent [186]. Aufgrund einer geringeren Regenerationstemperatur von $85\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer zusätzlich implementierten Wärmerückgewinnung, welche 50 % der sensiblen Wärme zurückgewinnt, werden deutlich geringere Energiebedarfe von $4,2 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ zur Abtrennung angegeben. Weiterhin kann eine geringe Druckdifferenz von 150 Pa aufgrund einer der eines Autokatalysators nachempfundenen Monolith-Wabenstruktur erreicht werden. Der von der Firma angegebene elektrische Energiebedarf von $0,74 \text{ GJ}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ unterschreitet dabei allerdings bereits den in Gl. 1 angegebenen Energieverbrauch, welcher allein für die Bereitstellung des Luftvolumenstroms notwendig ist. Da das Verfahren von GT ebenfalls unter Vakuum desorbiert, wofür zusätzliche Energie aufgewandt werden muss, ist der angegebene Wert als sehr optimistisch anzusehen. Allerdings könnte der elektrische Energieaufwand von $0,74 \text{ GJ}/\text{t}$ erreicht werden, falls kein Vakuum zur Desorption verwendet wird. Dies ist durch den Einsatz höherer Temperaturen

möglich. Unter Atmosphärendruck gibt GT eine Desorptionstemperatur von 140 °C an. Somit ist hier ein Trade-off zwischen der Vakuumerzeugung und damit dem elektrischen Energieaufwand und dem Temperaturniveau festzustellen. Diese Feststellung ist ebenfalls auf die anderen Adsorptionstechnologien übertragbar. Sollte demnach am Standort Prozesswärme bei höherer Temperatur als den ursprünglichen 85-95 °C zur Verfügung stehen, kann dadurch der elektrische Energieaufwand durch ein geringeres Vakuum verringert werden. Global Thermostat betreibt eine erste kommerzielle Anlage mit bis zu 4.000 t_{CO2}/a seit dem Jahr 2018. Das abgetrennte CO₂ wird an einen Getränkehersteller geliefert [195].

Die dritte Technologie in Abbildung 3-26 zeigt den thermischen und elektrischen Energiebedarf der Technologie der niederländischen Firma Antecy [194]. Diese nutzt hydriertes Kaliumcarbonat zu CO₂-Adsorption [190]:



Die hydrierte Form des Kaliumcarbonats bietet dabei den Vorteil einer geringeren Reaktionsenthalpie von -41 kJ/ mol. Die nicht hydrierte Form des Kaliumcarbonats weist dagegen bei der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid eine Reaktionsenthalpie von -141 kJ/mol auf. Diese Differenz der Reaktionsenthalpie müsste zur Desorption zusätzlich aufgebracht werden. Insgesamt gibt Antecy 8,5 GJ/ t thermischen Energiebedarf bei 85 °C und 2,5 GJ/ t elektrischen Energiebedarf an. Dieser im Vergleich zu climeworks und GT deutlich höherer Energieverbrauch resultiert aus einem Druckverlust über den Sorbent von 400 Pa.

Die vierte DAC-Technologie in Abbildung 3-26 zeigt eine von Krekel et al. [185] berechnete Alternative, welche einen geringen Wärmebedarf von nur 2,2 GJ/ t_{CO2} bei 130 °C, dafür einen höheren elektrischen Energieaufwand von 3,7 GJ/ t_{CO2} aufweist. Letzterer ergibt sich aus der Nutzung eines Zyklons, welcher den Amin-basierten Sorbent von einem Trägergas trennt. Zuletzt ist ebenfalls der Energiebedarf der Absorptionstechnologie von Carbon Engineering (Car. Eng.) aufgetragen. Zu beachten ist hier die aufgetragene, hohe Desorptionstemperatur von etwa 900 °C.

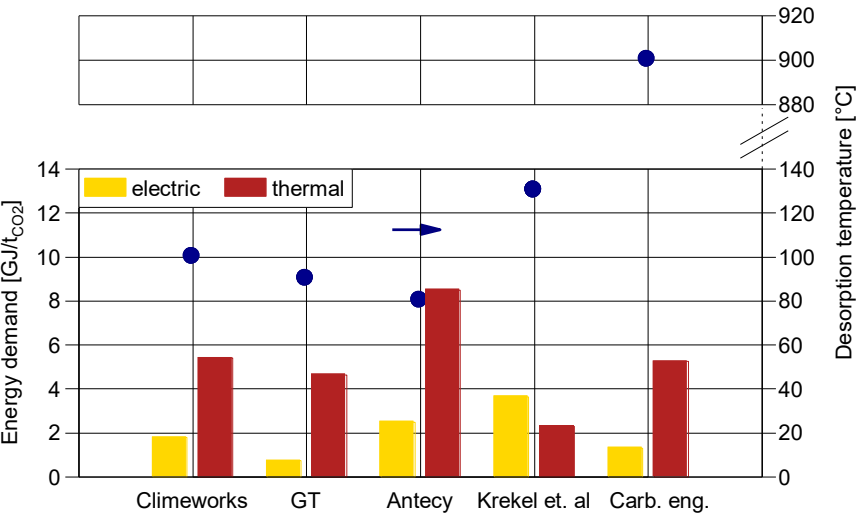


Abbildung 3-26: Elektrischer und Energetischer Verbrauch aller im Projektbericht vorgestellter DAC-Technologien [133, 168, 185, 186, 190]

Abschließend für das Kapitel zeigt Tabelle 3-6 den in Gl. 1 definierten DAC-Wirkungsgrad für die vier vorgestellten Technologien mit Niedertemperatur-Desorption. Die beiden in der Betriebsweise ähnlichen Technologien von climeworks und GT weisen mit 6 bzw. 8 % einen deutlich höheren Wirkungsgrad als der Prozess von Antecy auf. Das Verfahren von Krekel et al. [185] zeigt im Vergleich ebenfalls einen guten DAC-Wirkungsgrad von 7,3 %, wobei hier der hohe Anteil elektrischer Energie nicht außer Acht gelassen werden darf.

Tabelle 3-6: DAC-Wirkungsgrade der vorgestellten Niedertemperatur DAC-Technologien

	W_{el} [GJ/tCO ₂]	$\dot{Q}_{th}$ [GJ/tCO ₂]	η_{DAC} [%]	Quelle
Climeworks	1,8	5,4	6,0	[168]
GT	0,74	4,6	8,0	[186]
Antecy	2,5	8,5	3,9	[190]
Krekel et. al	3,65	2,3	7,3	[185]

Flächenbedarf

Der Flächenbedarf ist ein bereits in unterschiedlichen Studien betrachtetes Kriterium der DAC-Technologie [168, 188, 196]. Tabelle 3-7 zeigt die publizierten Werte, welche von 0,05 km²/ Mt*a nach Angaben von GT bis hin zu 2 km²/ Mt*a von climeworks variieren. Bei letzterem Wert ist allerdings bereits die regenerative Wärmeerzeugung mitberücksichtigt. Ausgehend von diesem Wert, wäre für die gesamten globalen anthropogenen CO₂-Emissionen von aktuell 37 Gt [155] eine Fläche von 74.155 km² notwendig. Zum Vergleich: Das flächenmäßig größte Bundesland Bayern weist eine Fläche von ca. 70.550 km² auf.

Daraus folgt, dass die DAC-Technologien einen signifikanten Flächenverbrauch aufweisen, dieser aber im Vergleich zum Energiebedarf der Technologie nicht als der entscheidende Faktor angesehen werden kann.

Tabelle 3-7: Spezifischer Flächenverbrauch der DAC-Technologien (nach Viebahn [168])

	Climeworks¹	Climeworks²	GT	Antecy
Spez. Flächenbedarf [km ² /Mt*a]	0,1 [168]	2 [168]	0,005 [168]	1,54 [190]

¹ ohne Wärmebereitstellung ² mit Wärmebereitstellung

Wasserverbrauch

Alle in Abbildung 3-26 aufgenommenen Verfahren verwenden eine Niedertemperaturdesorption und weisen keinen externen Wasserbedarf auf. Das Absorptionsverfahren mit einer wasserbasierten Lösung weist dagegen je nach Umgebungsbedingungen einen hohen Wasserbrauch von bis zu 9 t_{H2O}/ t_{CO2} auf, siehe Abschnitt *Absorptionsprozesse*. Sollte ein Standort mit großer Wasserverfügbarkeit vorhanden sein, könnte die Absorptionstechnologie zum Einsatz kommen, da ihr Gesamtenergiebedarf vergleichbar mit den weiteren Technologien ist.

3.3.6 Literaturbasierte Kostenschätzung

Die Diskussion der entstehenden Kosten für die Abtrennung von CO₂ aus der Atmosphäre findet aktuell in der wissenschaftlichen Literatur und in Studien statt [168, 186, 188, 196-198]. Beispielsweise berechnen Fasihi et al. [196] in einer aktueller Veröffentlichung auf Grundlage von Herstellerankündigungen und Prognosen für den Verlauf der Stromgestehungskosten von Wind und PV die resultierenden DAC-Produktionskosten. Für eine Volllaststundenzahl von 8.000 h rein regenerativer elektrischer Energie am Standort Marokko, welche durch Wind/ PV und Batterie Speicher zur Verfügung gestellt wird, werden für das Jahr 2020 103 €/ MWh_{el} berechnet. Die Kosten der thermischen Energie über Wärmepumpen ist auf 51 €/ MWh_{el} angesetzt. Mit einem elektrischen Energiebedarf von 0,9 GJ/ t und einem Wärmebedarf von 6,3 GJ/ t ergeben sich 222 €/ t_{CO2}. Dabei belaufen sich die Kapitalkosten der Niedertemperatur-DAC auf 730 €/ t_{CO2}*a. Entfallen die Kosten des Wärmebedarfs durch die Integration von Überschusswärme eines weiteren Prozesses, fallen die DAC-Kosten auf 133 €/ t_{CO2}.

Neben dieser Berechnung fasst Tabelle 3-8 die aktuellen Ankündigungen und Zielwerte von DAC-Firmen und die in der wissenschaftlichen Literatur berechneten Werte für die Kosten der CO₂ Abtrennung aus der Atmosphäre zusammen. Anhand der Spannweite der aufgeführten Daten ist die aktuell erhebliche Unsicherheit der Kostenvorhersage zu erkennen.

Tabelle 3-8: Übersicht der DAC-Produktionskosten, Angaben in USD/t_{CO2}

Ankündigungen und Prognosen der DAC-Firmen				
	Climeworks	Global Thermostat	Carbon Engineering	
Heute	500-600 [199]	150 [200]	-	
Prognose / Zielwert	100 [201]	50 [202]	94-232 [133]	
Beispiele aus der wissenschaftlichen Literatur				
	Fasihi, Efimova [196]	Broehm, Streffer [188]	Krekel, Samsun [185]	Lackner and Azarabadi [203]
Heute	133-289	100 200 550 ^a	792	500
Prognose (Jahr)	60-141 (2030)	40 90 140 ^b	-	100 (2030)

a: „near-term“: optimistisch, realistisch, pessimistisch

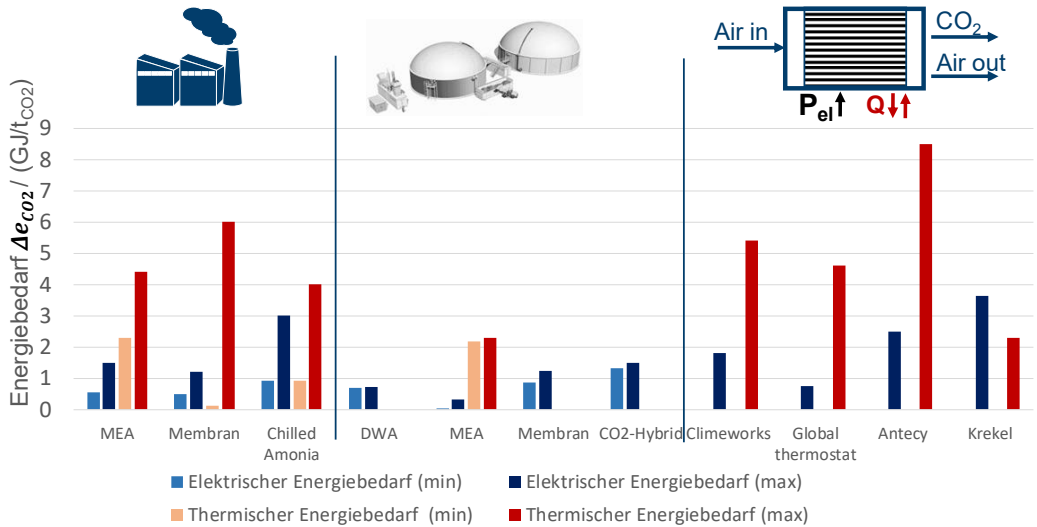
b: „long term“: optimistisch, realistisch, pessimistisch

3.4 Zusammenfassung der Analysen der CO₂-Quellen

Zur Einordnung der in Kapitel 3.1 bis 3.3 vorgestellten Ergebnisse und als Visualisierung der Eingangswerte für die Gesamtwirkungsgradbetrachtung der unterschiedlichen Kraftstoffrouten in AP E.1, wurde die in Abbildung 3-27 dargestellte Zusammenstellung entworfen. Diese enthält den elektrischen und thermischen Energiebedarf aller im Projekt betrachteten CO₂-Quellen. Die genauen Zahlenwerte und eine detaillierte Beschreibung der unterschiedlichen Quellen können den Kapitel 3.1 bis 3.3 entnommen werden. Allgemein lässt die Abbildung die Schlussfolgerung zu, dass der Abscheidungsaufwand der Abtrennung aus biogenen Quellen (AP A.2) über die Abtrennung aus industriellen Gebieten (AP A.1) bis zur Abscheidung aus der Umgebungsluft (AP A.3) ansteigt. Dies ist in der steigenden CO₂-Konzentration der unterschiedlichen Quellen von biogen bis zur Abscheidung aus der Luft begründet.

Arbeitspakete A1-A3: CO₂-Quellen

Zusammenfassung der Energiebedarfe zur CO₂-Abtrennung



$$\Delta e_{CO_2, Bio} < \Delta e_{CO_2, Industrie} < \Delta e_{CO_2, DAC}$$

Abbildung 3-27: Zusammenfassung des CO₂-Abscheideaufwandes Δe_{CO_2} für die im C³-Mobility betrachteten CO₂-Quellen [132, 133, 141, 147, 149, 152, 168, 169, 185, 186, 190]

3.5 Elektrolyse

Zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff stehen drei Elektrolyseverfahren zur Verfügung: Die alkalische Elektrolyse (AEL), die PEM (*Proton Exchange Membrane*) Elektrolyse und die Hochtemperaturelektrolyse (SOEL: *Solid Oxide Electrolysis*). Im folgenden Abschnitt werden deren Funktionsweisen in Kürze erläutert und im Anschluss die wichtigen technischen Charakterisierungseigenschaften und die jeweilige technologische Reife vor- und gegenübergestellt. Zudem werden die in Studien, Forschungsprogrammen und wissenschaftlichen Veröffentlichungen publizierten Prognosen zur Entwicklung der zukünftig erreichbaren Wirkungsgrade und Investitionskosten dargestellt. Die Daten dieses Berichtes tragen zur Abschätzung der Wasserstoffgestehungskosten bei, welche maßgeblich die Kosten der Methanolproduktion bestimmen und somit großen Einfluss auf die Ökonomie aller im C³-Mobility betrachteten Kraftstoffe aufweisen.

Funktionsweise der drei Elektrolyseverfahren:

Abbildung 3-28 stellt die drei Elektrolyseverfahren gegenüber. Bereits durch diese schematische Darstellung sind die Hauptunterschiede der Verfahren erkennbar, welche in den Betriebstemperaturen, Ladungsträgern, Elektrolyten und eingesetzten Katalysatoren liegen. Die Funktionsweise wird im Folgenden erläutert.

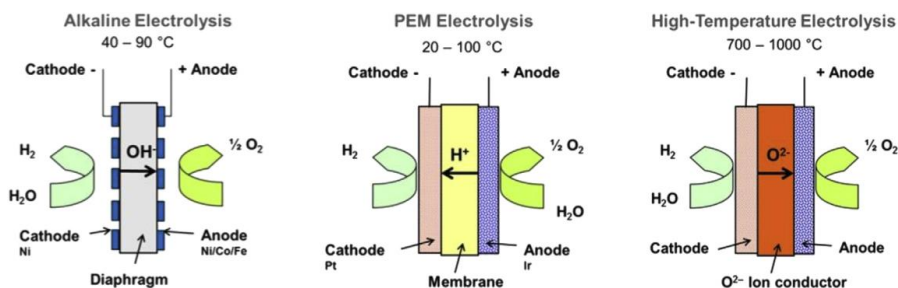
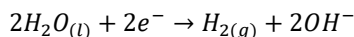


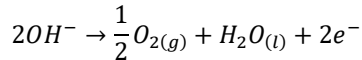
Abbildung 3-28: Vergleich der Elektrolysearten nach Mergel et al. [204, p. 427]

Funktionsweise alkalische Elektrolyse [205]:

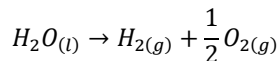
Auf Anoden- und Kathodenseite zirkuliert Wasser, welches durch die Zugabe von 20-40 % Kaliumhydroxid eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist. Durch das Anlegen einer Spannung oberhalb der Zersetzungsspannung von 1,23 V erfolgt an der Kathode (Reduktionsreaktion) die Aufspaltung von Wasser in Wasserstoff, welcher aufsteigt und abgetrennt wird, und Hydroxid-Ionen (OH^-), welche durch die Membran aus Zirfon [206, p. 439], auch Diaphragma genannt, zur Anode diffundieren:



Auf der Anodenseite (Oxidationsreaktion) reagieren zwei Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff und Wasser unter Abgabe von zwei Elektronen:



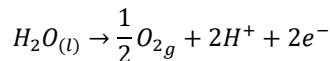
Der produzierte Sauerstoff wird ebenfalls abgetrennt und stellt das zweite Produkt der Elektrolyse dar, welches laut der Gesamtreaktion im molaren Verhältnis von 1:2 gegenüber Wasserstoff entsteht:



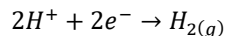
Aufgrund der deutlichen höheren molaren Masse von Sauerstoff (32 g/mol) gegenüber Wasserstoff (2 g/mol) ist das massebezogene Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff allerdings 8:1. Diese Beziehung und die Gesamtreaktion sind gültig für alle Elektrolysevarianten.

Funktionsweise Protonenaustausch-Membran-Elektrolyse [205]:

Eine protonenleitende Membran ermöglicht die Diffusion von Protonen von der Anoden- zur Kathodenseite. Anders als bei der alkalischen Elektrolyse erfolgt demnach die Wasserspaltung an der Anode:



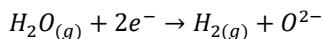
Zur Überwindung des hohen Anodenpotenzials sind Edelmetalle wie Iridium oder Ruthenium an der Anode und Platin an der Kathode als Katalysatoren notwendig [207, p. 217]. An der Kathode reagieren die Protonen mit zwei Elektronen zu Wasserstoff



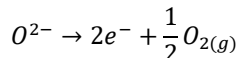
Hierdurch wird gegenüber der alkalischen Elektrolyse eine höhere Wasserstoff-Reinheit erreicht, da in letzterer noch Rückstände des alkalischen Elektrolyten enthalten sein können.

Funktionsweise Hochtemperaturelektrolyse [205]:

Im Gegensatz zu den anderen beiden Elektrolysetechnologien wird bei der Hochtemperaturelektrolyse (SOEL: *solid oxide electrolyser*) Wasserdampf in die Zelle auf die Kathodenseite gegeben. Die Verdampfungsenthalpie muss somit nicht elektrisch aufgebracht, sondern kann durch die Abwärme der bei 700 – 1000 °C betriebenen Zellen bereitgestellt werden. Dies reduziert die thermodynamische Zellspannung, wodurch Wirkungsgrade auf Stackebene bis 100% erreicht werden können [207, p. 218 - 220]. Ein Feststoffoxid aus Zirkoniumoxid als Elektrolyt ermöglicht die Diffusion von O²⁻-Ionen, welche an der Kathode gebildet werden, zur Anode.



An der Anode entsteht aus den O^{2-} Ionen unter Abspaltung von zwei Elektronen Sauerstoff



Vergleich der wichtigsten Charakterisierungseigenschaften

Tabelle 3-9 zeigt einen technischen und ökonomischen Vergleich der drei vorgestellten Elektrolyseverfahren, unterteilt in sechs Kategorien, auf welche im Folgenden näher eingegangen wird.

Die Betriebsbedingungen der Elektrolyseverfahren unterscheiden sich vor allem in den deutlich niedrigeren Betriebstemperaturen der alkalischen und PEM-Elektrolyse gegenüber der Hochtemperaturelektrolyse. Dadurch ergeben sich bei der SOEL höhere Wirkungsgrade und mehr Möglichkeiten zur Wärmeintegration und Verschaltung mit weiteren Prozessen, z.B. nachfolgenden Kraftstoffsynthesen [208]. Der Druckbetrieb ist grundsätzlich bei allen Elektrolyseverfahren möglich und wird größtenteils in den kommerziellen Anlagen der PEM- und vereinzelt bei der alkalischen Elektrolyse eingesetzt [209]. Durch den Druckbetrieb erhöht sich die spezifische Wasserstoffproduktion pro Zellfläche und kann somit die Investitionskosten senken. Allerdings gehen damit auch ein geringer Wirkungsgradverlust und eine erhöhte Degradation (Deaktivierung der Katalysatoren) einher [209]. Die hohen Stromdichten der PEM-Elektrolyse erlauben ein kompaktes Systemdesign.

Der Materialeinsatz von Edelmetallen in der PEM-Elektrolyse erhöht die Investitionskosten und stellt damit ein Nachteil gegenüber der alkalischen Elektrolyse dar, bei der günstige Materialien wie Nickel und Eisen eingesetzt werden können. Die Reduktion der notwendigen Katalysatormenge ist daher Gegenstand intensiver Forschung [210], mit dem Ziel, den Einsatz von Edelmetallen um den Faktor 10 zu reduzieren [211]. Bei der Hochtemperaturelektrolyse sind Yttrium, Lanthan, Strontium und Kobalt risikobehaftete Rohstoffe mit hohen Kosten [211].

Beim dynamischen Verhalten zeigt die PEM-Elektrolyse sowohl die beste Lastflexibilität als auch die schnellsten Starteigenschaften aus kaltem und betriebswarmem Zustand. Dadurch eignet sich diese Technologie vor allem für die Kopplung an fluktuierende Lasten [59, 207, 212]. Die Hochtemperaturelektrolyse bietet das Potenzial reversibel und somit ebenfalls als Brennstoffzelle betrieben zu werden. Diese Technologie befindet sich allerdings noch in der Grundlagenforschung [207, p. 219].

Bei der Betrachtung der Wirkungsgrade muss bei der Elektrolyse zwischen Wirkungsgraden auf Stack- und Systemebene unterschieden werden. Letztere berücksichtigen den Energiebedarf der Nebenaggregate, z.B. die der Pumpen und Verdichter. Für alkalische und PEM-Elektrolyse werden heute Systemwirkungsgrade bis zu 60 % erreicht, bezogen auf den unteren Heizwert (H_u) von Wasserstoff (3 kWh/ Nm³, bzw. 120 MJ/ kg). Dies entspricht einem

elektrischen Energieaufwand von 5 kWh/ Nm³ (1 Nm³ = 0,0899 kg H₂). Die SOEL weist aufgrund ihrer im vorangegangenen Kapitel erläuterten thermodynamisch vorteilhaften Betriebsbedingungen einen Systemwirkungsgrad von etwa 80 % auf. Das *Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (FCH2 JU)* der europäischen Kommission [213] definiert Systemwirkungsgrad-Zielwerte von 69 %, 67 %, bzw. 90 % für die alkalische, PEM- und Hochtemperaturelektrolyse für das Jahr 2030. Das *Department of Energy* der Vereinigten Staaten setzte 2011 bereits ein ambitionierteres Ziel von 75 % Systemwirkungsgrad für die alkalische Elektrolyse für das Jahr 2020 [214]. Brynolf et al. [59] stellten die in der wissenschaftlichen Literatur diskutierte Systemwirkungsgrade für das Jahr 2030 zusammen und mittelten diese auf 66 % für die alkalische Elektrolyse (Werte von 62-74 %), 69 % für die PEM-Elektrolyse (Werte von 62-79 %) und etwa 77 % für die Hochtemperaturelektrolyse.

Als Indiz der Marktreife identifizieren Buttler und Spliethoff [209] aktuell 20 Hersteller von alkalischen und 12 Hersteller von PEM-Elektrolysesystemen. Die Firma Sunfire ist momentan das einzige Unternehmen, welches kommerziell Hochtemperaturelektrolyseure anbietet [215]. Aufgrund der geringen maximal verfügbaren Leistung pro Stack, kürzeren Lebenszeit und erhöhten Degradation ergibt sich für die Hochtemperaturelektrolyse eine deutlich geringe Einstufung der technologischen Reife von etwa TRL 5, als für die kommerziell schon in MW-Maßstab verfügbaren alkalischen und PEM-Elektrolysen. Die alkalische Elektrolyse wird seit über 100 Jahren angewandt, konnte sich bisher allerdings nur in Nischenmärkten und an Standorten mit sehr günstigen Stromgestehungskosten durchsetzen [216]. Durch die langjährige Erfahrung mit der Technologie ist die AEL mit einem TRL-Wert von 9 einzustufen. Die PEM-Elektrolyse wird derzeit [217] und in naher Zukunft [218] in Projekten im MW-Maßstab im industriellen Umfeld getestet, wodurch aktuell von einer technologischen Reife von TRL 8 ausgegangen werden kann.

Die ökonomischen Parameter zeigen heute einen Kostenvorteil der etablierten alkalischen Elektrolyse. Da bisher nur wenige tausend alkalischen Elektrolyseanlagen aufgrund der starken fossilen Konkurrenz als alternative Wasserstoffherstellung produziert wurden [216], wird bei erhöhter Nachfrage durch Skaleneffekte mit einem deutlicher Rückgang der Investitionskosten gerechnet und ein Zielwert von 400 Euro pro Kilowatt elektrischer Anschlussleistung (€/kW) definiert [213]. Brynolf et al. [59] geben als Mittelwert wissenschaftlicher Prognosen höhere Kosten für 2030 von 700 €/ kW (Werte von 400 – 900 €/ kW) für die AEL an. Saba et al. [219] analysieren die in der Vergangenheit prognostizierten Investitionskosten von alkalischer und PEM-Elektrolyse und resümieren, dass sich bis 2030 die Kosten dieser Technologien weitgehend angleichen werden. Das Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking der europäischen Kommission [213] kommt zu einem ähnlichen Schluss und prognostiziert 500 €/ kW als Zielwert für die PEM-Elektrolyse. Dieser Wert liegt am unteren Rand der in der Literatur diskutierten Werte für 2030 von 446 - 800 €/ kW [59, 65, 220, 221]. Die heutigen Investitionskosten von etwa 1.400 – 2.000 €/ kW resultieren auch aufgrund von kleinen Produktionsmengen und entsprechend hohen Produktionskosten durch einen geringen Grad an Automatisierung und

Standardisierung [219]. Für die Hochtemperaturelektrolyse werden für 2030 Zielwerte von 1.500 €/ kW angegeben [213], welche unter anderem durch Entwicklungen in der Materialforschung und der Verfahrenstechnik des Systems erreicht werden könnten [207, p. 219]. Im Gegensatz dazu stehen die in Brynolf et al. [59] publizierten, deutlich geringeren Kosten von 700 €/ kW (Werte von 400 – 1000 €/ kW) für die SOEC in 2030. Dies verdeutlicht die besondere Unsicherheit der Kostenprognose der Hochtemperaturelektrolyse, aufgrund der geringen technologischen Reife.

Tabelle 3-9: Technischer und ökonomischer Vergleich der drei Elektrolyseverfahren (Teil I)

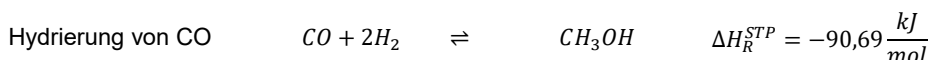
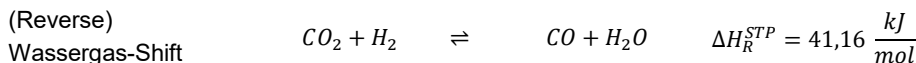
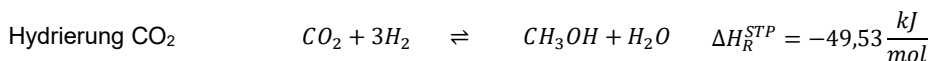
	AEL	PEM	SOEL	Ref.
Betriebsbedingungen				
Temperatur [°C]	40-90	20-100	700-1.000	[222]
Druck [bar]	10-30	20-50	1-15	[209]
Stromdichte [A/cm ²]	0,25-0,45	1,0-2,0	0,3-1,0	[209]
Ladungsträger	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻	[205]
Materialien				
Elektrolyt	Kalilauge (ca. 30 wt.%)	Polymer gebundene Säure (z.B. Nafion)	Keramisch (Zirkoniumoxid)	[206, 222]
Anode	Nickel	Iridiumoxid (ca. 2 mg/cm ²)	Lanthan- manganat, Kobalt, Strontium	[204, 206, 211, 213]
Kathode	Nickel, Eisen	Platin (ca. 0,5 mg/cm ²)	Nickel, Yttrium, Strontium	[204, 206, 211, 213]

Tabelle 3 9: Technischer und ökonomischer Vergleich der drei Elektrolyseverfahren (Teil II)

Dynamisches Verhalten				
Lastflexibilität [bezogen auf Nennlast]	20-100%	0-100%	-100 bis +100%	[209]
Kaltstart	1-2 h	< 2 min	Stunden	[209, 217]
Start aus warmem Stand-by	1-5 min	< 10 s	15 min	[209]
Wirkungsgrade				
Stackwirkungsgrade [bezogen auf H _u]	63-71%	60-68%	~ 100%	[209]
Systemwirkungsgrade [bezogen auf H _u]	51-60%	46-60%	76-81%	[209]
entsprechender elektr. Energieverbrauch [kWh/Nm ³]	5,0-5,9	5,0-6,5	3,7-3,9	[209]
<u>Prognose</u> Systemwirkungsgrade [bezogen auf H _u]	67-75%	67-70%	77-90%	[59, 213, 223, 224]
Marktreife				
Anzahl kommerzieller Hersteller	20	12	1	[209]
max. Leistung pro Stack [MW]	6	5	0,15	[209, 215, 225]
Lebenszeit [kh]	55-120	60-100	8-20	[209]
Degradation [%Wirkungsgradverlust/a]	0,25-1.5	0,5-2,5	3-50	[209]
Technologische Reife [TRL]	9	8	5	
Ökonomische Parameter				
Investitionskosten heute [€/kW]	800-1.500	1.400-2.100	>2.000	[209]
Zielwerte Investitionskosten 2030 FCH JU [€/kW]	400	500	1.500	[213]
Wiss. Prognosen der Investitionskosten 2030 [€/kW]	700 (400-900) ^a	800 (300-1.300) ^a	700 (400-1.000) ^a	[59]
Betriebskosten [% der Investitionskosten /a]	2-3	3-5	2-3 ^b	[59, 209]
^a Spannweite der Prognosen ^b in 2030 [9]				

3.6 Methanolsynthese

Die Methanolsynthese aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff ist die Ausgangsreaktion für alle im C³-Mobility betrachteten Kraftstoffe und daher von besonderer Bedeutung für das ganze Projekt. Verglichen mit weiterführenden Synthesen, insbesondere zu Polyoxymethylen-dimethylethern (OME) und höheren Alkoholen, weist die Methanolsynthese einen deutlich höheren technologischen Reifegrad auf. Die Synthese aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff wird bereits in industriellem Maßstab mit Produktionskapazitäten von bis zu 5.000 t/d angewandt [226]. Die direkte Synthese mit Kohlenstoffdioxid wird seit 2011 in Island von der Firma Carbon Recycling International (CRI) kommerziell betrieben [227]. Eine weitere Pilotanlage mit einer Kapazität von 100 t/a betreibt Mitsui Chemicals Inc. in Osaka [228]. Aufgrund der bisher geringen Anwendung der Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ und der für industrielle Maßstäbe geringen jährlichen Produktionskapazität von 5 Millionen Liter/ Jahr bewerten Pérez-Fortes, Schöneberger [228] die technologische Reife mit TRL 6-7. Dieser Wert wurde im Laufe der Arbeitspaketmeetings diskutiert und als zu gering eingestuft. Auf Basis der verfügbaren Anlagekapazität von 7.000–70.000 Mio. Liter/ Jahr [229] wird von einem Reifegrad von TRL 9 ausgegangen. Grundsätzlich laufen bei der Methanolsynthese folgende drei Reaktionen gleichzeitig ab [47]:



Typische Betriebsbedingungen liegen bei Temperaturen zwischen 240–260 °C und Drücken bis zu 80 bar, als Katalysatoren wird Cu/ZnO/Al₂O₃ eingesetzt [230]. Vorteil des CO₂/H₂ Prozesses gegenüber dem konventionellen CO/H₂ Prozess ist eine höhere Selektivität und ein deutlicher Rückgang der Nebenprodukte [226]. Typische Nebenprodukte der konventionellen Methanolsynthese sind höhere Alkohole, Ester, Ether und Ketone, welche den Auftrennungsaufwand erhöhen [42]. Die Bildung dieser ungewünschten Nebenprodukte wird durch die weniger exotherme Reaktion und einer daraus resultierenden homogenen Temperaturverteilung gegenüber der Synthese aus CO und H₂ gehemmt [226]. Zusätzlich resultiert daraus ein geringerer Kühlaufwand des Reaktors und somit die Möglichkeit, anstelle von Siedewasserreaktoren effizientere und kostengünstigere Reaktorkonzepte, wie z.B. Rohrbündelreaktoren, einzusetzen [42]. Je nach gewählter Wärmeintegration, wird die Auftrennung des Produkts mit bis zu drei Kolonnen betrieben, wobei aus der Anzahl an Kolonnen keine Aussage über die erreichte Reinheit des Methanols oder den Energieaufwand getroffen werden kann [25]. Die Verfahren von CRI trennt das Reaktorprodukt beispielsweise

mit einer Kolonne auf [42], wohingegen bse Engineering ein Konzept mit drei Kolonnen verfolgt [25]. Zu den Nachteilen der Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 gegenüber der konventionellen Synthese gehört eine geringere Raum-Zeit-Ausbeute aufgrund der geringeren Reaktivität von CO_2 gegenüber CO sowie die erhöhte Wasserbildung bei der Hydrierung von CO_2 [42]. Das gebildete Wasser hemmt die aktiven Zentren des Katalysators und kann dadurch zu einer schnelleren Deaktivierung führen [37]. Beim Herunterfahren des Reaktors besteht die Gefahr, dass Wasser auf der Katalysatoroberfläche auskondensieren könnte, welches beim erneuten Verdampfen den Katalysator schädigen würde. Dies kann allerdings durch geeignete Betriebsführung (u.a. Spülung des Reaktors) verhindert werden [25].

Allgemeine Randbedingungen der Prozesssimulation

Unter der Annahme eines Verbundstandortes steht dem Prozess zum Heizen oder Kühlen von Prozessströmen Sattedampf auf drei verschiedenen Temperaturniveaus zur Verfügung, siehe Tabelle 3-10. Als minimale Temperaturdifferenz werden 10 K angesetzt. Kühlung unterhalb von 135 °C findet mit einer Luftkühlung statt. Die dabei ausgekoppelte Wärme wird nicht berücksichtigt. Die Eduktströme H_2 und CO_2 werden aus einer angenommenen Verteilerpipeline bei 30 bar und 25 °C bezogen [204, 231].

Tabelle 3-10: Am Verbundstandort zur Verfügung stehende Dampfniveaus

	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Δh [MJ/kg]
Niederdruckdampf	125	2,3	2,19
Mitteldruckdampf	175	8,9	2,03
Hochdruckdampf	250	39,7	1,71

3.6.1 Prozessschema

Abbildung 3-29 zeigt das Prozessfließbild der am IEK-14 modellierten und mit den Projektpartnern abgestimmten Methanolsynthese aus H_2 und CO_2 . Das System besteht aus vier Verdichtern (V-1 bis V-4), sechs Wärmetauschern (W-1 bis W-6), drei Trennbehältern (B-1 bis B-3), einer Kolonne (K-1) und dem Reaktor (R-1). Nach Verdichtung der Eduktströme auf den Reaktordruck wird die Produktzusammensetzung im Reaktor in Abhängigkeit der Lage des Gleichgewichts der oben aufgeführten Reaktionen mithilfe der Minimierung der Gibbs-Energie durch die Prozesssimulationssoftware berechnet. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen von 250 °C und 80 bar ergibt sich ein CO_2 -Umsatz von ca. 45,8 % und ein Methanolgehalt von ca. 29 Gew.-% am Reaktorausgang bei einem molaren H_2/CO_2 Verhältnis von 6/1 am Reaktoreingang. Durch die stark exotherme Reaktion kann im nachgeschalteten Dampferzeuger W-2 genügend Niederdruckdampf erzeugt werden, um den Wärmebedarf der Destillationskolonne zu decken. Darüber hinaus stehen pro kg Methanol noch 1,655 MJ Mitteldruckdampf und 0,093 MJ Niederdruckdampf als Überschuss zur Verfügung, welche für andere Prozesse verwendet werden könnten. Die genannten

Wärmequellen und -senken des Prozesses sind in Tabelle 3-11 aufgeführt. Die Wärmetauscher W-4 und W-6 werden mit Umgebungsluft gekühlt und werden daher nicht berücksichtigt.

Tabelle 3-11: Wärmequellen und -senken im Methanolprozess

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg MeOH	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Reaktor R-1	-1,655	250	Mitteldruckdampf
Dampferzeuger W-2	-0,878	135	Niederdruckdampf
Reboiler Kolonne K-1	0,785	100	Niederdruckdampf

Nachdem in den Behältern B-1 und B-2 die nicht reagierten Komponenten H₂, CO₂ und CO abgetrennt werden, wird der zu etwa 64 Gew.-% aus Methanol bestehende Strom in einer Kolonne aufgetrennt. Der resultierende Produktstrom besteht zu 99,9 Gew.-% aus Methanol und entspricht demnach der IMPCA-Spezifikation, welche eine Reinheit von > 99,85 Gew.-% vorschreibt [232]. Nach Einschätzung der Projektpartner ist die Erfüllung dieser Norm Grundvoraussetzung, um das produzierte Methanol international zu handeln. Der Sumpfstrom der Kolonne besteht zu 99,82 Gew.-% aus Wasser, welches für eine Wasserstoffherzeugung am Verbundstandort wiederverwendet werden könnte. Dies wird im folgenden Abschnitt weiter diskutiert.

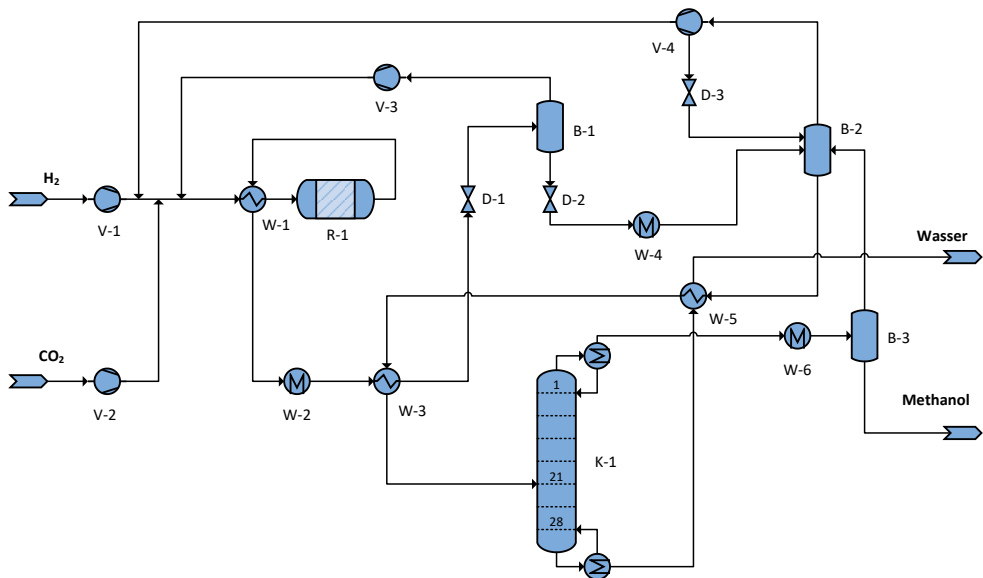


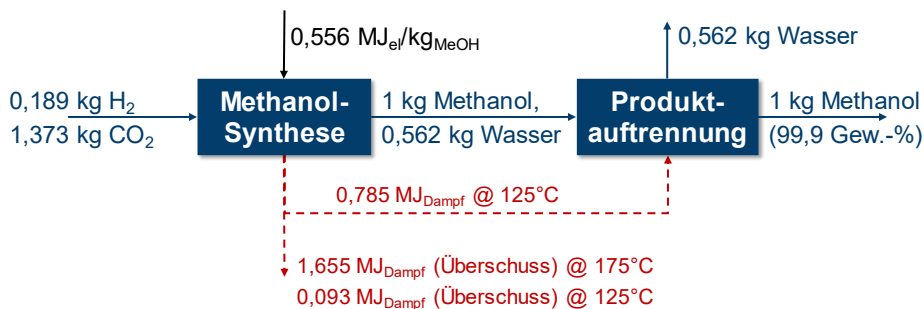
Abbildung 3-29: Prozessfließbild der modellierten Methanolsynthese, veröffentlicht von Schemme [20]

Energetische Bewertung und Auswertung

Abbildung 3-30 zeigt die drei im Arbeitspaket A5 geforderten Zielwerte der Methanolsynthese. Der Rohstoffeinsatz zur Synthese von einem kg Methanol beträgt 0,189 kg H₂ und 1,373 kg CO₂. Zum Betrieb der Verdichter werden insgesamt 0,556 MJ/kg_{MeOH} elektrische Energie benötigt. Als Nebenprodukt fällt 0,562 kg Wasser pro kg Methanol an. Diese Menge entspricht 33 % der benötigten 1,701 kg Wasser zur Erzeugung der benötigten Wasserstoffmenge von 0,189 kg (Faktor 9, siehe Projektbericht Elektrolyse). Sollte die Elektrolyse demnach am gleichen Standort wie die Methanolsynthese stehen, könnte dadurch der Wasserverbrauch deutlich reduziert werden.

Geforderte Werte des AP A5

1. Gaseinsatz
2. Betriebsmittelaufwand des Trennverfahrens
3. Energiebedarf



Eduktbedarf		Betriebsmittelverbrauch					Nebenprodukte
H ₂	CO ₂	Elektrizität	Hochdruck-sattdampf	Mitteldruck-sattdampf	Niederdruck-sattdampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{MeOH}		MJ/kg _{MeOH}					kg/kg _{MeOH}
0,189	1,373	0,556	0	-1,655	-0,093	0	0,562

Abbildung 3-30: Massen- und Energiefließbild der Methanolsynthese aus H₂ und CO₂

Power-to-Fuel-Kraftstoffsynthesen werden mithilfe unterschiedlicher Wirkungsgraddefinitionen bewertet, siehe Tabelle 3-12. Die grundlegendste Bewertung ist die des chemischen Umsatzgrads η_{LHV} . Dieser beschreibt das Verhältnis des Energiegehalts des erzeugten Kraftstoffes zu der des eingesetzten Wasserstoffs und liegt bei der Methanolsynthese bei 88,0 %. Der Anlagenwirkungsgrad η_A berücksichtigt zusätzlich den Betriebsmittelaufwand der Anlage P_A , welcher sich aus einem elektrischen und thermischen Energiebedarf zusammensetzt. Aufgrund des niedrigen elektrischen und des nicht vorhandenen thermischen Energiebedarfs der Methanolsynthese liegt der Anlagenwirkungsgrad nur geringfügig unterhalb des chemischen Wirkungsgrades bei 85,9 %. Der Power-to-Fuel-Wirkungsgrad η_{PTF} berücksichtigt die gesamte Prozesskette, inklusive dem Elektrolyseurwirkungsgrad η_{H_2} und dem Aufwand zur CO₂-Abtrennung P_{CO_2} . Somit gibt der PtF-Wirkungsgrad den Anteil elektrischer Energie an, welcher in Form des chemischen Energieträgers gespeichert werden kann. Unter der Annahme von $\eta_{H_2} = 0,7$ (siehe Kapitel 3.5) und der CO₂-Abtrennungsarbeit aus Industriequellen (siehe Kapitel 3.1) beläuft sich der PtF-Wirkungsgrad für die Methanolsynthese auf 57,6 %.

Tabelle 3-12: Wirkungsgrade der Methanolsynthese

Bezeichnung	Definition	Berechnung für den Fall Methanol	Wert
Chemischer Umsatzgrad [η_{LHV}]	$\frac{\dot{m}_K \cdot H_{u,K}}{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}}$	$\frac{1 \text{ kg}_{MeOH} \cdot 19,92 \frac{MJ}{kg}}{0,189 \text{ kg}_{H_2} \cdot 119,96 \frac{MJ}{kg}}$	0,880
Anlagenwirkungsgrad [η_A]	$\frac{\dot{m}_K \cdot H_{u,K}}{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2} + P_A}$	$\frac{1 \text{ kg}_{MeOH} \cdot 19,92 \frac{MJ}{kg}}{0,189 \text{ kg}_{H_2} \cdot 119,96 \frac{MJ}{kg} + 0,556 \frac{MJ}{kg}}$	0,859
Power-to-Fuel-Wirkungsgrad [η_{PtF}]	$\frac{\dot{m}_K \cdot H_{u,K}}{\frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}}{\eta_{H_2}} + P_A + P_{CO_2}}$	$\frac{1 \text{ kg}_{MeOH} \cdot 19,92 \frac{MJ}{kg}}{\frac{0,189 \text{ kg}_{H_2} \cdot 119,96 \frac{MJ}{kg}}{0,7} + 0,556 \frac{MJ}{kg} + 1,65 \frac{MJ}{kg}}$	0,576

Abbildung 3-31 zeigt mittels eines Tornadodiagramms den Einfluss der drei Faktoren Elektrolyseurwirkungsgrad, Aufwand der CO₂-Abtrennung und dem Betriebsmittelaufwand der Anlage. Dabei wurde η_{H_2} , analog zum Abschlussbericht A4, in den Grenzen 0,5 (Worst case: aktueller Systemwirkungsgrad alkalische Elektrolyse), 0,7 (base case: Zielwert PEM-Elektrolyse) und 0,9 (best case: bestmöglicher Fall SOEL) variiert. Der sich dadurch ergebende Einfluss auf den PtF-Wirkungsgrad übertrifft den der anderen beiden Parameter deutlich, obwohl diese jeweils um 50 % ihres Ausgangswertes variiert worden sind. Der Wirkungsgrad der Elektrolyse ist demnach hauptverantwortlich für den Anteil chemisch speicherbarer Energie aus regenerativer, elektrischer Energie.

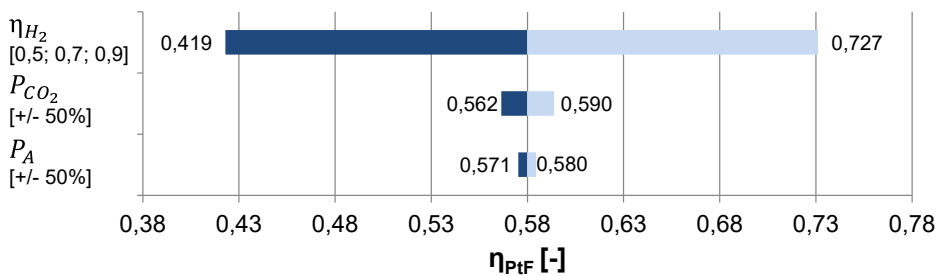


Abbildung 3-31: Tornadodiagramm der drei Einflussfaktoren Elektrolyseurwirkungsgrad η_{H_2} , Aufwand der CO₂-Abtrennung P_{CO_2} und Betriebsmittelaufwand P_A auf den Power-to-Fuel-Wirkungsgrad η_{PTF}

Zusammenfassung und Übergabewerte für die folgenden Arbeitspakete

Die Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 ist technisch erprobt und kommerziell erhältlich [51]. Aufgrund dessen und durch die Erfahrung und Einschätzung der Projektpartner wird die Methanolsynthese im Gegensatz zur zitierten Literatur [228] im Projekt mit TRL 9 bewertet. Weitere Optimierungsmöglichkeiten liegen in der Katalysatorforschung und dem Reaktorkonzept [37]. Tabelle 3-13 fasst die geforderten technischen Daten des Arbeitspakets A5 zusammen. Der PtF-Wirkungsgrad beläuft sich bei Verwendung der gewählten Randbedingungen auf ca. 58 % und ist hauptsächlich abhängig vom Wirkungsgrad der Elektrolyse. Die Massenströme der Synthese ergeben sich aufgrund vernachlässigbarer Nebenprodukte aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung und sind somit nicht variabel. Dies bildet eine sichere Grundlage zur Berechnung des insbesondere vom Betriebsmittelaufwand abhängigen Methanolpreises im Arbeitspaket E3 (ökonomische Analyse in Kapitel 7.1). Der Energiebedarf der Synthese beläuft sich generell auf einen elektrischen Verdichteraufwand von ca. $0,5 \text{ MJ/kg}_{\text{MeOH}}$ und einen negativen Wärmebedarf in der Größenordnung von $-1,6 \text{ MJ/kg}_{\text{MeOH}}$, welcher für andere Prozesse verwendet werden kann. Die in Tabelle 3-13 aufgelisteten Zahlenwerte ergeben sich aus der Prozesssimulation des IEK-14 und sind für die angegebenen Randbedingungen gültig. Diese wurden durch die Projektpartner als plausibel bestätigt. Für andere Reaktionsbedingungen oder anderer Prozessführung ergeben sich leicht unterschiedliche Werte.

Tabelle 3-13: Zusammenstellung der technischen Daten der Methanolsynthese

Technische Größen	
PtF-Wirkungsgrad	ca. 58 % Abhängig von gewählten Randbedingungen
Massenströme	0,189 kg H ₂ / kg MeOH 1,373 kg CO ₂ / kg MeOH Aus Stöchiometrie der Reaktionsgleichung bedingt – nicht variabel
Energieeintrag bzw. -überschuss	0,556 MJ _{el} / kg -1,655 MJ Dampf @ 175°C -0,093 MJ Dampf @ 125°C Bedingt variabel durch Variation der Betriebsbedingungen
Betriebsbedingungen des Reaktors	T = 240–260 °C ≤ 80 bar
Allgemeines	
Katalysator-Materialien	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
TRL	9

3.7 Zusammenfassung und Fazit Kapitel 3: Methanolproduktion

Als Visualisierung der Eingangswerte für die Gesamtwirkungsgradbetrachtung der unterschiedlichen Kraftstoffrouten in AP E.1, wurde die in Abbildung 3-32 dargestellte Zusammenstellung entworfen. Diese fasst die Haupteckenkenntnisse und Ergebnisse des Arbeitspaketes A zusammen. Neben dem Einfluss des Elektrolysewirkungsgrades wurde der CO₂-Abscheidungsaufwand Δe_{CO_2} als weiterer Haupteinflussparameter auf den Wirkungsgrad der Methanolsynthese identifiziert. Dies wird in der in Abbildung 3-32 links aufgeführten Grafik ersichtlich. Diese zeigt die resultierenden Power-to-Fuel Wirkungsgrade für das Produkt Methanol in Abhängigkeit des Elektrolysewirkungsgrades und des CO₂-Abscheidungsaufwandes. Die Definition des Power-to-Fuel-Wirkungsgrades und die Spezifikation der unterschiedlichen Energiebedarfe der CO₂-Abtrennung finden sich dabei rechts oben und mittig in Abbildung 3-32. Typische Wirkungsgradbereiche der untersuchten Elektrolysetechnologien sind grau hinterlegt und für sechs unterschiedliche CO₂-Quellen die dazu gehörigen Abscheidungsaufwände in farbigen Linien aufgetragen. Als wichtiges Ergebnis kann festgehalten werden, dass beide untersuchten Faktoren einen entscheidenden Einfluss auf die Methanolsynthese aufweisen und dass für eine große Bandbreite an

Elektrolysewirkungsgraden und Abscheidungsaufwendungen, PtF-Wirkungsgrade für Methanol von über 50 % erreicht werden können. Als Basisfall für die weitere Betrachtung der gesamten Kraftstoffrouten in AP E.1 wurde eine Kombination aus PEM-Elektrolyse mit einem Wirkungsgrad von 70 % und eine Abscheidung von CO₂ aus einer Zementanlage gewählt. Bei dieser Kombination ergibt sich ein PtF Wirkungsgrad für Methanol von 58 %. Die isolierten Einflüsse der Parameter Elektrolysewirkungsgrad, CO₂-Abscheideaufwand und Betriebsmittelbedarf der Methanolsynthese auf diesen Basisfall sind im Tornadodiagramm in Abbildung 3-32 unten rechts festgehalten. Der Elektrolysewirkungsgrad zeigt hier den größten Einfluss.

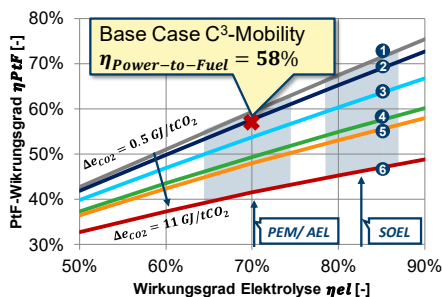
Energetische Evaluierung der H₂-basierten Methanolsynthese

Ergebnisse des Arbeitspaketes A

Hauptinflussfaktoren auf den PtF-Wirkungsgrad der Methanolsynthese:

- $\eta_{\text{Elektrolyse}}$
- CO₂-Abscheidungsaufwand Δe_{CO_2}

$$\eta_{\text{PtF}} = \frac{\dot{m}_{\text{Fuel}} \cdot \text{LHV}_{\text{Fuel}}}{\frac{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2}}{\eta_{\text{Elektrolyse}}} + \dot{m}_{\text{CO}_2} \cdot \Delta e_{\text{CO}_2} + \sum P_i + \sum E(\dot{Q})}$$



AEL: Alkalische Elektrolyse
PEM: Proton exchange membrane Elektrolyse
SOEL: Hochtemperaturelektrolyse

Fall	Spezifischer Energiebedarf Δe_{CO_2} [GJ/t _{CO2}]
1 Best Case: Membran / Ammoniaksynthese	0.5
2 Best Case: MEA (Zement)	1.2
3 Best Case: Pilotanlage (MEA)	3
4 Best Case: DAC	5.4
5 Worst Case: Membran	6.3
6 Worst Case: DAC	9

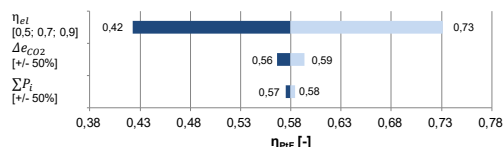


Abbildung 3-32: Zusammenfassung der maßgeblichen Erkenntnisse und Ergebnisse der Arbeitspakete A.1-A-5

4 Methodik der techno-ökonomischen Bewertung der Syntheserouten

Ziel des Arbeitspaketes ist nach Kapitel 1 der techno-ökonomische Vergleich von verschiedenen methanolbasierten Synthesepfaden mit anschließender systemanalytischer Betrachtung. Dieser Vergleich wird mithilfe detaillierter Prozesssimulationen mit einer anschließenden Kostenrechnung ermöglicht. Als Bewertungskriterium der Syntheserouten werden Leistungskennzahlen (engl.: *Key Performance Indicators*, KPI) definiert, welche am Ende dieses Kapitels vorgestellt werden. Um die Vergleichbarkeit der Kennzahlen sicherzustellen, werden zunächst die einheitlichen Systemgrenzen definiert, sowie das methodische Vorgehen innerhalb der Prozessmodellierung vorgestellt und technische, sowie ökonomische Randbedingungen festgelegt. Dies ermöglicht die entwickelten Kennzahlen in den Kapiteln 5 und 7 zu bestimmen.

Die in diesem Kapitel beschriebene Methodik wurden im Rahmen der durch dieses Projekt geförderten Dissertation von Felix Schorn [1] an der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen erarbeitet

4.1 Systemgrenzen und allgemeines Vorgehen

Abbildung 4-1 visualisiert die Systemgrenzen zur Analyse der Kraftstoffsyntheserouten des Verbundvorhabens. Aus Wasserstoff und Kohlendioxid werden über das Zwischenprodukt Methanol die Zielprodukte hergestellt. Dabei liegt der Fokus auf den in blau hinterlegten Prozessschritten welche durch Simulationen in Prozesssimulationssoftware technisch und ökonomisch analysiert werden. Da von einer getrennten Produktion des Methanols und den anschließenden Veredelungsprodukten ausgegangen wird, besteht keine Kopplung zwischen der Methanol- und Methanol-to-X Synthese. Dies wird in Abbildung 4-1 beispielhaft durch den Transport des Methanols per Schiff verdeutlicht. Die im Kapitel 2 präsentierten, zukünftigen Wasserstoffkosten und die in Arbeitspaket A bestimmten CO₂-Abtrennungsaufwände und Kosten bilden die beiden in Gelb hinterlegten Eingangswerte der techno-ökonomischen Analyse. Daraus wird als Zwischenergebnis der Wirkungsgrad der Methanolsynthese in Abhängigkeit des CO₂-Abscheidungsaufwandes und die Methanolgestehungskosten (€/t) in Abhängigkeit verschiedener Szenarien für zukünftige Wasserstoffkosten bestimmt. Hierbei werden die Investitionskosten und Betriebsmittelverbräuche der Prozesssimulation der Methanolsynthese aus Schemme [20] verwendet. Das Methanol wird insgesamt in die fünf Zielproduktgruppen über unterschiedliche Pfade umgewandelt. Die zugrundeliegende Prozessmodellierung der Kraftstoffsynthesepfade ermöglicht eine bauteilspezifische Bestimmung der Investitionskosten auf Basis Standardverfahrens von Turton et al. [233], welches in Kapitel 4.3 auf das Verbundvorhaben angepasst wird. Das Vorgehen und die verfahrenstechnischen und ökonomischen Annahmen und Randbedingungen werden im Folgenden näher erläutert.

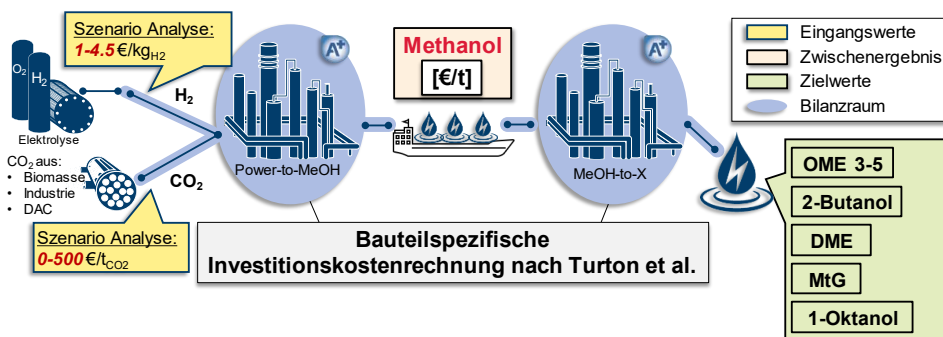


Abbildung 4-1: Visualisierung der Systemgrenzen der Analyse der Kraftstoffsynthese im Verbundvorhaben. Die in Gelb hinterlegten Eingangswerte werden über das Zwischenprodukt Methanol in die in Grün hinterlegten Zielprodukte umgewandelt. Dabei werden die in Blau hinterlegten Prozessschritte detailliert durch Prozesssimulationen technisch und ökonomisch analysiert. Die Analyse der Methanolsynthese erfolgte dabei bereits in AP A.

Zum Vergleich der unterschiedlichen Kraftstoffpfade wird ein einheitlicher Ausgangsstrom der Zielprodukte aller Synthesepfade von 300 MW definiert. Dabei werden alle Synthesen 8.000 h im Jahr betrieben. Aus den unterschiedlichen Heizwerten der Kraftstoffe resultieren unterschiedliche gravimetrische Produktionsmengen. Abbildung 4-2 zeigt das vereinfachte Stoffstrombild aller implementierten Modelle ohne ausgetauschte Betriebsmittel. Für jeden Kraftstoffpfad existiert eine einzige Simulations-Datei mit einem Input Strom Methanol und den abgebildeten Ausgangsströmen. Eventuell auftretende Nebenprodukte (engl. *by-product*) werden aus den Anlagen geführt. Diese werden in der Wirkungsgradbetrachtung der Kraftstoffrouten getrennt betrachtet

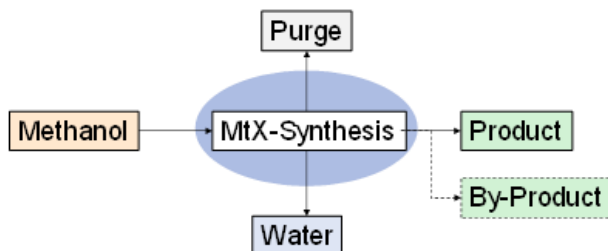


Abbildung 4-2: Ein- und austretende Stoffströme der Prozessmodellierung, ohne Betriebsmittel (MTX-Synthesis: Synthese von Verkehrskraftstoffen aus Methanol)

Zur Modellierung der Prozesse in Prozesssimulationssoftware wurden zwei thermodynamische Modelle benutzt, welche jeweils für bestimmte Bereiche angewendet wurden. In Teilen der Synthesen, in denen neben Kohlenwasserstoffen ebenfalls große Mengen an polaren Komponenten wie Wasser und Oxygenate (Methanol, DME, usw.) vorliegen, wird das thermodynamische Modell Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK) angewendet. Nach Hemptinne et al. [234 , p. 221] kombiniert dieses Modell die Soave Redlich Kwong Zustandsgleichung [235] mit dem UNIFAC Aktivitätskoeffizientenmodell [236]. PSRK ist weiterhin ein Gruppenbeitragsmodell, welches die Eigenschaften wiederkehrender Gruppen wie CH_2 -, CH_3 - oder -OH verwendet, um die Eigenschaften des gesuchten Moleküls zu bestimmen. Dabei nutzt das Modell die modifizierte „Huron-Vidal“ G^E -Mischungsregel, um die Gibbs-Energie als eine Funktion des Drucks für stark nicht-ideale Systeme zu berechnen [234, p. 221]. Insgesamt kann mithilfe des PSRK-Modells somit die Trennung der polaren und unpolaren Komponenten, sowie deren Löslichkeit untereinander und die Dampfdrücke wiedergegeben werden [234 ,p. 295,300]. In Teilen ohne polare Komponenten wird die Soave Redlich Kwong Zustandsgleichung verwendet, welche breite Anwendung in der industriellen Modellierung von Kohlenwasserstoffmischungen findet [234 , p. 276]. Fehlende binäre Wechselwirkungsparameter werden in Prozesssimulationssoftware ergänzt.

4.2 Definition techno-ökonomischer Randbedingungen

Um eine einheitliche Analyse der Kraftstoffpfade zu ermöglichen, werden technische Randbedingungen definiert. Dazu gehört die verfahrenstechnisch einheitliche Auslegung der verwendeten Bauteile sowie einheitliche Randbedingungen und Annahmen innerhalb der Investitions- und Betriebskostenrechnung

4.2.1 Verfahrenstechnische Bauteilauslegung

Die verfahrenstechnische Auslegung der verwendeten Bauteile hat sowohl Auswirkung auf den Betriebsmittelbedarf des Kraftstoffpfades als auch auf die Investitionskosten. Dabei können die Bauteile einerseits in verfahrenstechnische Standardkomponenten – Wärmetauscher, Pumpen und Kompressoren, Kolonnen und Behälter – und andererseits in jeweils für die Synthesen spezifische Reaktoren unterteilt werden. Folgend wird zunächst die Methodik der Auslegung der Standardkomponenten erläutert. Als zentrales Ergebnis liegen nach der Auslegung jeweils der Betriebsmittelbedarf der Komponenten und die zur Bestimmung der Investitionskosten notwendigen Eingangswerte aus der Methodik von Turton et al. [233] vor. Im Anschluss an die Standardkomponenten wird der Ansatz zur Auslegung der Reaktoren dargelegt.

Wärmetauscher

Zur Bestimmung der Investitionskosten der Wärmetauscher werden die Wärmetauscherfläche, der Differenzdruck und die Bauweise des Wärmetauschers benötigt. Diese Informationen liegen nach einer Auslegung eines Wärmetauscher-Netzwerkes in dem

in Prozesssimulationssoftware integrierten Programm vor. Wärmetauscher in der Prozessmodellierungsoberfläche in Prozesssimulationssoftware dienen allein der Temperierung der Stoffströme auf die vorgeschriebene oder gewünschte Temperatur der nächsten Komponente. Daraus ergibt sich je Prozessmodell eine eindeutig definierte Anzahl an heißen und kalten Strömen. Die Anzahl der Wärmetauscher wird über eine individuelle Verschaltung der kalten und warmen Ströme ermittelt. Hierbei werden die warmen und kalten Ströme mit folgendem Vorgehen verschaltet. Zunächst werden Ein- und Ausgangsströme aus Reaktoren verschaltet. Anschließend werden die Reaktoren jeweils mit den Betriebsmitteln auf den drei in Tabelle 4-1 aufgeführten Temperaturniveaus gekühlt oder beheizt. Anschließend folgt eine interne Verschaltung der restlichen Ströme, beginnend bei der heißesten bis zur kältesten Temperatur. Tabelle 4-1 zeigt die weiteren Betriebsmitteln, welche nach der internen Verschaltung der restlichen Ströme anschließend eingesetzt werden können, um noch vorliegende Heiz- oder Kühlbedarfe zu decken. Dabei wird bei den nicht intern verschalteten, heißen Strömen mit abnehmender Temperatur zunächst Dampf mit absteigendem Druckniveau erzeugt und anschließend erfolgt eine Kühlung der Ströme zunächst mit Luft bis auf 40 °C und abschließend mit Wasser bis auf 25 °C. Sollte eine Kühlung auf unter 25 °C benötigt sein, können die beiden in Tabelle 4-1 aufgeführten Kältemittel genutzt werden. Das Vorgehen bei nicht verschalteten, kalten Strömen ist analog in umgekehrter Reihenfolge. Die beschriebene Methodik zielt insgesamt auf eine möglichst große Nutzung des kostenfreien Betriebsmittels Luft hin.

Tabelle 4-1: Thermische Betriebsmittel der Prozessmodellierung

	Spezifikation	$\Delta T_{\min}$	Spezifische Kosten [€/MJ]	Literatur
Hochdrucksattdampf	39,7 bar 250 °C	10 K	0,0187	[20]
Mitteldrucksattdampf	8,9 bar, 175 °C	10 K	0,0158	[20]
Niederdrucksattdampf	2,3 bar, 125 °C	10 K	0,0146	[20]
Kühlluft	30 °C	10 K	0	
Kühlwasser	20 °C	5 K	0,0048	[20]
Kältemittel 1	-25 °C	5 K	0,0066	[233]
Kältemittel 2	-40 °C	5 K	0,0109	[233]

Als Ergebnis der Auslegung des Wärmetauscher-Netzwerkes liegen eine Auflistung der benötigten Wärmetauscher, inklusive den jeweiligen Temperaturniveaus mit den Aggregatzuständen und der übertragenden Wärmeleistung $\dot{Q}$ vor. Somit kann durch Bilanzierung der Dampf-, Kühlwasser und Kältemittelbedarf bestimmt werden. Zusammen mit den aus der Prozessmodellierung bekannten Drücke der Ströme und anhand der Kategorien des VDI in Tabelle 4-2 kann der Wärmübertragungskoeffizient (k-Wert) bestimmt werden. Dabei werden alle Wärmetauscher als Rohrbündelwärmetauscher ausgelegt und jeweils der größte k-Wert gewählt. Bei gasförmig/gasförmig und gasförmig/flüssig Wärmetauschern wird linear zwischen den beiden Druckniveaus von 1-300 bar interpoliert.

Mit den bestimmten k-Werten kann somit die noch fehlende Information zur Bestimmung der Investitionskosten, die Wärmeübertragungsfläche A, berechnet werden:

$$A = \frac{\dot{Q}}{k \cdot \Delta\theta} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Tabelle 4-2: Kategorisierung der Wärmeübergangskoeffizienten nach VDI-Wärmeatlas [237] in Abhängigkeit des Aggregatzustandes und des Druckes

Typ	Übertragungsbedingungen		Überschlägiger k-Wert [W/m²K]
	Medium 1	Medium 2	
Rohbündel- Wärmeübertrager	Gas ($\approx 1\text{bar}$)	Gas ($\approx 1\text{bar}$)	5-35
	Gas (200-300 bar)	Gas (200-300 bar)	150-500
	Flüssigkeit	Gas ($\approx 1\text{bar}$)	15-70
	Flüssigkeit	Gas (200-300 bar)	200-400
	Flüssigkeit	Flüssigkeit	150-1200
	Flüssigkeit	Heizdampf	300-1200
Verdampfer (natürlicher Umlauf)	Zähe Flüssigkeit	Heizdampf	300-900
	Dünne Flüssigkeit	Heizdampf	600-1700
Kondensator	Kühlwasser	Organische Dämpfe	300-1200

Dabei ist $\Delta\theta$ als logarithmische Temperaturdifferenz definiert. ΔT_1 und ΔT_2 in Gl. 4-2 sind als Temperaturdifferenz am Ein- und Austritt des Gegenstromwärmetauschers der beiden Medien festgelegt:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Für die Wärmetauscher der Kraftstoffsynthese wird kein Druckverlust berücksichtigt. Eine Ausnahme stellt der Wärmetauscher zur Trennung von CO₂ und Wasser in Kapitel 3.2 dar. Grund hierfür ist, dass mithilfe des Druckverlustes die Größenordnung des eingesetzten Gebläses bestimmt wird. Durch die Betrachtung der Strömungsprofile des Gegenstromwärmetauschers „Wärmetauscher-HeatX“ kann der Druckverlust in Prozesssimulationssoftware berechnet werden. Weiterhin werden hierdurch ebenfalls die Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Stoffkombination bestimmt.

Pumpen, Verdichter und Kompressoren

Tabelle 4-3 zeigt die allgemeine verfahrenstechnische Auslegung der Pumpen, Verdichter und Kompressoren. Dabei wurden die in Schemme [20] verwendeten Empfehlungen von Woods [238] übernommen. Der Antrieb erfolgt elektrisch über geschlossene Motoren. Der benötigte Auslegungsparameter für die ökonomische Analyse ist die Verdichter-, bzw. Pumpenleistung, sowie der Förderdruck der Pumpen. Diese Parameter können direkt der Prozesssimulation entnommen werden.

Tabelle 4-3: Verfahrenstechnische Auslegung der Pumpen, Verdichter und Kompressoren

	Spezifikation	Wirkungsgrad	Literatur
Pumpen	Kreiselpumpe	Gesamt: 0,6	[20]
Verdichter	Radialverdichter (maximales Verdichtungsverhältnis: 1:3)	Isentrop: 0,76 Mechanisch: 0,9	[20]

Kolonnen und Behälter

Destillationskolonnen werden in Prozesssimulationssoftware mit dem Standardmodell Radfrac simuliert. Dieses Modell ermöglicht Simulation aller Arten von mehrstufigen Dampf-Flüssigkeit-Destillationsverfahren [239]. Die notwendigen Eingangsparameter werden dabei durch die entwickelte Methodik von Schemme [20] bestimmt. Dabei wird durch eine Auslegung der Kolonne im DSTWU-Destillationskolonnenmodell das initiale Rückfluss-Verhältnis, die Anzahl an theoretischen Stufen und die optimale Lage der Zuführstufe berechnet. Das DSTWU-Modell nutzt dazu die Winn-Underwood-Gilliland Methodik unter Vorgabe der leichten und schweren Zielkomponente und der gewünschten Reinheit [239]. Im Radfrac-Modell können im Anschluss durch Vorgabe von Designvorgaben (engl.: *design specifications*) zu erreichende Parameter wie Reinheiten, Ausbeuten oder spezifische Massenströme eingestellt werden. Je Designvorgabe muss dabei ein Freiheitsgrad, wie zum Beispiel das Rückfluss-Verhältnis oder das Destillat zu Zufuhrverhältnis, definiert werden. Am Ende der Kolonnenauslegung liegt der Kühl- und Heizbedarf des Kondensators und des Verdampfers vor. Für die anschließende Kostenkalkulation der Kolonnen werden der Durchmesser, die Höhe und der Druck benötigt. Zur Bestimmung der geometrischen Abmessungen wird die Prozesssimulationssoftware Funktion *Tray sizing* verwendet, wobei von Siebböden mit einem Abstand von ungefähr 0,6 m (2 feet) zueinander ausgegangen wird. Die Höhen der Kolonnen können entsprechend über die Bodenanzahl und den Abstand zwischen den Böden berechnet werden. Dabei wird ein zusätzlicher Abstand zwischen dem obersten Boden und dem Kopf beziehungsweise dem untersten Boden und dem Sumpf von 1,5 m berücksichtigt [240].

Behälter weisen gegenüber Kolonnen keinen Betriebsmittelbedarf auf, da eventuell benötigte Heiz- oder Kühlleistung bereits über die Auslegung eines Wärmetauschers berücksichtigt ist. Somit beschränkt sich die Auslegung der Behälter auf die Berechnung des erforderlichen

Volumens als Eingangsparameter der Kostenrechnung. Das Volumen wird in Anlehnung an die Arbeit von Schemme [20] bestimmt:

$$V_B = 2 \cdot \frac{\dot{m}_{(l)} \cdot \tau}{\rho_{(l)}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

$\dot{m}_{(l)}$ ist dabei der Massenstrom des flüssigen Austrittsströms und $\rho_{(l)}$ steht für die entsprechende Dichte. Die Parameter Verweilzeit τ (5 min), Längen- zu Durchmesser Verhältnis (vier) und Sicherheitsfaktor für den Systemdruck (50 %) werden aus Biegler [240] entnommen.

Reaktoren

Aus der Auslegung der Reaktoren folgt die notwendige Kühl- oder Heizleistung, sowie Informationen für die Investitionsrechnung. Reaktoren werden dabei entweder als Gleichgewichts- oder Umsatzreaktoren ausgelegt. Insbesondere bei der Methanol-zu-Kohlenwasserstoffsynthese wird aufgrund des in Kapitel 2.3 beschriebenen, noch nicht eindeutig erforschten Reaktionsmechanismus auf Umsatzreaktoren (*RYield*) zurück gegriffen. Hierbei wird der Umsatz auf Basis von Literaturangaben vorgegeben. Die sich ergebene Enthalpiedifferenz des Ein- und Ausgangsströms ergibt dann die benötigte Heiz- oder Kühlleistung. Gleichgewichtsreaktionen werden mithilfe des *RGibbs*-Reaktors abgebildet. Dieser berechnet den Reaktionsumsatz mittels der Minimierung der Gibbs-Energie in Abhängigkeit der Atombilanz, des thermodynamischen Gleichgewichts und des chemischen Gleichgewichts. Das Modell erfordert dabei keine Reaktionsstöchiometrie. Sollen spezifische Reaktionen, beispielsweise eine Hydrierung, innerhalb eines Reaktors ablaufen, können diese im Reaktormodell RStoic unter Angabe des Umsatzes angegeben werden.

Falls keine direkten Literaturangaben zu Investitionskosten der verwendeten Reaktoren vorliegen, werden die Reaktoren als Festbettreaktoren ausgelegt und die Investitionskosten nach der von Otto [35] entwickelten und von Schemme [20] weiter geführten Methodik bestimmt. Hierbei setzen sich die Investitionskosten aus Kosten für den benötigten Behälter und den Wärmetauscher nach den bereits beschriebenen Verfahren zusammen. Das Volumen des Behälters V_B setzt sich hier allerdings aus zwei Komponenten zusammen: Einerseits aus dem Behältervolumen ohne Wärmetauscher V_{B1} und andererseits aus dem zusätzlichen Volumen des im Behälter befindlichen Rohrbündel-Wärmetauschers V_{B2} :

$$V_B = V_{B1} + V_{B2} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Das Behältervolumen ohne Wärmetauscher V_{B1} entspricht dem vom Katalysator inklusive Hohlraum eingeschlossenen Volumen und kann demnach unter Berücksichtigung der Katalysatorporosität $\epsilon = 0,5$ [240] und der Raumgeschwindigkeit s berechnet werden, siehe

Gl. 4-5. Katalysatorporosität und Raumgeschwindigkeit werden der Literatur entnommen [238]. Der Stoffstrom $\dot{n}$ und die molare Dichte ρ_{mol} sind Ausgangswerte der Prozesssimulation.

$$V_{B1} = \frac{V_{Kat}}{1 - \epsilon} \rightarrow \text{mit } V_{Kat} = \frac{\dot{n}}{s \cdot \rho_{mol}} \text{ und } \epsilon = 0,5 \rightarrow V_{B1} = 2 \cdot \frac{\dot{n}}{s \cdot \rho_{mol}} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Das zusätzliche Volumen des im Behälter befindlichen Rohrbündelwärmetauschers V_{R2} wird mit der Wärmeaustauschfläche A (Gl. 4-1) und einem typischen Wert für Rohraußendurchmesser eines Wärmeübertragers von $d_{Rohr} = 1,91 \text{ cm}$ [233] bestimmt.

$$V_{B2} = A_{Rohr} \cdot l_{Rohr} = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \frac{A}{\pi \cdot d} = \frac{A \cdot d_{Rohr}}{4} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Analog zur Behälterauslegung wird ein Sicherheitsaufschlag für den Systemdruck von 50 % bei der finalen Auslegung des Reaktors mit dem bestimmten Volumen berücksichtigt.

4.2.2 Investitions- und Betriebskostenrechnung

Zur Bestimmung der Investitions- und Betriebskosten der Syntheserouten wird die von Turton et al. [233] entwickelte Methodik als Grundlage herangezogen. Diese ermöglicht eine Vorhersagegenauigkeit der Investitionskosten nach AACE (engl. *Association for the Advancement of Cost Engineering*) Klasse 4 (Machbarkeitsstudie), was einer Genauigkeit von -30 bis +50 % entspricht [241]. Die Anpassung dieser Methodik auf das Verbundvorhaben wird im Folgenden vorgestellt.

Investitionskostenrechnung

Zur Bestimmung der Investitionskosten verwenden Turton et al. [233] eine Bauteilkosten-Methode. Diese bestimmt zunächst die Komponentenkosten im Grundzustand C_p^0 (engl. *Purchased Equipment Cost*). In diesem wird davon ausgegangen, dass das Bauteil aus Kohlenstoffstahl gefertigt und bei atmosphärischem Druck betrieben wird:

$$C_p^0 = 10^{K_1 + K_2 \log_{10}(Z) + K_3 [\log_{10}(Z)]^2} \quad \text{Gl. 4-7}$$

Dabei sind K_1 , K_2 und K_3 bauteilspezifische Koeffizienten und Z ist der charakteristische Auslegungsparameter der jeweiligen Komponente, der mithilfe der Prozesssimulation bestimmt wird. Solche Auslegungsparameter sind zum Beispiel die Leistung eines Verdichters oder das Volumen eines Behälters, für die jeweils Minima und Maxima existieren [233]. Aus den Komponentenkosten im Grundzustand wird über einen Faktor F_{BM} die Bauteilkosten C_{BM} (engl. *Bare Module Cost*) berechnet, siehe Gl. 4-8. Dieser Faktor besteht je nach Komponente aus mehreren zusätzlichen Faktoren, welche das verwendete Material, den Druck und den Bau der jeweiligen Komponente in die Kostenrechnung mit einbeziehen.

$$C_{BM} = C_p^0 \cdot F_{BM} \quad \text{Gl. 4-8}$$

Die in Turton et al. [233] publizierten Faktoren F_{BM} beruhen auf einer Korrelation einer Vielzahl an frei verfügbaren Vorhersagenmodellen zur Kostenvorhersage von Standardkomponenten in der chemischen Industrie [242-245]. Für eine detaillierte Angabe der Aufteilung der jeweiligen Faktoren wird auch auf die Arbeiten von Otto [35] und Schemme [20] verwiesen. Das durch Turton et al. [233] erstellte Kostenberechnungsmodell ist in Form des frei verfügbaren Exceltools CAPCOST [246] verfügbar. Zur Bestimmung der Bauteilkosten müssen hierbei die charakteristischen Auslegungsparameter der Komponenten (Leistung für Kompressoren und Pumpen, Volumen für Kolonnen und Behälter), sowie das verwendete Material und der vorliegende Druck angegeben werden. Ausgabe des Programms sind anschließend die Komponentenkosten im Grundzustand C_p^0 und die Bauteilkosten C_{BM} . Anschließend können die Investitionskosten FCI (engl.: *Fixed Capital Investment*) wie folgt berechnet werden:

$$FCI = 1,18 \cdot \sum_{i=1}^n C_{BM} + 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n C_p^0 \quad \text{Gl. 4-9}$$

Diese Summe wird auch als *Grass Roots*-Kosten bezeichnet, da sie der Investitionssumme entspricht, die für den Neubau einer chemischen Anlage auf unbebautem Land benötigt wird. Sie berücksichtigt neben den gesamten Bauteilkosten der Anlage auch die Kosten für Gebühren und unvorhergesehene Ereignisse, die als 18 % der Bauteilkosten angesetzt sind [233]. Außerdem sind in den Investitionskosten noch Kosten für die Lagerung von Edukten und Produkten, Landerschließung und Zusatzeinrichtungen enthalten. Diese werden mit 50 % der Kosten der Bauteile im Grundzustand veranschlagt [233].

Die in Turton et al. [233] hinterlegten Daten beziehen sich auf das Jahr 2001 und berechnen die Kosten in US-Dollar. Zur Berechnung der aktuellen Investitionskosten kann der *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) verwendet werden. Dabei wird der Quotient des CEPCI des Bezugsjahres (z.B. $CEPCI_{2019} = 607,5$ [247]) und des CEPCI von 2001 ($CEPCI_{2001} = 394$ [233]) mit den Kosten verrechnet. Zusätzlich muss die Umrechnung von US-Dollar in Euro berücksichtigt werden. Der durchschnittliche Wechselkurs von 2009 bis 2019 liegt dabei bei 1,211 \$/€ [248].

$$FCI_{€,2019} = FCI_{\$,2001} \cdot \frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{2001}} \cdot \frac{1}{1,211 \$/\text{€}} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Im Rahmen des Verbundvorhabens wird zur Berechnung des FCI das bereits erwähnte Excel-Tool CAPCOST verwendet. In diesem sind die oben vorgestellten Gleichungen und Koeffizienten hinterlegt, sodass nur noch das Material, der Druck und die Auslegungsparameter Z für das jeweilige Bauteil vorgegeben werden müssen. Für die

Pumpen, Verdichter, Antriebe und Kolonnen kann Z der Prozesssimulation entnommen werden.

Um die Investitionskosten auf die Lebensdauer der Anlage umzuschreiben und somit jährliche Kapitalkosten (engl. *Annual Capital Cost: ACC*) zu erhalten, wird die Annuitätsmethodik angewendet. Hierzu werden die Investitionskosten FCI in Abhängigkeit der Lebensdauer n und des Zinssatzes i auf jährliche Zahlung herunter gerechnet. Zusätzlich muss nach Towler und Sinnott [249] innerhalb der Kapitalkostenrechnung ein Umlaufkapital (engl. *Working Capital*) mit berücksichtigt werden, wobei typische Umlaufkapital-Werte 15 % der Investitionssumme betragen [249, S. 392]. Dieses wird für die Inbetriebnahme und das Aufrechterhalten der Produktion benötigt und berücksichtigt Kosten für das Vorhalten von Rohstoffen und Materialien, Mittel zur Begleichung von kurzfristigen Rechnungen und weitere Verbindlichkeiten gegenüber Kunden. Das Umlaufkapital steht am Ende der Lebenszeit der Anlage wieder zur Verfügung. Wird von einer vollständigen Kreditaufnahme dieses Umlaufkapitals angenommen, entstehen so zusätzlich jährlich Kapitalkosten in Höhe des zu zahlenden Zinses ($FCI \cdot 0,15 \cdot i$).

$$ACC = FCI \cdot \left(\frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} + 0,15 \cdot i \right) \quad \text{Gl. 4-11}$$

Bestimmung der Betriebskosten

Zur Bestimmung der Betriebskosten (engl. *Operational Expenditures: OPEX*) müssen nach Turton, C. Bailie [233] die folgenden fünf Kostenpunkte bekannt sein:

- Investitionskosten FCI
- Personalkosten C_{Per}
- Betriebsmittelkosten C_{Bet}
- Kosten zur Abfallentsorgung C_{Ab}
- Rohstoffkosten C_{R}

Dabei werden die Kosten zur Abfallentsorgung vernachlässigt. Die Investitionskosten FCI können mithilfe der vorgestellten Bauteilkostenmethodik auf Grundlage der Prozessmodellierung bestimmt werden. Die Personalkosten C_{Per} werden nach der von Turton et al. [233] vorgestellten und von Alkhatat und Gerrard [250] entwickelten Methodik bestimmt, welche in Abhängigkeit der installierten Komponenten die Anzahl an benötigten Arbeitskräften bestimmt. Die Betriebsmittelkosten C_{B} ergeben sich aus den in der Prozesssimulation identifizierten Betriebsmittelbedarfen und den spezifischen Kosten. Die Rohstoffkosten bestehen hauptsächlich aus den Methanolkosten und außerdem aus dem in manchen Synthesen zusätzlich benötigten Wasserstoff. Aus den vier bestimmten Kostenpunkten kann über Tabelle 4-4 die Summe der Betriebskosten $\sum \text{OPEX}$ berechnet werden. Dabei berücksichtigen die gezeigten Faktoren sowohl direkte Betriebsmittelkosten

(OPEX direkt), als auch fixe und allgemeine Betriebskosten (OPEX fix). Die in Turton et al. [233] aufgeführten Kosten für die Distribution und den Verkauf, sowie Forschung und Entwicklung werden nicht berücksichtigt, da die reinen Produktgestehungskosten am Standort bestimmt werden sollen. Die in Tabelle 4-4 gezeigten Faktoren für direkte und indirekte Betriebsmittelkosten hängen alle von den vier Kostenpunkten ab, sodass durch Addition der Kostenkomponenten die Betriebskosten ΣOPEX , wie in der letzten Zeile gezeigt, in Abhängigkeit dieser angegeben werden kann. Festzuhalten ist, dass die Patent- und Lizenzgebühren von der Gesamtsumme der Betriebskosten abhängig sind. Dadurch haben steigende Rohstoffkosten einen Einfluss auf die die Patent- und Lizenzgebühren.

Tabelle 4-4: Zusammensetzung der Betriebskosten nach definierten Zuschlagsfaktoren von Turton et al. [233]. FCI: Investitionskosten; C_{Per} : Personalkosten; C_{Bet} : Betriebsmittelkosten; C_{R} : Rohstoffkosten

Kostenkomponente	Korrelation	
Rohstoffe (Methanol + zusätzlicher Wasserstoff)	C_{R}	
Betriebsmittel (Strom, Dampf, Kühlwasser, Kältemittel)	C_{Bet}	OPEX direkt
Arbeitskosten	C_{Per}	<u>Summe:</u>
Überwachungs- und Büropersonal	$0,18 \cdot C_{\text{Per}}$	$C_{\text{R}} + C_{\text{Bet}} + 1,33 \cdot C_{\text{Per}} +$
Wartungs- und Reparaturarbeiten	$0,06 \cdot \text{FCI}$	$0,069 \cdot \text{FCI} \quad +$
Hilfsstoffe inkl. Katalysator	$0,009 \cdot \text{FCI}$	$0,01 \cdot \Sigma\text{OPEX}$
Laborkosten	$0,15 \cdot C_{\text{Per}}$	
Patent- und Lizenzgebühren	$0,01 \cdot \Sigma\text{OPEX}$	
Steuern und Versicherungen	$0,032 \cdot \text{FCI}$	OPEX fix:
Gemeinkosten	$0,708 \cdot C_{\text{p}} + 0,036 \cdot \text{FCI}$	<u>Summe:</u>
Administrative Kosten	$0,177 \cdot C_{\text{p}} + 0,009 \cdot \text{FCI}$	$0,885 \cdot C_{\text{Per}} +$
		$0,077 \cdot \text{FCI}$
ΣOPEX	$1,01 (C_{\text{R}} + C_{\text{Bet}}) + 2,284 \cdot C_{\text{Per}} + 0,151 \cdot \text{FCI}$	

4.3 Leistungskennzahlen

Das vorgestellte Vorgehen der Prozessmodellierung und die techno-ökonomischen Randbedingungen ermöglichen, vergleichende Leistungskennzahlen zu definieren. Diese lassen sich in energetische und ökonomische Kennzahlen unterteilen, welche im Folgenden vorgestellt werden.

4.3.1 Energetische Kennzahlen

Abbildung 4-3 zeigt die unterschiedlichen Möglichkeiten, Kraftstoffpfade mithilfe von Wirkungsgraden mit variierenden Systemgrenzen zu charakterisieren. Eingezeichnet sind die Wirkungsgrade Methanol-to-Fuel η_{MtF} und Power-to-Fuel η_{PtF} , sowie der Power-to-Fuel Wirkungsgrad der Methanolsynthese η_{PtMeOH} . Diese Leistungskennzahlen sind zusammen mit der Kohlenstoffausbeute in Tabelle 4-5 definiert und werden innerhalb dieses Kapitels näher erläutert. Zunächst findet jedoch eine Einordnung der Wirkungsgrade statt.

Der Fokus des Arbeitspaketes E1 liegt auf den Leistungskennzahlen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad und Kohlenstoffausbeute, da alle benötigten Informationen zur Berechnung direkt aus den durchgeführten Prozessmodellierungen, unter Verwendung der in den Kapiteln 4.1 und 4.2 vorgestellten Methodik, stammen. Weitere Annahmen zu zusätzlichen, in Abbildung 4-3 aufgeführten, Prozessschritten der gesamten Power-to-Fuel Kette sind demnach nicht notwendig. Somit kann mithilfe von η_{MtF} eine klare Aussage getroffen werden, mit welchem energetischen Aufwand das im Verbundvorhaben zentrale Zwischenprodukt Methanol in die Zielkraftstoffe umgewandelt werden kann. Durch die Analyse des CO₂-Abtrennungsaufwandes Δe_{CO_2} in Arbeitspaket A kann dessen Einfluss auf den Power-to-Methanol Wirkungsgrad η_{PtMeOH} aufgezeigt werden. Aus den Informationen des Power-to-Methanol und Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades kann dann schlussendlich die Leistungskennzahl Power-to-Fuel Wirkungsgrad bestimmt werden, die zur Einordnung in den Gesamtkontext und zum Vergleich mit alternativen Prozessrouten hinzu alternativen Kraftstoffen dient.

Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad

Die Leistungskennzahl Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad η_{MtF} ergibt sich aus einer Energiebilanz um die Methanol-to-Fuel Synthese in Abbildung 4-3 in Grün umrandet, siehe auch Gl. 4-13. Sie vergleicht den Energiegehalt der entstandenen Produkte ($\sum(\dot{m}_{p,i} \cdot H_{u,p,i})$) zum Energiegehalt des zugeführten Methanols ($\dot{m}_{MeOH} \cdot H_{u,MeOH}$) plus den notwendigen elektrischen (P_{MTF}) und thermischen $E_{MTF}(\dot{Q})$ Betriebsmitteln. P_{MTF} setzt sich dabei aus der Leistung der in Tabelle 4-3 charakterisierten Pumpen $P_{MtF,P}$ und Kompressoren $P_{MtF,K}$, sowie einer, je nach Syntheseroute abhängigen, zusätzlichen Elektrolyseleistung P_{MtF,H_2} zusammen:

$$P_{MTF} = P_{MtF,P} + P_{MtF,K} + P_{MtF,H_2}$$

$$\text{mit } P_{MtF,H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2,add} \cdot H_{u,H_2}}{\eta_{Elektrolyse}} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Falls zusätzlicher Wasserstoff ($\dot{m}_{H_2,add}$) innerhalb der MtF-Synthese benötigt wird, wird die dafür erforderliche elektrische Energie mithilfe des unteren Heizwertes von Wasserstoff und einem Wirkungsgrad der Elektrolyse von 70 % berechnet, siehe Gl. 4-12. Die thermischen

Betriebsmittel zur Berechnung des Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades setzen sich aus dem Dampf- und Kühlmittelbedarf der Synthesen nach Tabelle 4-1 zusammen. Der Bedarf an Kühlwasser und Kühlluft hat somit keinen Einfluss auf den Wirkungsgrad. Sollten Purgegase im Prozess entstehen, werden diese zur Erzeugung von Prozessdampf genutzt. Überschüssiger Prozessdampf geht dabei nicht in die Berechnung des Wirkungsgrades ein, sodass stets $E_{MTF}(\dot{Q}) \geq 0$ gilt. Kühlmittelbedarfe werden anhand eines Modells einer Kompressionskältemaschine (KKM), in elektrische Energiebedarfe umgewandelt.

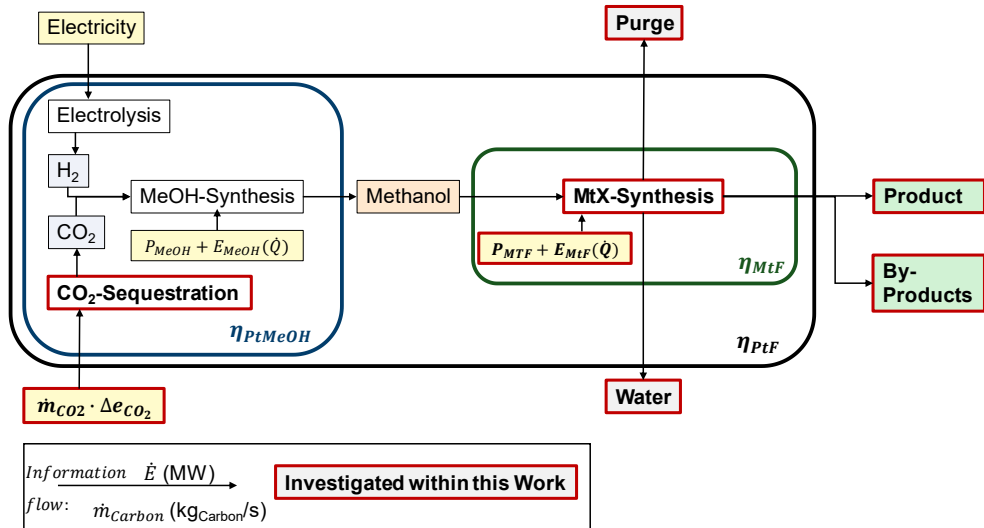


Abbildung 4-3: Veranschaulichung der unterschiedlichen Möglichkeiten der Energiebilanzierung von Kraftstoffpfaden. Die Definition der Wirkungsgrade Methanol-to-Fuel η_{MTF} , Power-to-Methanol η_{PtMeOH} und Power-to-Fuel η_{PtF} können Tabelle 4-5 entnommen werden. Die Pfeile geben den Informationsfluss zwischen den Blöcken an, welcher sich aus dem Energiefluss $\dot{E}$ und dem Kohlenstoffmassenstrom $\dot{m}_C$ zusammensetzt. Die in Rot markierten Blöcke werden innerhalb des Verbundvorhabens analysiert, die restlichen der Literatur entnommen.

Power-to-Methanol Wirkungsgrad

Die Prozessmodellierung und der sich daraus ergebene Wirkungsgrad der CO₂-basierten Methanolsynthese η_{PtMeOH} (in Abbildung 4-3 in Blau umrandet) wurde, wie in Kapitel 2.2 erläutert, bereits intensiv in der Literatur diskutiert und in Arbeitspaket A untersucht. Als Basiswert wurde ein Power-to-Methanol Wirkungsgrad von 57,6 % auf Basis der Arbeiten von Schemme [20] festgestellt.

Power-to-Fuel Wirkungsgrad

Der Power-to-Fuel Wirkungsgrad η_{PtF} (in Abbildung 4-3 in Schwarz umrandet) verbindet die beiden vorher erläuterten Wirkungsgrade und gibt somit an, welcher Prozentsatz der ursprünglich erzeugten, elektrischen Energie als chemische Energie im jeweiligen Kraftstoff gespeichert werden kann. Er bietet sich daher als Vergleichswert für alternative Syntheserouten zu wasserstoffbasierten Kraftstoffen an. Die in Tabelle 4-5 (Gl. 4-15) angegebenen Summen der Betriebsmittelbedarfe ($\sum P_i + \sum E_i(\dot{Q})$) setzen sich dabei aus den Bedarfen der Methanol- (Literaturwerte) und Methanol-to-Fuel-Synthese (Projektergebnisse) zusammen.

Kohlenstoffausbeute

Als letzte energetische Kennzahl wird je Kraftstoffroute ebenfalls die Kohlenstoffausbeute Y_{Carbon} nach Gl. 4-16 bestimmt. Dies wird durch die Übergabe des Kohlenstoffmassenstroms $\dot{m}_{carbon}$ eines jeden in Abbildung 4-3 dargestellten Stroms ermöglicht. Da das für die Synthese von Methanol erforderliche CO_2 mit hohem Aufwand einer der drei untersuchten Quellen entnommen wird, ist ein möglichst geringer Kohlenstoffverlust über die Purgegase das erklärte Ziel. Zur Erhöhung der Kohlenstoffausbeute kann mit einer Wiederverwendung der Purgegase über die Verwendung eines Reformers erhöht werden.

Tabelle 4-5: Energetische Leistungskennzahlen zur Bemessung der Effizienzen und Ausbeuten von Kraftstoffrouten: Methanol-to-Fuel η_{MtF} , Power-to-Methanol η_{PtMeOH} , Power to Fuel η_{PtF} , Kohlenstoffausbeute Y_{Carbon}

Bezeichnung	Definition	Gleichung
η_{MtF}	$\frac{\sum(\dot{m}_{p,i} \cdot H_{w,p,i})}{\dot{m}_{MeOH} \cdot H_{w,MeOH} + P_{MtF} + E_{MtF}(\dot{Q})}$	Gl. 4-13
η_{PtMeOH}	$\frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot H_{w,MeOH}}{\frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{w,H_2}}{\eta_{Elektrolyse}} + \dot{m}_{CO_2} \cdot \Delta e_{CO_2} + P_{MeOH} + E_{MeOH}(\dot{Q})}$	Gl. 4-14
η_{PtF}	$\frac{\sum(\dot{m}_{p,i} \cdot H_{w,p,i})}{\frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{w,H_2}}{\eta_{Elektrolyse}} + \dot{m}_{CO_2} \cdot \Delta e_{CO_2} + \sum P_i + \sum E_i(\dot{Q})}$	Gl. 4-15
Y_{Carbon}	$1 - \frac{\dot{m}_{carbon,Purge}}{\dot{m}_{carbon,Methanol}}$	Gl. 4-16

4.3.2 Ökonomische Kennzahlen

Die Kosten der ausgelegten Syntheserouten, bzw. Abtrennungstechnologien bestehen aus Kapital- und Betriebskosten. Die Kapitalkosten werden nach dem in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Standardverfahren nach Turton et al. [233] mit den Eingangswerten aus der

verfahrenstechnischen Bauteilauslegung bestimmt. Falls die maximale Größe einer Komponente erreicht wird, werden diese parallel ausgeführt. Sollte eine minimale Größe unterschritten werden, werden die Investitionskosten anhand der minimalen Größe bestimmt. Die zur Berechnung der Kapitalkosten gewählten Randbedingungen sind in Tabelle 4-6 aufgeführt. Die Kapitalkosten werden auf das Jahr 2019 normiert. Um den Einfluss der gewählten Randbedingungen auf die Kapitalkosten aufzuzeigen, werden an geeigneten Stellen Szenarioanalysen durchgeführt. Die Investitionskosten werden jeweils sowohl absolut als auch spezifisch, bezogen auf die Ausgangsleistung der Synthese, angegeben. Letztere Angabe berücksichtigt somit die Effizienz der jeweiligen Syntheseroute. Die Ausgangsleistung (P_{output}) ist dabei zum einheitlichen Vergleich der Routen auf 300 MW festgelegt. Dies entspricht im Fall einer Methanolsynthese einer Produktionsmenge von 433 kt/a.

Die Betriebskosten bestehen aus den in Tabelle 4-4 aufgezeigten direkten und indirekten OPEX mit den jeweiligen Zuschlagsfaktoren. Zur Bestimmung der direkten OPEX werden die in Tabelle 4-7 gewählten, Rahmenbedingungen genutzt. Die Methanol- und Wasserstoffkosten in Tabelle 4-7 beziehen sich dabei auf das Betrachtungsjahr 2030, da die Annahme getroffen wird, dass vorher keine großtechnischen Realisierungen der untersuchten MtF-Synthese stattfinden. Die thermischen Betriebsmittel werden nach den in Tabelle 4-1 aufgeführten Preisen eingekauft. Für überschüssige Betriebsmittel wird keine Vergütung berücksichtigt.

Tabelle 4-6: Ökonomische Rahmenbedingungen der Investitionskostenrechnung

Definition	Bezeichnung	Wert	Literatur
Größenordnung Anlage	P_{output}	300 MW	-
Betriebsstunden	FLH	8000 h/a	-
Chemical Engineering Plant Cost Index für 2019	CECPI	607,5	[247]
Lebensdauer der Anlagen	n	20 a	-
Zinssatz	i	8%	-
Material der Komponenten	-	Rostfreier Stahl	-
Wechselkurs US-Dollar /Euro (Mittelwert 1999-2019)	-	1,211 \$/€	[248]

Tabelle 4-7: Ökonomische Rahmenbedingungen der Betriebskostenrechnung

Bezeichnung	Definition	Wert	Literatur
c_{MeOH}	Methanolpreis	Szenarioanalyse in Kapitel 7.2	-
c_{H_2}	Zusätzlicher Wasserstoff	3 €/kg	
	Thermische Betriebsmittel	Siehe Tabelle 4-1	[20, 233]
c_{Strom}	Betriebsstrom (Kompressoren, KKM)	Pumpen, 97,6 €/MWh	[20]
C_{Per}	Personalkosten	Siehe Kapitel 4.2.2	[250]

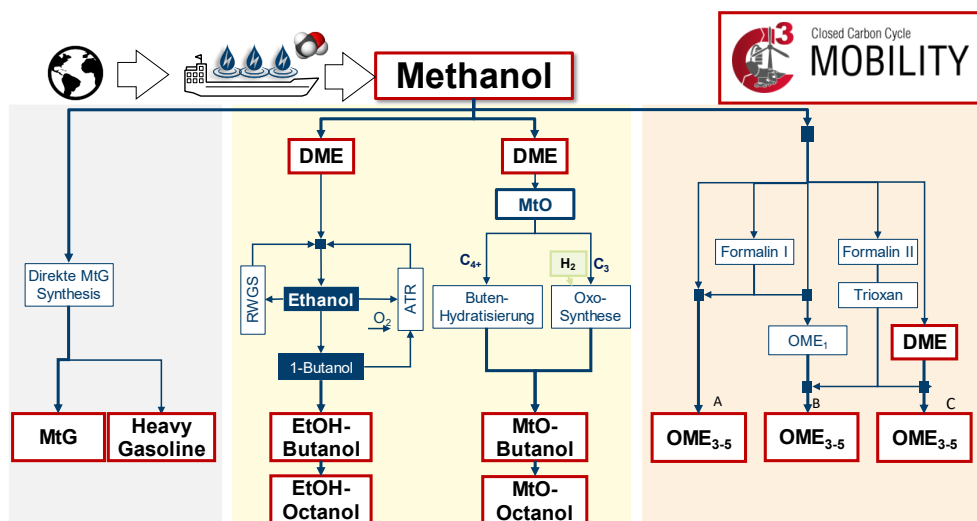
Aus den beschriebenen Kapital- und Betriebskosten der Anlagen können die Produktgestehungskosten (engl. *Net Production Costs: NPC*) in Bezug auf die produzierte Menge Kraftstoff $\dot{m}_{\text{Product}}$ bestimmt werden. Da die unterschiedlichen Kraftstoffe variierende Energiegehalte vorweisen, wird die produzierte Kraftstoffmenge auf einen einheitlichen Energiegehalt von 1 l Dieseläquivalent (1 l_{DE}= 35,9 MJ) normiert. Somit wird durch den Vergleich dieser Kennzahl ebenfalls der Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad berücksichtigt.

$$NPC = \frac{ACC + \sum OPEX}{\dot{m}_{\text{Product}}} \quad \text{Gl. 4-17}$$

Die in diesem Kapitel vorgestellte Methodik der Prozessmodellierung und die daraus resultierenden Leistungskennzahlen werden in den folgenden Ergebniskapiteln genutzt, um die zentralen Fragestellungen des Verbundvorhabens zu analysieren.

5 Ergebnisse Arbeitspaket E1: Prozesssimulation der Methanol-Folgeprodukte

Wie bereits in Kapitel 1.1 vorgestellt, werden im Verbundvorhaben als Folgeprodukte von Methanol die Prozessrouten zu den **Ethern** DME (Dimethylether) und OME₃₋₅ (Polyoxymethyldimethylether der Kettenlänge 3-5), der **höheren Alkohole** Butanol und Oktanol, sowie zu **synthetischem Benzin** über die Methanol-to-Gasoline (MtG) Synthese analysiert. Abbildung 5-1 zeigt dabei eine Übersicht der untersuchten Syntheserouten.



ATR: Autothermer Reformier, DME: Dimethyl Ether, EtOH-Butanol: Butanol über Zwischenprodukt Ethanol, MtO-Butanol: Butanol über Methanol-to-Olefins (MtO) Synthese, OME: Polyoxymethylene dimethyl ethers, MtG: Methanol-to-Gasoline, RWGS: Reverse Wassergasshift Reaktion

Abbildung 5-1: Untersuchte Syntheserouten zu Folgeprodukten von Methanol im C³-Mobility Projekt

Die Synthese von Methanol zu Benzin wird über das von der Firma Chemieanlagenbau Chemnitz (CAC) entwickelte Verfahren abgedeckt. Für die Synthese der höheren Alkohole werden zwei Prozessrouten ausgelegt. Zum einen wird das von Schemme, Breuer [50] entwickelte Verfahren mit dem Zwischenprodukt Ethanol auf eine alleinige Methanolzufuhr adaptiert. Aufgrund der geringen technologischen Reife (TRL 4) dieser Synthese, wurde ein zweites Verfahren basierend auf der Methanol-zu-Olefin (MtO) Synthese entwickelt. Die Einzelschritte MtO-Synthese, Buten-Hydratisierung und Propen-Oxosynthese sind dabei jeweils erprobte und industriell eingesetzte Synthesen. Bei der Synthese der Ether wird auf die Ergebnisse des „Accelerating Low- carbon Industrial Growth through CCUS“ (ALIGN-CCUS) Projektes zurückgegriffen, in welchem das IEK-14 diese Routen mit den gleichen Randbedingungen im Detail analysiert hat.

5.1 Ether

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Ethersynthesen aus dem Abschlussbericht des ALIGN-CCUS Projekt zusammengefasst. Die Ergebnisse ermöglichen, die im Verbundvorhaben detailliert betrachteten Routen hinzu höheren Alkoholen und synthetischem Benzin, mit weiteren Methanol-basierten Kraftstoffouten zu vergleichen.

5.1.1 Dimethylether

Die tiefgreifende Bewertung der Ether startet mit der Analyse der zweistufigen **DME-Synthese**. Zunächst werden die Prozesscharakteristiken in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Prozesseigenschaften der zweistufigen DME-Synthese

Edukt	Druck Bar	Temperatur °C	Katalysator -	Nebenprodukte (ppm)	Quellen -
Methanol	16	250-350	γ -Al ₂ O ₃ HSZM-5	Wasser	Azizi et al. [251]

Das im ALIGN-CCUS entwickelte Verfahren beruht auf der Vorarbeit von Otto [252]. Das in Prozesssimulationssoftware implementierte Modell wird durch das Verfahrensfliessbild in Abbildung 5-2 visualisiert.

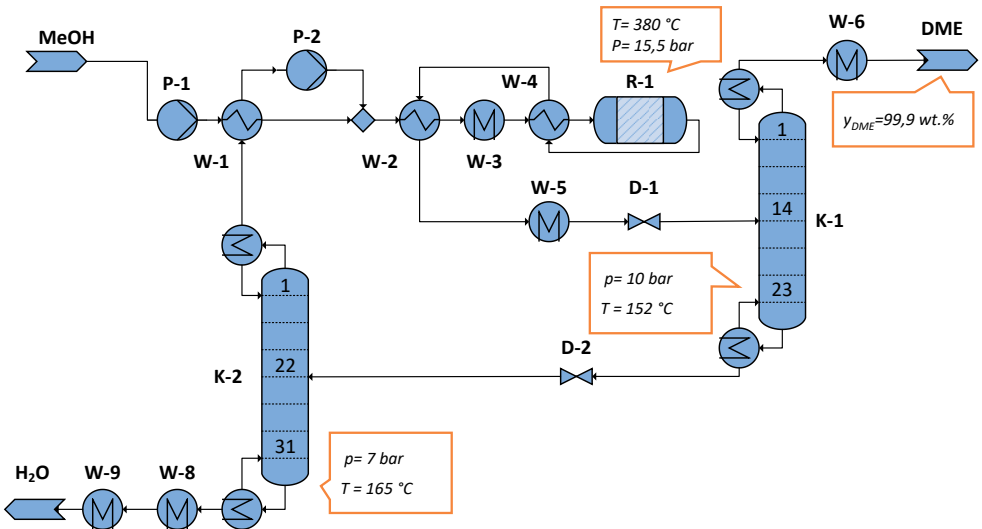


Abbildung 5-2: Prozessfließbild der 2-stufigen DME-Synthese, entwickelt im ALIGN-CCUS Projekt

Für die zweistufige DME-Synthese wird nahezu reines Methanol als Edukt verwendet. Das Methanol muss zunächst auf den Betriebsdruck des Reaktors von 15,5 bar verdichtet werden. Danach wird der Frischgasstrom durch eine Kaskade von Wärmetauschern (W-1, W-2, W-3 und W-4) auf die notwendigen 260 °C vorgewärmt. Die Anordnung der Wärmetauscher erlaubt es, die durch die Produktströme zur Verfügung stehende Wärme in das Verfahren zu integrieren. Der Reaktor R-1 gilt als adiabat und gibt damit keine Reaktionswärme nach außen ab bzw. wird nicht aktiv gekühlt. Aus diesem Grund steigt die Temperatur innerhalb des Reaktors durch die Exothermie der Synthesereaktion auf 380 °C an. Der abgekühlte Produktstrom wird auf 10 bar gedrosselt und in die Kolonne K-1 eingeleitet. Die Kolonne K-1 trennt das Produkt DME von den restlichen Bestandteilen wie Methanol und Wasser. Auf diese Weise kann das Produkt DME mit einer Reinheit von 99,9 % (Masse) als Leichtsieder am Kopf der Kolonne K-1 entnommen werden. Anschließend wird das DME verflüssigt und auf relativ milde Lagerungsbedingungen von 45 °C und 10 bar abgekühlt.

Für ein effizientes Verfahren ist die Nutzung des nicht umgesetzten Methanols eine wesentliche Voraussetzung. Aus diesem Grund wird die Kolonne K-2 in das Verfahren integriert. Kolonne K-2 wird mit 7 bar betrieben und ermöglicht das Abziehen von Methanol am Kolonnenkopf. Dieses Methanol wird erneut auf den Betriebsdruck der Synthese komprimiert und dem Frischgasstrom zugeleitet. Auf diese Weise findet eine Rezyklierung des Methanols statt. Am Sumpf der Kolonne K-2 wird das entstehende Produktwasser aus dem Verfahren herausgeleitet. Die energetische und stoffliche Bilanzierung des so aufgebauten Verfahrens wird durch Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Prozessbewertung der zweistufigen DME-Synthese

MeOH	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf
kg _{MeOH} /kg _{DME}	MJ/kg _{DME}	MJ/kg _{MeOH}	MJ/kg _{MeOH}	MJ/kg _{MeOH}
1,391	0,005	0	-1,964	-0,571

5.1.2 Polyoxymethyldimethylether

Polyoxymethyldimethylether der Kettenlänge 3-5 (OME₃₋₅) gilt als blend-in Kraftstoff und kann somit mit konventionellen Kraftstoffen gemischt werden und so sukzessiv in den Markt eingeführt werden. Omari et al. [24, 253] haben diese Kraftstoffmischungen untersucht und festgestellt, dass deutliche Reduktionen der Ruß-Emissionen möglich sind. Deutz et al. [22] zeigen in ihrer LCA zum Einsatz von OME₁, dass dieser Kraftstoff das Potenzial besitzt Umwelteinflüsse im Vergleich zu konventionellen Kraftstoffen zu reduzieren. Diese Ergebnisse unterstützen die weitere Forschung im Gebiet der langkettigen Ether. Burger [254, S.7] fasst in seiner Dissertation die unterschiedlichen Herstellungspfade für OME₃₋₅ zusammen und benennt diese mit Route A, Route B und Route C. Diese Routen sind zusammen mit den beiden Synthesepfaden für DME in der folgenden Tabelle 5-2 miteinander verknüpft dargestellt.

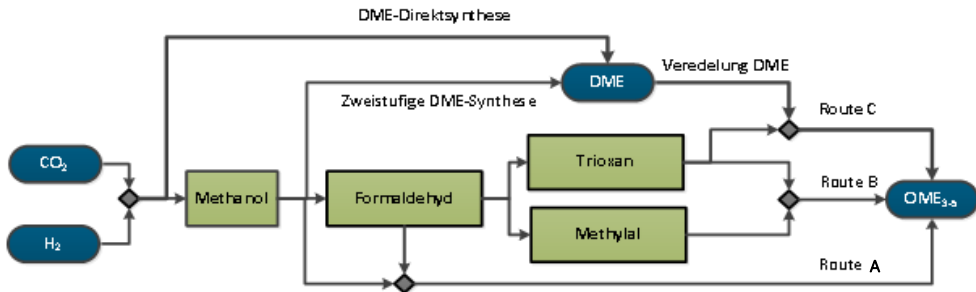


Abbildung 5-3: Ausgewählte Kraftstoffproduktionspfade im ALIGN-CCUS Projekt (WP4), eigene Darstellung nach Burger [254, S.7]

Die verschiedenen Routen zur OME₃₋₅ Herstellung unterscheiden sich deutlich in ihren verfahrenstechnischen Abläufen. Route B gilt als die konventionelle Route unter den drei Alternativen. OME₃₋₅ wird im finalen Syntheseschritt aus Trioxan und OME₁ gebildet. Bei dieser besonderen Verfahrensführung wird die Bildung von Wasser vermieden. Entstehendes Produktwasser müsste andernfalls sehr aufwändig durch Destillation von den Produkten getrennt werden. Für diese Verfahrensführung stehen die Arbeiten von Ouda et al. [255] und Burger et al. [256, 257] als Grundlagen für die eigene Prozessauslegung zur Verfügung. Peters [258] zeigt in seinem Artikel zur thermodynamischen Analyse OME_n-Synthesen, dass Direktsynthesen aus H₂ und CO₂ für langkettige Ether nicht möglich sind. Die Direktsynthese von OME₁ ist thermodynamisch möglich, aber durch die notwendigen Betriebsbedingungen ($p > 100 \text{ bar}$ und $T < 373 \text{ K}$) unwahrscheinlich. Aus diesem Grund wird OME₁ aus Formaldehyd und Methanol gebildet. Es wird bereits hier ersichtlich, dass für die Synthese von OME₃₋₅ einige Umwandlungsschritte betrachtet werden müssen. Deutlich weniger Syntheseschritte sind für das Verfahren nach Route A notwendig. Schmitz et al. [259] haben ein Verfahren entwickelt um OME₃₋₅ aus Formaldehyd und Methanol zu synthetisieren. Dieser Verfahrensentwurf beruht auf der kinetischen Modellierung [260] der Direktsynthese, welche ebenfalls als Grundlage für die Verfahrensauslegung im ALIGN Projekt herangezogen wurde. Für das ALIGN-CCUS Projekt am relevantesten war die Route C, da hier DME verwendet wird um OME₃₋₅ zu synthetisieren. Oestreich et al. [261] haben für diesen Reaktionsweg Versuche mit einem Batchreaktor durchgeführt. Die veröffentlichten Daten zur Produktverteilung können als Grundlage für die Modellierung der Reaktion in den Prozesssimulationen verwendet werden. Im Folgenden werden die Synthese der benötigten Zwischenprodukte Formaldehyd, Trioxan und OME₁ (Methylal) vorgestellt, bevor auf die finale Synthese über die Route A-C eingegangen wird.

5.1.2.1 Synthese von Formaldehyd

Die Synthese von Formaldehyd ist für alle Routen innerhalb des OME₃₋₅-Produktionssystems von Bedeutung, da entweder ausgehend von Formaldehyd Trioxan (Routen B und C) oder Formaldehyd direkt für die Synthese von OME₃₋₅ (Route A) verwendet wird. Für die Herstellung von Formaldehyd stehen nach Ullmann's Enzyklopädie [262] das Silberkatalysatorverfahren

(auch BASF-Prozess) und der Metalloxid (auch FORMOX-Prozess) zur Verfügung. Pelaez et al. [263] haben gezeigt, dass Formaldehyd auch durch die partielle Oxidation von DME hergestellt werden kann, aber dieses Verfahren wurde für die techno-ökonomische Bewertung ausgeschlossen. Franz et al. [262] schlussfolgern, dass das Silberkatalysatorverfahren eine bessere ökonomische Leistungsfähigkeit im Vergleich zu FORMOX-Prozess besitzt. Aus diesem Grund wurde das Silberkatalysatorverfahren für die folgende Analyse ausgewählt und modelliert. Abgesehen von den ökonomischen Aspekten ermöglicht der verwendete Silberkatalysator kürzere Verweilzeiten aufgrund von höheren Aktivitäten. Der Edelmetallkatalysator kann auch deutlich besser und schneller regeneriert werden. Diese verbesserten Katalysatoreigenschaften führen u. a. dazu, dass der Produktstrom eine höhere Produktqualität besitzt als im Metalloxidverfahren. Die wesentlichen Merkmale des Silberkatalysatorverfahrens sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Verfahrenseigenschaften der Formaldehydsynthese nach dem Silberkontaktverfahren

Edukt	Druck Bar	Temperatur °C	Katalysator -	Nebenprodukte (ppm)	Quellen -
Methanol	1	590-650	Ag Fe-MoO _x -V _y O _z	Wasser Ameisensäure Methylenglykole Hemiformale	Franz et al. [262] Emig et al. [264]

Tabelle 5-2 zeigt, dass das Produkt der CO₂-basierten Methanolsynthese als Eduktstrom in die Formaldehydsynthese eingeleitet werden kann. Der Eduktstrom besteht nahezu vollständig aus Methanol. Das Methanol wird verdampft und mit vorgewärmter Luft vermischt. Die vorgewärmte Luft kann durch eine Verbrennung von Restgasen aus dem Absorber bereitgestellt werden. Im Reaktor R-1 wird das Methanol partiell oxidiert. Für die Abbildung dieser Reaktion wurde das von Emig et al. [264] entwickelte kinetische Modell implementiert. Die im Reaktor herrschenden hohen Temperaturen von ca. 590-650 °C unterdrücken die Bildung von Nebenprodukten wie z. B. Ameisensäure [262]. Daher konnte die Bildung von Ameisensäure in der Modellierung unterdrückt werden. Die Leistung des Reaktors R-1 konnte anhand einer Sensitivitätsstudie optimiert werden. In dieser Simulationsstudie wurden die Katalysatormasse und das Frischgasverhältnis aus Methanol und Sauerstoff variiert. Die maximale Ausbeute von 0,015 g_{cat}/s/g_{MeOH} konnte bei einem molaren Verhältnis von 0,5 (Sauerstoff zu Methanol) bestimmt werden. In diesem Fall lag der Umsatz an Methanol bei 72,4 %. Neben dem gewünschten Produkt wird auch aufgrund der zusätzlichen Verbrennung CO₂ aus dem Prozess emittiert. Der Produktstrom des Reaktors besteht aus Formaldehyd, Wasser und Methanol. Um diese Mischung aufzutrennen, wird ein spezielles Waschverfahren angewendet. Als Waschmittel in Kolonne C-1 wird Wasser verwendet. Die Dosierung des Wassers wird so eingestellt, dass am Sumpf der Kolonne C-1 ein Verhältnis von 1:1 an Formaldehyd und Wasser austritt. Über den Kopf der Kolonne C-1 wird eine kleine Menge an

Methanol ausgeleitet, welche im Abgasbrenner R-2 umgesetzt wird, um die notwendige Wärme für die Luftvorwärmung bereitstellen zu können. Anstelle des Wassers, könnte auch eine Mischung aus der OME₁-Produktion genutzt werden, aber da dieser Prozess nur in der Route B verwendet wird, besteht diese Möglichkeit nicht für die Routen A und C. Der Sumpfstrom der Kolonne C-1 besitzt allerdings immer noch Anteile an Methanol. Diese Lösung (Formalin I) kann für die Synthese von OME₁ und OME₃₋₅ nach Route A genutzt werden, da hier im ersten Verfahrensschritt Methanol zugemischt wird. Für die Routen B und C muss die vorliegende Mischung weiter aufbereitet werden, d. h. durch eine zusätzliche Kolonne C-2 wird das restliche Methanol abgetrennt und dem Prozess zugeführt. Die aufbereitete Mischung von Formaldehyd und Wasser (Formalin II) kann dann am Sumpf von Kolonne C-2 abgezogen werden. Die Bilanzierung der verschiedenen Prozesse ist Tabelle 5-4 festgehalten.

Tabelle 5-4: Prozessbewertungen der entwickelten Formaldehydsyntheseverfahren

MeOH	MeOH kg _{MeOH} /kg _{FA}	Elektrizität MJ/kg _{FA}	HD-Dampf MJ/kg _{FA}	MD-Dampf MJ/kg _{FA}	ND-Dampf MJ/kg _{FA}
Formalin I,A	0,763	0	-4,148	-0,264	-0,174
Formalin I,B	0,740	0	-3,948	-0,256	-0,168
Formalin II	0,706	0	-5,07	-0,323	4,68

Die Bewertungen der einzelnen Anordnungen in der Formaldehydsynthese zeigen den deutlichen Einfluss der zusätzlichen Kolonne. Dennoch bleiben alle entwickelten Verfahren in der Summe exotherm.

5.1.2.2 Synthese von Trioxan

Trioxan wird im OME₃₋₅-Produktionssystem für die Synthesen nach den Routen B und C verwendet. Trioxan wird typischerweise aus Formaldehyd hergestellt. Grützner [265] hat ein Syntheseverfahren entwickelt, welches auf Destillation beruht. Dieses Verfahren wurde als Vorlage für die eigene Prozessentwicklung angesehen. Der Ringschluss von Trioxan wird homogen in Schwefelsäure katalysiert. Um die Bildung typischer Nebenprodukte wie Ameisensäure und Methylformiaten zu unterdrücken, wird der Reaktor bei niedrigen Temperaturen von ca. 90 °C betrieben. Wie bereits bei der Verfahrensbeschreibung der Formaldehydsynthese erwähnt, wird für die Trioxansynthese eine Mischung von Formaldehyd und Wasser (1:1) genutzt. Wichtig ist, dass an dieser Stelle kein Methanol in der Mischung vorliegt, d. h. hier wird die Formalin II Mischung verwendet. Eine Zusammenstellung der typischen Prozessbedingungen ist in Tabelle 5-5 zu finden.

Tabelle 5-5: Verfarehenseigenschaften der Trioxansynthese nach dem Verfahren von Grützner [265]

Verhältnis Fa-H ₂ O- MeOH	Druck Bar	Temperatur °C	Katalysator -	Nebenprodukte (ppm)	Quellen -
50:50:0	1	90	Schwefelsäure	Wasser Ameisensäure Methylformiate	Grützner [265]

Das adaptierte Fließbild der modellierten Trioxansynthese ist in Abbildung 5-4 dargestellt. In dem entwickelten Verfahren zur Synthese von Trioxan wird ein Gleichgewichtsreaktor eingesetzt, um die Synthesereaktion abzubilden. Die Reaktion läuft dabei über das instabile Methylenglykol ($n=3$) ab. Die Methylenglykole liegen nach dem Modell von Maurer [266] in einer Gleichgewichtsverteilung in der flüssigen Phase vor. Das benötigte Methylenglykol mit der Kettenlänge 3 liegt allerdings mit einem Anteil von 3,8 % nur zu einem sehr geringen Anteil im Eduktstrom vor. Das bedeutet, dass die für die Reaktion notwendigen Triebkräfte nur im geringen Maße von der Eduktseite ausgehen. Eine auf diese Weise eingeleitete Reaktion kann nur sehr geringe Umsätze erzielen. Nach dem Reaktor besitzt Trioxan lediglich einen Anteil von 1,65 % am Produktstrom. Aus diesem geringen Umsatz wird die zentrale Herausforderung der Trioxansynthese deutlich. Die geringen Mengen an produziertem Trioxan müssen aufkonzentriert werden. Für diese Aufgabe werden in dem Verfahren mehrere Kolonnen vorgesehen. Die Destillation beherbergt mit zwei Azeotropen (A1: 91,3 °C & 1 bar; A2: 98,6 °C & 1 bar) zusätzliche Herausforderungen. In der ersten Kolonne wird die Konzentration von Trioxan auf 15,7 % erhöht. Die restlichen Bestandteile können dem Prozess erneut zugeführt werden. Mit Kolonne K-2 ist es dann möglich die Konzentration von Trioxan bis in die Nähe des azeotropen Punktes zu erhöhen. Für eine weitere destillative Trennung muss der Druck angepasst werden. Daher wird Kolonne K-3 mit 4,2 bar betrieben. Auf dieser Druckstufe ist es möglich die Reinheit des Trioxans auf 99,98 % zu erhöhen. Der Sumpfstrom von Kolonne enthält neben dem Produktwasser auch noch große Bestandteile an unverbrauchten Edukten, sodass aus Gründen der Prozesseffizienz eine weitere Stofftrennung erfolgen muss. Auch hier muss der Druck auf ein erhöhtes Niveau von 3 bar angepasst werden, damit Kolonne K-4 das Wasser abscheiden kann.

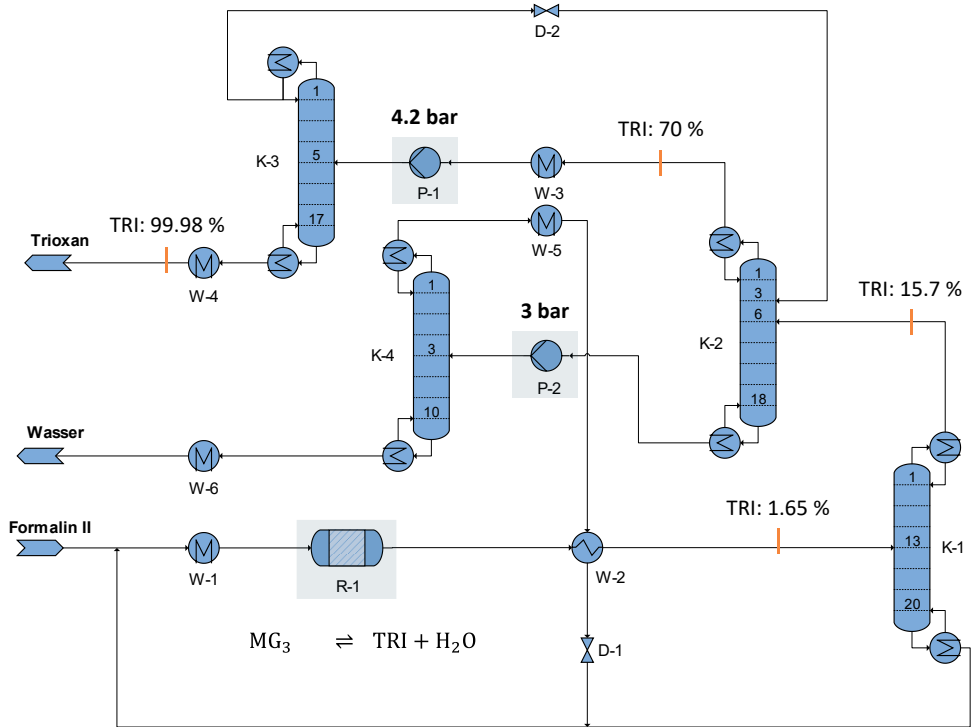


Abbildung 5-4: Verfahrensfließbild der entwickelten Trioxansynthese, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267]

Die Energie- und Massenbilanz des entwickelten Trioxanprozesses ist in Tabelle 5-6 dargestellt.

Tabelle 5-6: Prozessbewertungen des entwickelten Trioxansyntheseverfahrens

FA	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf
kg _{FA} /kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}
2,013	0,006	15,619	18,911	-2,035

Die Bilanzierung macht deutlich, dass das Trioxanverfahren für den Betrieb der zahlreichen Kolonnen sehr viel Energie benötigt (HD- und MD-Dampf). Dies kann als Schlüsselement in der Prozessbewertung angesehen werden, da so erheblicher Einfluss auf die Bilanzierung der gesamten Produktionskette genommen wird. Es soll an dieser Stelle zusätzlich festgehalten sein, dass in der Literatur [265, S.151] von unlösbaren Konvergenzproblemen bei der Modellierung mit Prozesssimulationssoftware gesprochen wird. Festzuhalten bleibt in der Tat, dass jede Temperatur- oder Druckänderung und jeder Stoffaustausch, z.B. der Übergang flüssig-Dampf auf jedem Kolonnenboden zur Änderungen in der Zusammensetzung der

Zu Beginn des Verfahrens wird die Formaldehydlösung (Formalin I) mit einem hohen Überschuss an Methanol gemischt. Der Methanolüberschuss sorgt dafür, dass die Bildung von langkettigen OME_n-Molekülen unterdrückt wird [269, S.70]. Das Massenverhältnis von Methanol zu Wasser zu Formaldehyd wird auf 8:1:1 definiert. Zudem stellt der Methanolüberschuss sicher, dass das vorliegende Formaldehyd vollständig umgesetzt wird, was die weiteren Prozessauslegungen und im Speziellen das Design der nachfolgenden Kolonnen vereinfacht. Für die Modellierung der Synthesereaktion wird das kinetische Modell nach Drunsel [269] verwendet. Unter den eingestellten Reaktionsbedingungen entsteht OME₁, was einen Massenanteil von 22,2 % im Produktstrom vorweisen kann.

Die Mischung im Produktstrom weist einen azeotropen Punkt auf, sodass die Mischung nicht in einem einzelnen Verfahrensschritt aufgereinigt bzw. getrennt werden kann. Kolonne K-1 führt über den Kopfstrom das Zielprodukt OME₁ mit einer Reinheit von 93,9 % (Masse) ab. Um auf eine deutlich höhere Reinheit zu kommen, wird der Druck zwischen K-1 und K-2 auf 4 bar erhöht. Der Schwersieder in Kolonne K-2 ist diesmal das OME₁, welches mit einer Reinheit von 99,9 % den Prozess verlässt. Die Abtrennrage in Kolonne K-2 ist allerdings nicht besonders gut, sodass ein großer Anteil an OME₁ ebenfalls über das Kopfprodukt ausgeschleust wird. Aus diesem Grund muss dieser Strom im Prozess rezykliert werden. Die Massenanteile von diesem ersten Rezyklierstrom passen gut in das Konzentrationsprofil der Kolonne K-1, sodass dieser Strom nach der zugehörigen Entspannung im oberen Bereich der Kolonne K-1 eingeleitet werden kann. Die Kolonne K-1 ist eine spezielle Anordnung, da hier zusätzlich zu den vorhandenen zwei Eingängen ein Seitenabzug integriert ist. Dieser Seitenabzug nutzt aus, dass in der Mitte der Kolonne sehr hohe Konzentrationen an Methanol vorliegen. Dieses Methanol lässt sich leicht von den Restbeständen an Wasser in Kolonne K-3 trennen. Das Methanol kann auf diese Weise wieder dem Prozess zur Verfügung gestellt werden. Über die beiden Sümpfe der Kolonnen K-1 und K-2 wird dann schließlich das Produktwasser aus dem Prozess abgeführt.

Der entwickelte Prozess benötigt vorwiegend thermische Energie für den Betrieb der verschiedenen Kolonnen. Dadurch, dass die Kolonnen mit Temperaturen unterhalb von 100 °C arbeiten, kann in diesem Fall ausschließlich auf den Gebrauch von Niederdruckdampf zurückgegriffen werden. Der Bedarf an Elektrizität ist durch den Einsatz der Pumpen und das niedrige Druckniveau sehr gering. Die Ergebnisse werden von Tabelle 5-7 festgehalten.

Tabelle 5-7: Prozessbewertungen des entwickelten OME₁-Syntheseverfahrens

FA	Formalin I	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf
kg _{MeOH} /kg _{OME1}	kg _{FA} /kg _{OME1}	MJ/kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}
0,612	1,109	0,002	0	0	10,625

5.1.2.4 Synthese von OME₃₋₅ nach Route A

Die Synthese von OME₃₋₅ aus Formaldehyd und Methanol (Route A) ist säurekatalysiert. Das Reaktionsschema (siehe Gl. 5-1) beschreibt die Reaktion von Methanol und Hemiformalen verschiedener Kettenlänge zu OME_n und Wasser [270, S. 94].



Oestreich et al. [270, S. 103] nutzen für die Synthese ein Ionenaustauschharz (engl. *ion-exchange resin*) wie Doewx50Wx2 als Katalysator. Im Gegensatz dazu verwenden Schmitz et al. [259] Amberlyst 46 als Katalysator. Eine simple Methode um die Reaktion nach Gleichung Gl. 5-2 zu modellieren, ist die Anwendung einer logarithmischen Funktion wie sie von Oestreich et al. vorgeschlagen wird [270].

$$\ln(K_x) = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad \text{Gl. 5-2}$$

Schmitz et al. [259] schlagen in ihrer Arbeit vor, einen Kettenwachstumsmechanismus zu integrieren. Dieser Aspekt wurde bereits durch den beschriebenen Modellierungsansatz in die Verfahrensauslegung integriert. Das Kettenwachstum der Methylenglykolen und Hemiformalen wurde durch das Modell von Maurer [266] ausreichend beschrieben. Der entwickelte Prozess zur Synthese von OME₃₋₅ wird durch das folgende Fließbild in Abbildung 5-6 visualisiert.

Die Eingangszusammensetzung in den Reaktor R-1 besteht zu 60 % aus der Formaldehydlösung I (Formalin) und zu 40 % Methanol. Die Betriebstemperatur des Reaktors beträgt 70 °C und die Reaktionen finden bei 1 bar statt. Der adaptierte Prozessentwurf stammt von Oestreich et al. [270], welche fossilen Dieselmotorkraftstoff als Extraktionsfluid für den Prozess vorschlagen. Der Einsatz von Diesel eignet sich besonders dann, wenn ein Blend aus fossilem Diesel und OME₃₋₅ hergestellt werden soll. Das anvisierte Ziel der Prozessauslegung ist allerdings die Herstellung von OME₃₋₅ als vollständiger, alternativer Kraftstoff ohne Zusätze oder als Blend. Aus diesem Grund kann der vorgeschlagene Prozessentwurf nur ansatzweise adaptiert werden. Der von Schmitz et al. [259] erarbeitete Prozess ist vor diesem Hintergrund eher geeignet. Schmitz et al. [259] integrieren eine selektive Wasserabscheidung mittels Adsorption in ihren Prozess. Als besonders herausfordernd ist in diesem Prozessentwurf die Auslegung der ersten Kolonne einzuschätzen, da hier eine Mischung aus Formaldehyd, Wasser und OME₃ aufgetrennt werden muss. Dieses System enthält einen azeotropen Punkt. Der azeotrope Punkt kann umgangen werden, wenn nur kleine Anteile von Wasser in die Kolonne K-1 eingeleitet werden. Aus diesem Grund werden zwei Adsorptionsstufen vor und nach dem Reaktor R-1 in den Prozessentwurf integriert. Durch diese beiden Stufen kann die

Beladung mit Wasser sowohl im Reaktor R-1 als auch in der Kolonne K-1 reduziert werden. Der Reaktor wird mit 3 bar betrieben und das Massenverhältnis zwischen Formalin I und Methanol wird auf das Verhältnis 3:2 reguliert. Dieses Massenverhältnis ermöglicht hohe Ausbeuten an OME₃₋₅ [259].

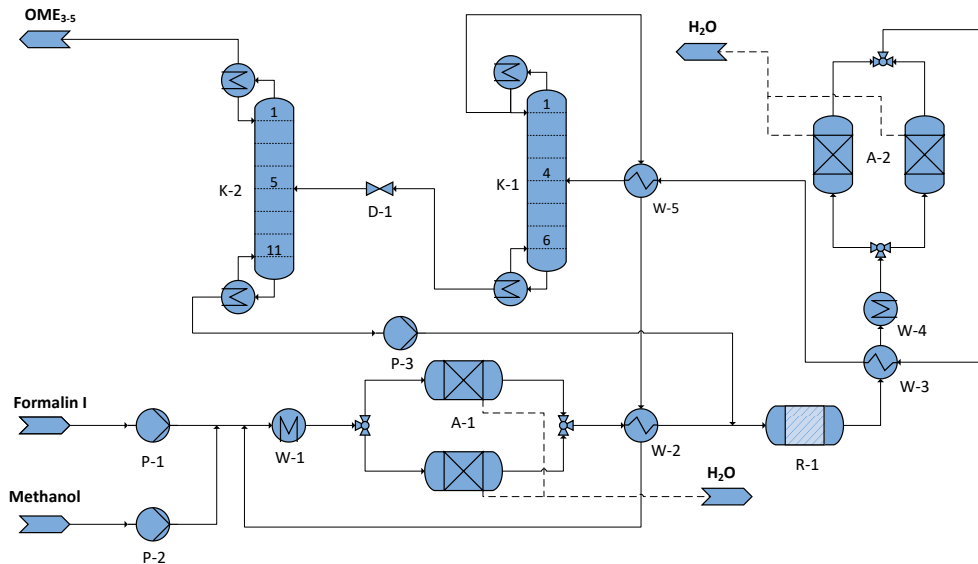


Abbildung 5-6: Verfahrensfliessbild der OME₃₋₅-Synthese nach Route A, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267]

Die beiden Adsorptionsstufen sind mit jeweils zwei Adsorbern ausgestattet, die abwechselnd betrieben und regeneriert werden können. In den Adsorbern werden Molekularsiebe eingesetzt um das Wasser selektiv zu binden. Die sehr gute Leistungsfähigkeit dieser Adsorptionsstufen wird durch die experimentelle Arbeit von Schmitz et al. [259] belegt. Betriebstemperaturen von 25 °C ermöglichen die Bindung eines Großteils des eingeleiteten Wassers. Nur ein kleiner Anteil von 0,01 % (Masse) bleibt zurück. In den Prozesssimulationen wurde ein Wert von 0,04 % nach der zweiten Adsorptionsstufe erreicht. Die Adsorption ist ein exothermer Prozess, was bedeutet, dass für die Einhaltung dieser Betriebstemperaturen die einzelnen Adsorber aktiv gekühlt werden müssen. Die sensible Wärme des Edukt- und Produktstroms kann über die integrierten Wärmeübertrager teilweise zurückgewonnen werden. Im Gegensatz zum Prozess nach Schmitz [259], wird in diesem Prozessentwurf das Produktwasser der Kolonne K-1 durch die zusätzliche Adsorptionsstufe aus dem Prozess entfernt. Dieses Verfahren ermöglicht eine scharfe Trennung der Produkte in Kolonne K-1. Am Sumpf werden die langkettigen Bestandteile abgezogen, während am Kopf der Kolonne K-1 die kurzkettigen Edukte rezykliert werden können. Um eine Trennung der langkettigen OME_n-Bestandteile zu ermöglichen, muss die Kolonne K-2 mit Unterdruck betrieben werden. Der Absolutdruck in der Kolonne wird auf 0,3 bar geregelt. Auch die langkettigen Bestandteile

($n > 5$) werden im Prozess rezykliert, um durch die Erhöhung der Anteile auf die Reaktion einzuwirken und das chemische Gleichgewicht in Richtung der gewünschten Kettenlängen zu verschieben.

Die Gesamtbilanz der OME₃₋₅-Synthese nach Route A ist in Tabelle 5-7 zusammengetragen.

Tabelle 5-8: Prozessbewertungen des entwickelten OME₃₋₅-Syntheseverfahrens nach Route A

FA	MeOH	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf
kg _{FA} /kg _{OMEn}	kg _{MeOH} /kg _{OMEn}	MJ/kg _{OMEn}	MJ/kg _{OMEn}	MJ/kg _{OMEn}	MJ/kg _{OMEn}
1,730	0,1	0,039	21,811	0	-0,238

5.1.2.5 Synthese von OME₃₋₅ nach Route B

Die Synthese von OME₃₋₅ aus Trioxan und OME₁ wurde von Burger et al. [256] anhand von Experimenten mit einem Batch-Reaktor untersucht. Der grundlegende Vorteil dieser Prozessroute liegt darin begründet, dass in diesem Syntheseschritt kein Wasser gebildet wird. Aus diesem Grund wird das Verfahren auch der wasserfreie Weg genannt (engl. *anhydrous*). Das Reaktionsschema der Synthese kann vereinfacht durch die beiden folgenden Gleichungen (Gl. 5-3 und Gl. 5-4) dargestellt werden.



Das hier vorgestellte und vereinfachte Reaktionssystem spiegelt natürlich nicht die tatsächlich ablaufenden Reaktionen wider, aber es gibt einen Ansatz für das Verständnis des Reaktionsmechanismus wider. Auch diese Synthesereaktion erfolgt in saurer Umgebung. Burger et al. [256] schlussfolgern, dass das Reaktionssystem über simple Gleichgewichtsmodellierungen beschrieben werden kann, daher wurde in dieser Analyse auf denselben Ansatz zurückgegriffen. Wie bereits erwähnt, entsteht während der Reaktion kein Wasser und es ist wichtig, dass von außen auch kein Wasser eingebracht wird, da sonst eine Reihe an Nebenprodukten gebildet werden würden. Für die Unterdrückung von Nebenprodukten muss ebenfalls ein geeigneter Katalysator eingesetzt werden. Auch für diese Synthese können Amberlyst 46 oder ein Ionenaustauschharz [270] eingesetzt werden. Burger et al. [271] schlagen vor, dass die Reaktortemperatur so hoch wie möglich liegen sollte und identifizieren ungefähr 70 °C als passende Betriebstemperatur. Diese Betriebstemperatur wurde dann auch für die Prozessanalysen übernommen. Die Modellierung der Reaktion folgt dabei wieder demselben Gleichgewichtsansatz wie schon für Route A. Die relevante Parameterisierung wurde ebenfalls aus der Veröffentlichung von Burger et al. [256]

übernommen. Mit dieser Modellierung konnte dann das Verfahren zur Herstellung von OME₃₋₅ ausgelegt werden. Das Prozessfließbild ist in Abbildung 5-7 zu sehen.

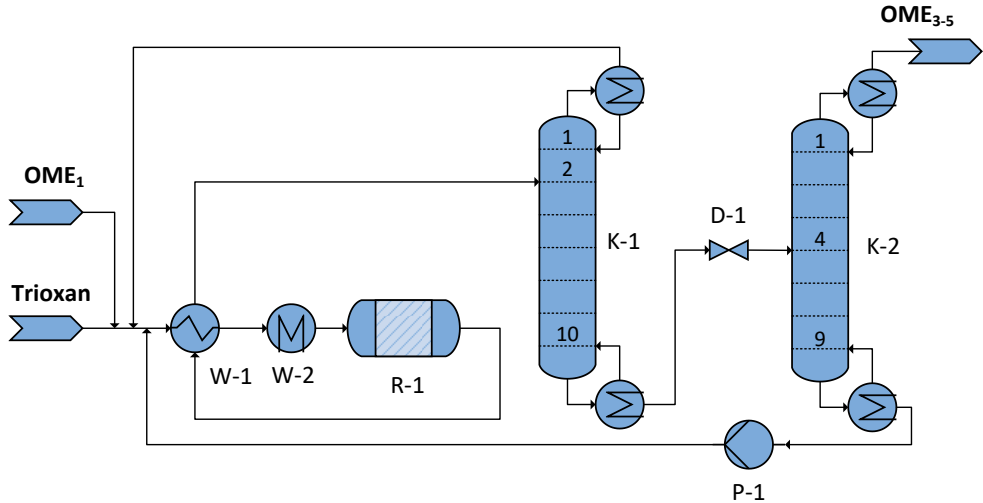


Abbildung 5-7: Verfahrenfließbild der OME₃₋₅-Synthese nach Route B, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267]

Dem Prozessentwurf aus Abbildung 5-7 zufolge wird OME₁ und Trioxan vermisch. Beide Edukte werden direkt aus den jeweiligen Syntheseprozessen entnommen und treten mit 50 °C bzw. 70 °C in den Prozess ein. Das Massenverhältnis von OME₁ zu Trioxan beträgt dabei 2 zu 1. Diese beiden Ströme werden daraufhin mit dem Rezyklierstrom von den Kolonnen K-1 und K-2 gemischt. Die Eingangsmischung des Reaktors R-1 wird durch einen Wärmeaustausch mit dem Produktstrom und einem zusätzlichen Wärmetauscher temperiert. Kolonne K-1 besitzt die Aufgabe Trioxan, Formaldehyd, OME₁ und OME₂ von den restlichen Bestandteilen innerhalb des Produktstroms zu trennen.

Diese Leichtsieder werden über den Kopf der Kolonne K-1 dem Prozess erneut zugeführt. Die Schwertsieder beinhalten alle Fraktionen von OME₃ ($n < 11$) an aufsteigend. Der Ausgangsstrom am Sumpf der Kolonne K-1 enthält noch große Anteile an langkettigen OME_n Molekülen ($n > 5$). Diese müssen ebenfalls für einen effizienten Prozessentwurf rezykliert werden. Die weitere Produktaufbereitung erfolgt durch Kolonne K-2. Kolonne K-2 wird mit Unterdruck betrieben. Für die Versorgung der Kolonne mit Unterdruck wurde ein Vakuumsystem ausgelegt, welches mit OME₃₋₅ als Arbeitsmittel betrieben wird. Eine Pumpe liefert den notwendigen Vordruck von 5 bar, um anschließend einen Druck von 0,25 bar in der Kolonne zu realisieren. Der Energiebedarf des Vakuumsystems wurde in die Energiebilanz der Synthese integriert. Durch diesen Betrieb ist es möglich am Kopf der Kolonne K-2 eine

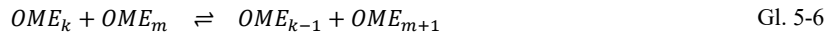
Reinheit von 99 % (Masse) sicherzustellen. Der Sumpfstrom der Kolonne K-2 kann nicht für eine erweiterte Wärmeintegration abgekühlt werden, da sonst die langkettigen Bestandteile sich verfestigen könnten. Eine Zusammenfassung der Bilanzierung der OME₃₋₅-Synthese nach Route B enthält Tabelle 5-9.

Tabelle 5-9: Prozessbewertungen des entwickelten OME₃₋₅-Syntheseverfahrens nach Route B

TRI	OME ₁	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf
kg _{TRI} /kg _{OME_n}	kg _{OME₁} /kg _{OME_n}	MJ/kg _{OME_n}	MJ/kg _{OME_n}	MJ/kg _{OME_n}	MJ/kg _{OME_n}
0,522	0,475	0,038	1,056	0	-0,087

5.1.2.6 Synthese von OME₃₋₅ nach Route C

Für die Verfahrensauslegungen wurden Experimente von Haltenort et al. [272] genutzt. Haltenort et al. [272] haben einen Batch-Reaktor genutzt, um OME₃₋₅ ausgehend von DME und Trioxan zu synthetisieren. Die Synthese kann nach Schmitz et al. [259] in die Bildungsreaktion (Gl. 5-5) von OME₃ und das Kettenwachstums bzw. den Kettenabbruch beschrieben werden (Gl. 5-6).



Der Ansatz dieses Systems besteht darin, dass DME und Trioxan genutzt werden, um ein initiales Molekül der OME-Reihe zu bilden. Nach dieser Bildung entsteht eine Aufteilung in kurzkettige und langkettige Bestandteile, welche als Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden kann. Die Gleichgewichtsreaktion wurde in der Prozessmodellierung durch einen CSTR abgebildet, welcher an die Ergebnisse von Haltenort et al. [272] angenähert wird und so ein Pseudo-Gleichgewicht ausgibt. Als Katalysator wird ein Zeolith (H-BEA) verwendet. Die implementierte Produktverteilung wurde den Versuchsergebnissen nach einer Verweilzeit von 48 h und einer Betriebstemperatur von 80 °C angenähert. Diese spezifische Produktverteilung enthält nur geringe Mengen an langkettigen OME_n-Molekülen (n>5) und ist daher am besten für die anvisierte Kraftstoffproduktion geeignet. Im Allgemeinen sollte die Bildung der langkettigen Bestandteile vermieden werden, da sonst bei Umgebungsbedingungen Ausflockungen und Feststoffausscheidungen auftreten können. Das Fließbild des entwickelten Prozesses ist in Abbildung 5-8 zu sehen und ähnelt dem Fließbild der konventionellen Route B.

Zu Beginn des Prozesses werden DME und Trioxan auf 17 bar verdichtet. Die Edukte werden anschließend mit diversen Rezyklierströmen vermischt, um dann in den Reaktor eingeleitet zu werden. Der Produktstrom wird durch eine zweistufige Destillation aufgearbeitet. Kolonne K-1

wird mit 3 bar betrieben und erreicht eine maximale Temperatur von 240 °C. Über den Kopfstrom von Kolonne K-1 werden die Anteile an OME₁ und OME₂ abgezogen. Der Sumpfstrom muss zunächst gedrosselt werden, bevor der Produktstrom in Kolonne K-2 eingeleitet werden kann. Die Kolonne K-2 wird sogar mit Unterdruck betrieben. Der Absolutdruck der Kolonne K-2 liegt bei 0,76 bar. In Analogie zu den restlichen OME₃₋₅-Herstellungsverfahren wird auch in diesem Fall ein Vakuumsystem in die Prozessbewertung integriert. Die Kraftstoffmischung aus OME₃₋₅ verlässt die Kolonne K-2 am Kopf, während über den Sumpf die langkettigen Bestandteile rezykliert werden. Da der hergestellte Produktstrom eine Mischung aus verschiedenen Bestandteilen darstellt, soll an dieser Stelle eine übergeordnete Analyse der Produktqualität stattfinden. Für diese Analyse werden die Simulationsergebnisse der drei Produktionsrouten A, B und C mit den von Burger et al. [271] angegebenen Mischungsanteilen verglichen. Zusätzlich wird das Ergebnis eines Prüfberichts für eine kommerziell gehandelte Mischung aus OME₃₋₅ von ASG Analytics in die Betrachtung integriert [273]. Die Mischungsanteile der verschiedenen Simulationen und der angegebenen Referenz sind in Abbildung 5-9 aufgetragen.

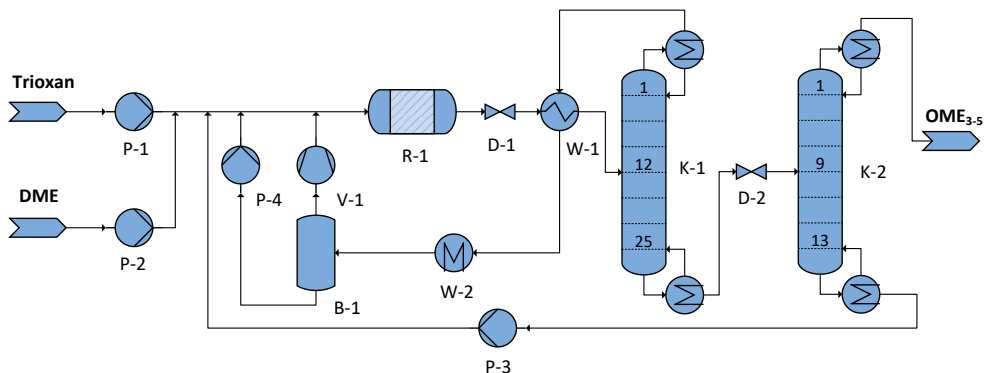


Abbildung 5-8: Verfahrensfliessbild der OME₃₋₅-Synthese nach Route C, veröffentlicht in der Dissertation von Schemme [267]

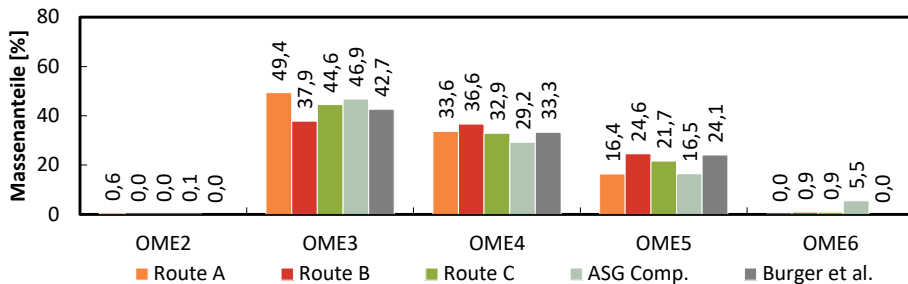


Abbildung 5-9: Vergleich der Massenanteile innerhalb der OME₃₋₅-Produktmischungen, Daten wurden einem internen Prüfbericht von ASG Analytics GmbH [273] und Burger et al. [271] entnommen

Die Abweichungen zwischen den verschiedenen Mischungen können als gering eingestuft werden. Die gezeigten Unterschiede entstammen auch aus unterschiedlichen Prozessentwürfen. Die in diesem Bericht entwickelten Prozesse sind mit dem Ziel die Ausbeute an OME₃₋₅ zu maximieren ausgelegt. Wie in Abbildung 5-9 zu erkennen ist, sind in der kommerziell gehandelten OME-Mischung auch signifikante Bestandteile an OME₆ enthalten, was zu Abweichungen für die restlichen Kettenlängen zur Folge hat. Das Verfahren der OME₃₋₅-Synthese nach Route C lässt sich durch die folgenden Bilanzen ausdrücken.

Tabelle 5-10: Prozessbewertungen des entwickelten OME₃₋₅-Syntheseverfahrens Route C

DME kg _{DME} /kg _{OME_n}	TRI kg _{TRI} /kg _{OME_n}	Elektrizität MJ/kg _{OME_n}	HD-Dampf MJ/kg _{OME_n}	MD-Dampf MJ/kg _{OME_n}	ND-Dampf MJ/kg _{OME_n}
0,295	0,705	0,101	1,239	0	-0,104

5.1.3 Zusammenfassung der technischen Analyse der Ethersynthesen

Dieser Abschnitt dient dazu, die Ergebnisse der einzelnen Verfahrensanalysen der Ethersynthesen zusammenzufassen und in einen systemischen Zusammenhang zu setzen. Als erster Schwerpunkt gilt es die einzelnen analysierten Verfahren zu einem Produktionssystem zusammenzuführen, d.h. die gezeigten Massen- und Energiebilanzen müssen im Produktionssystem skaliert werden. Auf diese Weise können die Gesamtenergiebedarfe der einzelnen Prozessschritte und der Betriebsmittel ermittelt werden. Der Energieeintrag ist auf den Energiegehalt des Produkts bezogen. Die Normgröße 1 Liter Dieseläquivalent (l_{DE}) referenziert 35,9 MJ, welche in 1 L Diesel gebunden ist [274]. Die Ergebnisse dieser Analyse werden durch Tabelle 5-11 zusammengefasst. Die erste Spalte gibt den gravimetrischen Methanolbedarf der Ethersynthesen an. Der minimale Methanolbedarf ist 1,81 kg, da dies einem Liter Dieseläquivalent entspricht. Die angegebene energetische Kennzahl Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad $\eta_{M_{LF}}$ kann somit direkt mithilfe von Gl. 4-13 berechnet werden. Die angegebene energetische Kennzahl Power-to-Fuel Wirkungsgrad $\eta_{P_{TF}}$ ist mithilfe von Gl. 4-15 und dem in Arbeitspaket A bestimmten Power-to-Methanol

Wirkungsgrad η_{PtMeOH} von 58% berechnet. Die in Tabelle 5-11 eingetragenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Speicherung von erneuerbarer Energie in OME-Kraftstoffmischungen nur geringe Wirkungsgrade (η_{PtF}) von maximal 30 % erreicht. Damit sind diese Herstellungsverfahren als ineffizient gegenüber den untersuchten Alternativen zu bezeichnen. Das Herstellungsverfahren von DME ist im Gegensatz zu OME₃₋₅ deutlich effizienter und kann mehr als die Hälfte der eingesetzten Energie in den gewünschten Kraftstoff überführen. Der Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad zeigt ebenfalls deutlich, dass im Fall von DME 93% der in Methanol gespeicherten Energie in das Folgeprodukt überführt werden und somit eine sehr effiziente Umwandlung vorliegt.

Tabelle 5-11: Zusammenfassung der Energiebedarfe und PtF-Wirkungsgrade der untersuchten Ethersynthesen ($\eta_{PtMeOH} = 0,58$, $1 L_{DE} = 35,9 \text{ MJ} = 1,80 \text{ kg}$ Methanol ($H_{u, \text{Methanol}} = 19,82 \text{ MJ/kg}$))

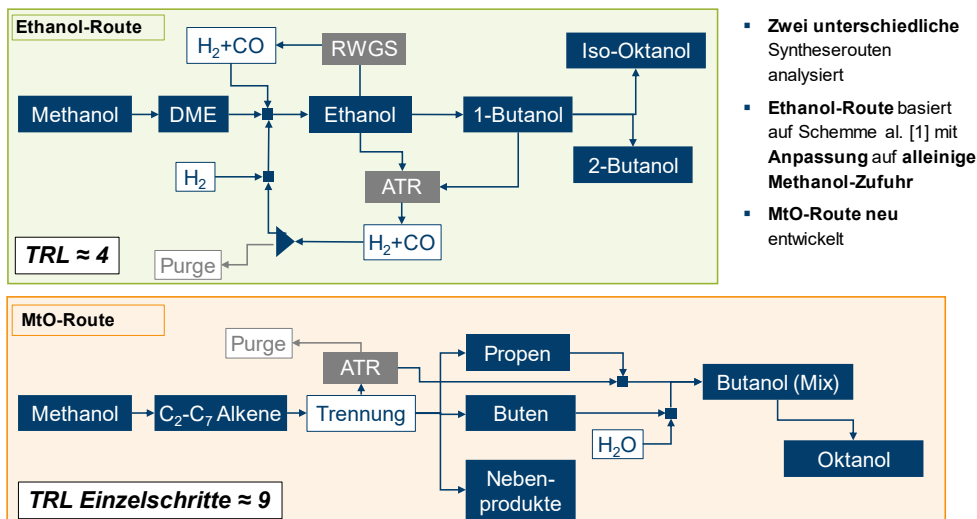
Parameter	Einheit	OME₃₋₅ Route A	OME₃₋₅ Route B	OME₃₋₅ Route C	DME
Methanolbedarf	kg/L _{DE}	2,65	2,67	2,65	1,81
Zusätzliche Elektrizität	MJ/L _{DE}	0,07	0,08	0,20	0,01
HD-Dampf	MJ/L _{DE}	26,18	3,16	9,50	0
MD-Dampf	MJ/L _{DE}	-5,24	17,22	25,19	2,55
ND-Dampf	MJ/L _{DE}	-1,15	16,48	9,26	-0,74
η_{MIF}	%	45,42	39,90	37,05	93,01
η_{PtF}	%	30,46	27,75	26,46	55,14

5.2 Höhere Alkohole

Die zweite Stoffgruppe alternativer Kraftstoffe innerhalb des Verbundvorhabens sind höhere Alkohole. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, sind hier insbesondere Butanol und Oktanol vielversprechende Optionen. Schemme, Breuer [25] zeigen unterschiedliche Möglichkeiten zur Synthese höherer Alkohole auf. Zur Produktion von Butanol sind dies insbesondere die Aldolkondensation aus Ethanol und die Oxosynthese (auch Hydroformulierung genannt) von Propen mit Synthesegas. Dabei ist die Oxosynthese Stand der Technik, wohingegen das TRL der Aldolkondensation mit 4 eingeschätzt wird [25]. Für das Verbundvorhaben wurde für Produktionsweise ein Prozessweg basierend auf Methanol entworfen. Dabei wurde zum einen die von Schemme [20] entwickelte Aldolkondensation auf eine alleinige Methanolzufuhr angepasst. Zum anderen wurde ein neuer Prozessweg entwickelt, welcher eine Oxosynthese und eine Buten Hydratisierung beinhaltet. Die benötigten Alkene für beide Prozesswege werden über eine Methanol-to-Olefins Synthese zur Verfügung gestellt.

Abbildung 5-10 zeigt die beiden im Verbundvorhaben erarbeiteten Syntheseroute hinzu höheren Alkoholen. Die „Ethanol-Route“ basiert auf dem in Schemme et al. [25] aufgezeigten Syntheseweg, über Ethanol als Zwischenprodukt zu höheren Alkoholen zu gelangen. Dazu wurde die in Schemme et al. [25] enthaltenen Synthesewege auf alleinige Methanol-Zufuhr umgestellt. Dies war notwendig, da in Schemme et al. [25] die Annahme getroffen wurden, dass sowohl Wasserstoff, als auch CO₂ am Produktionsort der höheren Alkohole vorhanden ist. Da im C³-Mobility Projekt von einem Import des Methanols aus Vorzugsgebieten ausgegangen wird, mussten daher die vorhandenen Prozesssimulationen auf die neuen Rahmenbedingungen angepasst werden. Da die „Ethanol-Route“ noch eine geringe technologische Reife von ungefähr 4 (Skala: 1-9) aufweist, wurde nach neuen Prozessrouten gesucht, um aus Methanol höhere Alkohole zu synthetisieren. Dabei wurde ein Synthesekonzept entworfen, bei welchem Propen und Buten über eine Methanol-zu-Olefinen (MtO) Synthese produziert werden. Das finale Prozessschema ist in Abbildung 5-10 unten dargestellt. Methanol wird zunächst in C₂-C₇ Alkene umgesetzt und im Anschluss in Propen, Buten, Nebenprodukte (Kohlstoffkettenlänge ≥ 5) und leichte Gase (Kohlstoffkettenlänge ≤ 2) getrennt. Die leichten Gase werden mithilfe eines autothermen Reformers zu Synthesegas umgewandelt und zusammen mit Propen über eine Oxo-Synthese (Hydroformulierung) zu Butanol umgesetzt. Buten wird parallel ebenfalls durch Zugabe von Wasser zu Butanol hydratisiert. Eine anschließende Umwandlung von Butanol zu Oktanol über eine Aldolkondensation ist analog zur „Ethanol-Route“ möglich. Im Gegensatz zur „Ethanol-Route“ sind die Einzelschritte der „MtO-Route“ bereits industriell erprobt, wodurch sich ein TRL der Einzelschritte von 9 ergibt. Da die Gesamtkette der „MtO-Route“ allerdings so noch nicht erprobt wurde, ist die technologische Reife geringer einzustufen. Das Potenzial für eine schnelle Entwicklung dieser Route ist durch die Erfahrung in den Einzelschritten jedoch als hoch einzustufen.

Im Folgenden werden beide Routen näher vorgestellt, bevor diese in Abschnitt 5.2.4 miteinander verglichen werden.



[1] Schemme, S. et al., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H_2 und CO_2* . 2020, RWTH Aachen University: Jülich.

Abbildung 5-10: Übersicht der modellierten Prozessrouten hinzu höheren Alkoholen

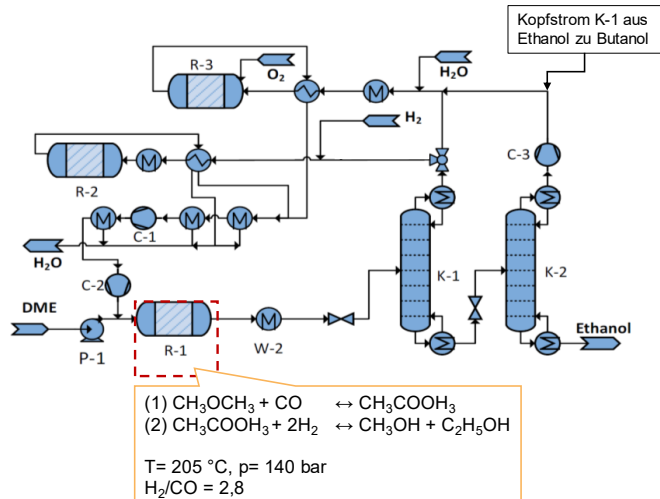
5.2.1 Ethanol-Route

Die Ethanol-Route ist ein dreistufiges Verfahren. Zunächst wird aus Methanol DME analog zum Abschnitt 5.1.1 synthetisiert. Im Anschluss wird aus DME zunächst Ethanol gewonnen, welches anschließend über eine Aldolkondensation zu Butanol umgewandelt wird. Abbildung 5-11 zeigt den ersten Schritt der Synthese von Ethanol aus DME. DME wird zusammen mit Synthesegas in Reaktor R-1 zu Ethanol umgesetzt. Dabei handelt es sich um ein zweistufiges Verfahren, welches aus einer Carbonylierung von DME zu Methylacetat mit anschließender Hydrierung besteht [275]. Atsonios et al. [276] geben für die gezeigte Synthese Reaktorrandbedingungen von 15 bar und 220 °C an. Eine Sensitivitätsanalyse zeigte jedoch, dass bei einem Druck von 140 bar und 205°C eine optimale Ethanolsekektivität erreicht werden konnte, sodass der Produktstrom des Reaktors etwa 50 Vol.-% Ethanol enthält. Mithilfe einer weiteren Variation der H_2/CO Verhältnisses konnte ein Minimum der Nebenprodukte (Methyl- und Ethylacetat) bei einem Wert von 2,8 festgestellt werden. Das Zielprodukt Ethanol wird anschließend in zwei Kolonne (K-1 und K-2) in hoher Konzentration (>99 Vol.-%) gewonnen. Nebenprodukte werden zusammen mit den Nebenprodukten aus der anschließenden Butanolsynthese aus Ethanol entweder über einen reversen Wassergas-Shift-Reaktor (wasserstoffreiches Gas im Kopfstrom K-1) oder über einen autothermen Reaktor (restliche Nebenprodukte) erneut in Synthesegas für Reaktor R-1 umgesetzt.

Methanol-basierte Syntheserouten zu höheren Alkoholen

Ethanol-Route (1/2)

- Ethanol aus DME ^[1]
 - Synthese von Ethanol durch Carbonylierung von DME in Methylacetat (1) mit anschließender Hydrierung (2) ^[2]
 - Reaktorrandbedingungen durch Sensitivitätsanalyse ermittelt, um Selektivität zu Ethanol zu maximieren
 - Durch Variation des H_2/CO Verhältnisses aus 2,8 konnte Anteile der Nebenprodukte (Methyl- und Ethylacetat) verringert werden.



[1] Schemme, S. et al., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H_2 und CO_2* . 2020, RWTH Aachen

[2] Luk, H. T.; Mondelli, C.; Ferre, D. C.; Stewart, J. A.; Perez-Ramirez, J., Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas. *Chem Soc Rev* 2017, 46, (5), 1358-1426.

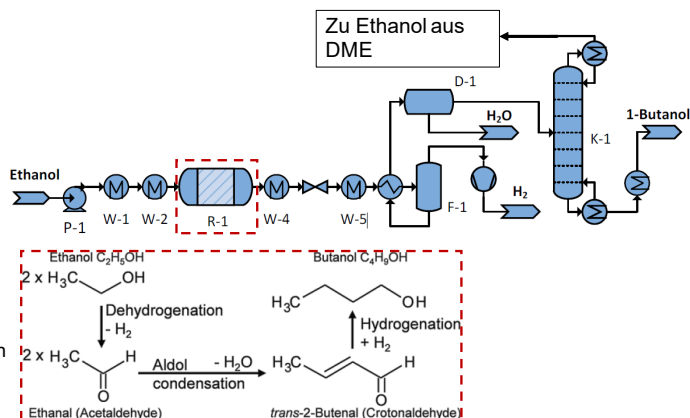
Abbildung 5-11: Synthese von Ethanol über zuvor aus Methanol gewonnenem Dimethylether (DME)

Abbildung 5-12 zeigt die anschließende Synthese von Ethanol zu Butanol. Die Randbedingungen des Reaktors von 70 bar und 220 °C wurden den Untersuchungen von Riittonen et al. [277] entnommen. Butanol wird über die Zwischenprodukte Acetaldehyd und Crotonaldehyd in flüssiger Phase an einem Kupfer/Aluminiumoxid Katalysator gebildet. Im Anschluss wird als Nebenprodukt entstandener Wasserstoff bei -21 °C in einer Flashstufe (F-1) abgetrennt [20]. Dieser kann innerhalb der Synthese von Ethanol aus DME wiederverwendet werden, siehe Abbildung 5-11. Über den Dekanter D-1 wird zunächst Wasser dem Produktgemisch entzogen, bevor in Kolonne K-1 Butanol im Sumpf der Kolonne gewonnen wird. Die Nebenprodukte werden in den autothermen Reformer der Ethanolsynthese aus DME geleitet. Über die Aldolkondensation entsteht nach Abbildung 5-12 1-Butanol. Schemme [20] zeigt dabei einen Weg auf, aus 1-Butanol das Isomer 2-Butanol durch eine Dehydrierung mit anschließender Hydrierung zu bilden.

Methanol-basierte Syntheserouten zu höheren Alkoholen

Ethanol-Route (2/2)

- Butanol aus Ethanol ^[1]
 - Aldolkondensation von Ethanol zu Butanol basierend auf Literaturangaben^[2]
 - T= 220 °C, p = 70 bar
 - Nebenprodukte
 - Ethylacetat
 - Diethoxyethan
 - Acetaldehyd
 - Tieftemperaturabtrennung von H₂ → Wiederverwendung in „Ethanol aus DME“
 - Abtrennung restliche Nebenprodukte in K-1



[1] Schemme, S. et al., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂*, 2020, RWTH Aachen University: Jülich.

[2] Riihtonen, T. et al., *Direct Synthesis of 1-Butanol from Ethanol in a Plug Flow Reactor: Reactor and Reaction Kinetics Modeling*, *Topics in Catalysis*, 2014, **57**(17-20): p. 1425-1429.

Abbildung 5-12: Synthese von Butanol aus Ethanol

5.2.2 MtO-Route

Die MtO-Route besteht aus den drei in Abbildung 5-10 gezeigten Schritten MtO-Synthese, Oxo-Synthese von Propen und Buten Hydratisierung. Diese werden im Folgenden vorgestellt. Die in diesem Kapitel entwickelte Modell und die dargestellten Ergebnisse wurden im Rahmen der durch dieses Projekt geförderten Dissertation von Felix Schorn [1] an der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen erarbeitet.

5.2.2.1 MtO-Synthese

Zur Erzeugung der benötigten Alkene aus Methanol wird das MtO-Verfahren angewandt. Zielprodukte der Alken-Synthese sind daher eine vornehmlich aus Propen bestehende C₃-Fraktion und eine vornehmlich aus Buten bestehende C₄+-Fraktion. Das hierfür entwickelte Prozessfließbild ist in Abbildung 5-13 dargestellt. Flüssiges Methanol wird zuerst auf 3,1 bar verdichtet, anschließend verdampft und in einem Vorreaktor zu Dimethylether (DME) umgesetzt. Als mittlere Reaktortemperatur wurden 290 °C gewählt. Dies führt zu einem ausreichend hohen Methanolumsatz von über 87 Gew.%. Ein Druck von 3,1 bar zeigte sich in der Prozesssimulation aus Gründen der Energieintegration als vorteilhaft, da mit der Abwärme des MtO Produktstromes zunächst der Reboiler der Kolonne T-1 betrieben und Mitteldruckdampf erzeugt werden kann, bevor mit der restlichen Abwärme der eintretende Methanolstrom bei 3,1 bar und 95,9 °C verdampft wird. Die DME-Gleichgewichtsmischung

bestehend aus Methanol, DME und Wasser kann anschließend ohne weitere Auftrennung autokatalytisch an einem Zeolith-Katalysator in gasförmiger Phase zu Alkenen, Wasser und anderen Nebenprodukten im R-MtO Reaktor in Abbildung 5-13 bei 2,2 bar umgesetzt werden. Hierzu wurde eine Produktverteilung als R-Yield-Reaktor hinterlegt. Diese wurde auf Grundlage der experimentell ermittelten Produktverteilung in Wang und Wie [278] mit einer zusätzlichen Erweiterung der Kohlenstoffablagerungen nach Müller, Liu [81] und der Bildung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Oxygenaten nach Birke und Bach [279] bestimmt. Der Reaktor R-MtO ist in Abbildung 5-13 als Quenchreaktor dargestellt. Hierdurch wird verdeutlicht, dass durch die Rezyklierung eines Teils des Reaktorproduktes über den Kompressor C-1 und durch die Einbringung von flüssigem Wasser in die Festbettstufen des Reaktors insgesamt ein adiabater Betriebszustand erreicht wird. Das Reaktorprodukt muss anschließend vom Wasser getrennt werden und in eine C₃- und C₄₊-Fraktion aufgeteilt werden, was im unteren Teil der Abbildung 5-13 dargestellt ist. Dazu wird zunächst der gasförmige Reaktorstrom in Behälter V-1 durch Einspritzung von rezykliertem Wasser und durch einen anschließenden, weiteren Wärmetauscher auf 50 °C abgekühlt. In Behälter V-2 wird der Strom bei 1,8 bar in eine flüssig-wässrige Phase und eine gasförmige organische Phase getrennt. Anschließend wird der gasförmige Strom über drei weitere Behälter (V-3 bis V-5) in drei Druckstufen (5,0; 11,5; 21,5 bar) mit jeweiliger Zwischenkühlung auf 50 °C in Gas- und Flüssigphase aufgeteilt, und der Kolonne T-1 bei einem Druck von 21,5 bar zugeführt. Durch die Teilkondensation der Ströme innerhalb der drei Stufen können die Flüssigphasen durch Pumpen energetisch günstig komprimiert werden. Zudem findet bereits eine Vortrennung des Kolonnenfeeds statt, sodass insgesamt vier Ströme auf unterschiedlichen Höhen der Kolonne T-1 zugeführt werden. Über Kopf der Kolonne T-1 wird die propenhaltige C₃-Fraktion abgetrennt, welche 45 Gew.% der Summe der eintretenden Ströme in T-1 ausmacht. Der Sumpfstrom wird auf 3,5 bar entspannt, und die C₄₊-Fraktion als zweites Zielprodukt in Kolonne T-2 von den im MtO Reaktor entstandenen aromatischen Verbindungen (siehe Produktverteilung im Anhang in Kapitel 10.1) getrennt. Die C₄₊-Fraktion macht dabei 52 Gew.% der Summe der eintretenden Ströme in T-1 aus. Etwa die gravimetrische Hälfte des Reaktionsproduktes besteht aus Wasser, welches über V-2 und V-3 auskondensiert wird.

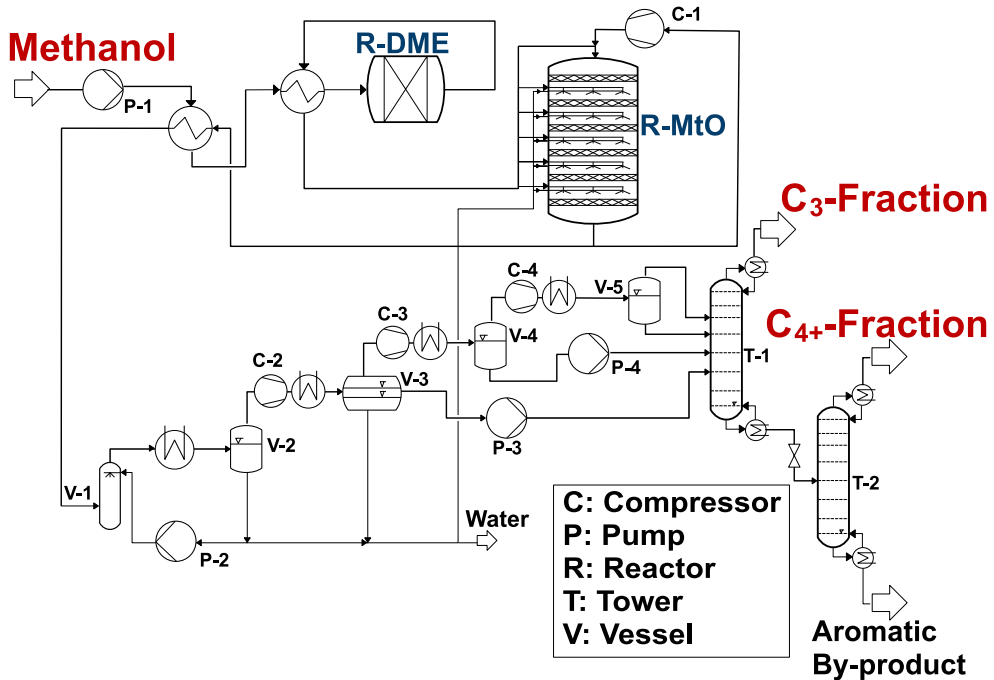


Abbildung 5-13: Prozessfließbild der Alken-Synthese aus Methanol. Die Zielproduktströme sind eine C₃- und C₄+-Fraktion. Nebenprodukte sind das abgetrennte Wasser und aromatische Verbindungen (engl. *aromatic by-product*).

5.2.2.2 Oxo-Synthese

Abbildung 5-14 zeigt das Prozessfließbild zur Herstellung von Butanol aus Propen und Synthesegas. Das entwickelte Verfahren basiert dabei auf industriell verfügbaren Oxo-Synthesen [109, 110, 112]. Das Konzept der Herstellung von Butanol auf Grundlage von Propen wurde dabei ebenfalls bereits von Schemme [20] vorgestellt und diskutiert.

Aus der C₃-Fraktion der Alken-Synthese (vergleiche Abbildung 5-13) wird zunächst in Kolonne T-1 das Propen als erstes Edukt der Oxo-Synthese über den Sumpf abgetrennt. Das zweite Edukt Synthesegas wird mithilfe der Kopffraktion, welche aus leichten Gasen besteht, und den Purgeströmen dieser Synthese und eines Teils der Buten Hydratisierung bereitgestellt. Dafür wird dieses mithilfe eines Reformers zu Synthesegas umgewandelt. Das Verhältnis im anschließenden Reaktor wird mithilfe einer Design-Spezifikation auf Propen/CO = 1/1 eingestellt. Überschüssiger Purge wird vor dem Reformer abgetrennt und verlässt das System. Aus dem Produktstrom des Reformers wird über V-1 entstandenes Wasser abgetrennt. Im Anschluss reagiert das trockene Synthesegas mit Propen im R-Oxo Reaktor bei 14 bar und 130 °C zu n-Butanal und iso-Butanal, siehe Gl. 5-7. Der Reaktor wird mithilfe der Angaben aus Tuta and Bozga [111] als RYield Reaktor ausgelegt, welche einen Propenumsatz von 85 %

und eine Selektivität hinsichtlich Butanals von 95 % angeben. Die restlichen 5 % reagieren zu Propan, siehe Gl. 5-8. Das molare Verhältnis von n-Butanal zu iso-Butanal beträgt 95/5 [111]. Behälter V-2 trennt das Produkt in eine gasförmige Phase, welche rezykliert wird und die gewünschte flüssige Phase, welche bereits zu 96 % aus n- und iso-Butanal besteht. Dieser Strom wird in Kolonne T-2 weiter aufgereinigt und im R-Hydro Reaktor in Anlehnung an Vivien, Coupard [280] zu n- und iso-Butanol hydriert. Die hinterlegte Reaktionsgleichung zeigt Gl. 5-9. Das Zielprodukt Butanol wird im Behälter V-3 als Flüssigphase gewonnen.

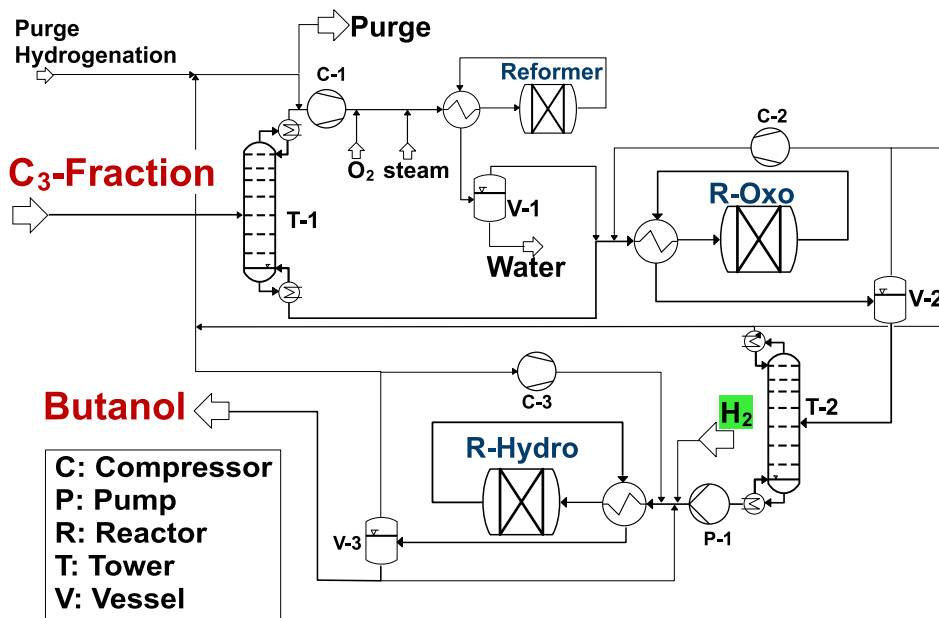


Abbildung 5-14: Prozessfließbild der Oxo-Synthese aus Propen und Synthesegas zu Butanol

5.2.2.3 Buten Hydratisierung

Das für eine direkte Hydratisierung von Buten zu Butanol entworfene Prozessfließbild zeigt Abbildung 5-15. Die dabei verwendeten Randbedingungen stammen aus Petre [115] und Neier et al. [116]. Aus der in der Alken-Synthese (vergleiche Abbildung 5-13) erzeugten C₄+ -Fraktion wird zunächst Buten über Kopf in Kolonne T-3 abgetrennt. Der Sumpfstrom ist eine C₅+ -Fraktion, welche als Nebenprodukt aus dem Prozess entnommen wird. Das abgetrennte Buten und das zweite Edukt Wasser werden auf den Reaktionsdruck gebracht, jeweils vollständig verdampft und reagieren anschließend mit dem Rezyklierungsstrom im Reaktor R-Hydra zu Butanol. Für diese Arbeit wurden als Randbedingungen die Mittelwerte von 50 bar und 150 °C aus den Angaben industriell eingesetzter direkter Hydratisierung von Buten aus Petre [115] gewählt. Grundsätzlich wird die Alkoholproduktion aufgrund der exothermen Reaktion und der Verringerung des Volumens hin zur Produktseite durch hohe Drücke und niedrige Temperaturen verstärkt [113]. Der Buten-Umsatz im Reaktor wird nach Neier et al. [116] auf 53 % festgelegt. Durch den nicht vollständigen Umsatz müssen dadurch nach Entspannung auf 5 bar und Kühlung auf 80 °C die nicht reagierten Edukte über den Kompressor C-4 rezykliert werden. Die vornehmlich aus Butanol bestehende flüssige Phase aus V-4 wird in Kolonne T-4 von den restlichen Komponenten getrennt, welche als Purge, zusammen mit 0,5 % des Rezyklierungsstroms aus dem System geführt werden. Im Sumpfstrom wird die Zielkomponente Butanol entnommen.

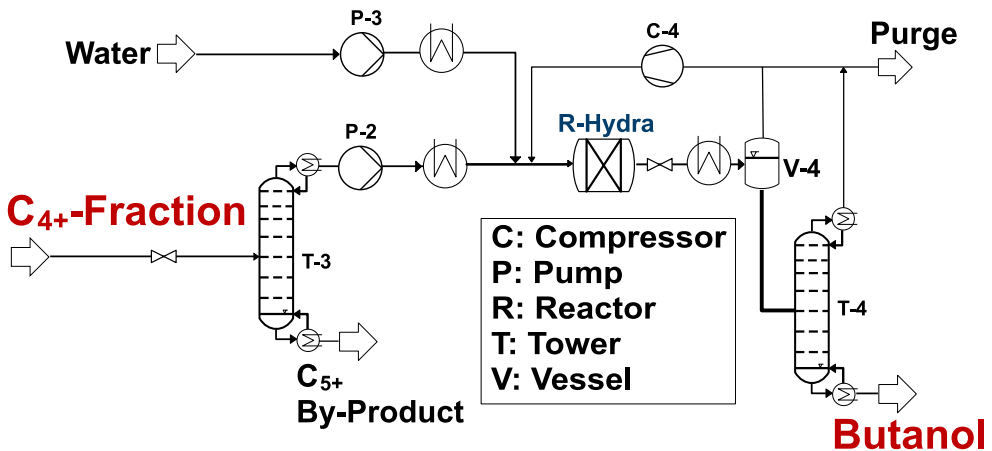
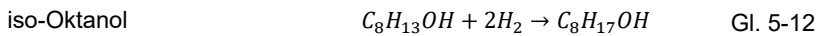
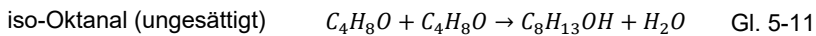
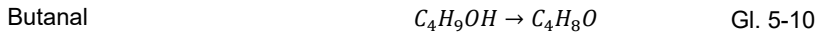


Abbildung 5-15: Prozessfließbild der Buten Hydratisierung zu Butanol

5.2.3 Oktanolsynthese aus Butanol

Oktanol ist über eine weitere Aldolkondensation ausgehend von Butanol beziehungsweise Ethanol synthetisierbar [20]. Das Prozessschema ist analog zur in Abbildung 5-3 gezeigten Aldolkondensation. Ausgehend von Butanal wird über das Zwischenprodukt iso-Oktanal das finale Produkt iso-Oktanol produziert, siehe Gl. 5-10 - Gl. 5-12.



Als Nebenprodukte entstehen Buttersäure, Buttersäure-N-Butylester und 1-Butanol [20]. Ist 1-Butanol das Ausgangsprodukt der Synthese, muss dieses in einem ersten Schritt dehydriert werden. Das Verfahrensfliessbild zeigt Abbildung 5-16. Nach der optionalen Dehydrierung von Butanol wird das entstandene Butanal in Reaktor R-2 bei 50°C und 1 atm unter Verwendung eines RGibbs-Reaktormodells umgesetzt. Hierbei muss zusätzlicher Wasserstoff nach Gl. 5-12 hinzu gefügt werden. Der Produktstrom am Reaktorausgang besteht zu jeweils etwa 40 Vol.-% aus dem iso-Oktanol und Wasser, sowie aus den aufgeführten Nebenprodukten und Wasserstoff. Die notwendige Leistung zu Abtrennung von 99,7% des gewünschten Zielproduktes iso-Oktanol im Sumpf von Kolonne K-1 entspricht etwa 5,2 MJ Hochdruckdampf pro kg Oktanol, welches anschließend mit einer Reinheit von 99,7 Vol.-% vorliegt. Der Kopfstrom von K-1 wird in der zweiten Destillationskolonne (K-2) in Nebenprodukte und Wasserstoff im Kopf, sowie iso-Oktanal im Sumpf zur Rezyklierung getrennt. Vom Kopfstrom kann der enthaltene Wasserstoff in Behälter F-1 abgetrennt und zur Aldolkondensation in R-2 zurückgeführt werden.

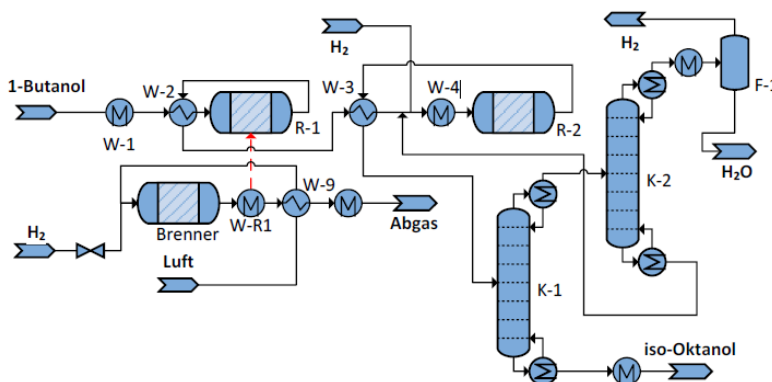


Abbildung 5-16: Prozessflussbild der iso-Oktanolsynthese aus Butanol

5.2.4 Zusammenfassung der technischen Analyse der Alkoholsynthesen

Die Hauptergebnisse der Prozessauswertung der höheren Alkoholsynthesen sind in Abbildung 5-17 festgehalten. Dabei ist im Graphen rechts oben der Energiebedarf, aufgeteilt in die verwendeten Betriebsmittel, und unten die sich jeweils daraus ergebenden Effizienzen der Butanol- und Oktanolsynthesen über die beiden vorgestellten Routen aufgetragen. Als wichtiges Ergebnis ist festzuhalten, dass sowohl die Kohlenstoffausbeute, als auch der Methanol- und der Power-to-Fuel Wirkungsgrad hinzu den gewünschten höheren Alkoholen über die Ethanol-Route höher, als über die MtO-Route ist. Dies liegt allerdings nicht an einem signifikant höheren Energiebedarf, sondern am hohen Anteil an Nebenprodukten mit Kohlenstoffkettenlänge ≥ 5 , welche innerhalb der MtO-Route entstehen (0,34 kg C_{5+} -Nebenprodukt pro kg Butanol). Werden diese mitberücksichtigt, steigt die Kohlenstoffausbeute über die MtO-Route von den rechts unten abgebildeten 65% auf über 90% und der Power-to-Fuel Wirkungsgrade steigen um 12-14 %pt. Diese Berechnung ist allerdings nur valide, falls die Nebenprodukte am Standort sinnvoll verwendet werden können. Da es sich bei den Nebenprodukten vor allem um Alkene mit einer Kohlenstoffkettenlänge zwischen 5-9 handelt, bieten diese sich allerdings für eine große Bandbreite an Prozessen der chemischen Industrie an.

Zusammenfassung Arbeitspaket E1 – höhere Alkohole

Prozessauswertung

Energiebedarf

Ethanol-Route

- Hoher HD-Dampfüberschuss der Butanolsynthese durch thermische Nutzung des Purgegas
- Dadurch HD-Dampfbedarf der Okanolsynthese gedeckt

Ausbeute und Effizienz

Ethanol-Route

- Höhere Gesamteffizienz durch bessere Kohlenstoffausbeute

MtO-Route

- Mitberücksichtigung der schweren Nebenprodukte (C_{5+}) führt zu Kohlenstoffausbeute > 90wt.% und Verbesserung des η_{PtF} um 12-14 %pt.

$$\eta_{MtF} = \frac{\dot{m}_{Fuel} \cdot LHV_{Fuel}}{\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH} + P_{Plant}}$$

$$\eta_{PtF} = \frac{\dot{m}_{Fuel} \cdot LHV_{Fuel}}{\frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}}{\eta_{PtF}(MeOH)} + P_{Plant}}$$

1l DE = 35,9 MJ; 1l GE = 32,2 MJ

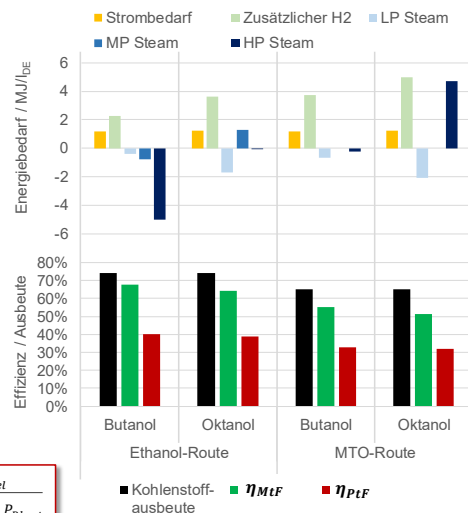


Abbildung 5-17: Übersicht der Hauptergebnisse der modellierten Prozessrouten hinzu höheren Alkoholen

Tabelle 5-12 gibt die in Abbildung 5-17 grafisch dargestellten Daten detailliert wieder. Alle Routen benötigen zusätzlichen Wasserstoff, dessen zusätzlicher Strombedarf für einen Wirkungsgrad der Elektrolyse von 70% (η_u) angegeben ist. Dieser setzt sich aus den beiden gezeigten Energiebedarfen der Butanol-Synthesen über die jeweiligen Routen und einem Bedarf von $0,009\text{kg}_{\text{H}_2}$ pro Kilogramm Oktanol für die Synthese aus Butanol [20] zusammen. Im Vergleich der beiden Routen zur Erzeugung von Oktanol ist zu erkennen, dass der hohe Hochdruckdampfbedarf der Oktanolsynthese innerhalb der Ethanol-Route durch den Überschuss an Hochdruckdampf innerhalb der Butanolsynthese gedeckt werden kann. Innerhalb der MtO-Route ist dagegen ein Hochdruckdampfbedarf von $4,72\text{ MJ/l}_{\text{DE}}$ zu erkennen.

Tabelle 5-12: Zusammenfassung der Energiebedarfe und PtF-Wirkungsgrade der untersuchten höheren Alkoholsynthesen ($\eta_{\text{PtMeOH}} = 0,58$, $1\text{L}_{\text{DE}} = 35,9\text{ MJ} = 1,80\text{ kg Methanol}$ ($H_{u,\text{Methanol}} = 19,82\text{ MJ/kg}$))

Parameter	Einheit	Ethanol-Route		MtO-Route	
		Butanol	Oktanol	Butanol	Oktanol
Methanolbedarf	kg/L_{DE}	2,47	2,48	2,92	2,93
Zusätzlicher Strombedarf Elektrolyse	MJ/L_{DE}	2,55	4,06	4,06	5,58
Zusätzliche Elektrizität	MJ/L_{DE}	1,18	1,24	1,04	1,24
HD-Dampf	MJ/L_{DE}	-5,01	-1,71	-0,21	4,72
MD-Dampf	MJ/L_{DE}	-0,79	1,31	0,00	0,00
ND-Dampf	MJ/L_{DE}	-0,39	-0,04	-0,61	-2,08
η_{MF}	%	67,89	64,17	55,10	51,35
η_{PtF}	%	40,33	38,93	32,86	31,81

5.3 Benzin

Im Gegensatz zu den auf Angaben in der Fachliteratur basierenden Prozesssimulationen zu Ethern und höheren Alkoholen in Kapitel 5.1 und 5.2, beruht die folgende Simulation auf innerhalb des Verbundvorhabens erzeugten Prozessdaten. Diese wurden in Arbeitspaket B.3 während des Betriebs der Benzinsynthese-Anlage an der TU Bergakademie Freiberg erhoben. Wie in Kapitel 2.3.2.1 beschrieben, unterscheidet sich der von Chemieanlagenbau Chemnitz (CAC) entwickelte Methanol-to-Gasoline Prozess vom konventionellen MtG-Verfahren. So ist hier eine direkte Umwandlung von Methanol in die gewünschte Benzinfraktion durch einen isotherm betriebenen Reaktor möglich. Abbildung 5-18 zeigt das Fließbild des in Prozesssimulationssoftware implementierten Prozesses. Der MtG-Reaktor wurde mithilfe von CAC zur Verfügung gestellten Daten modelliert. Hierdurch kann die während des Betriebs der Anlage gemessene Produktverteilung am Reaktorausgang in der Simulation abgebildet werden. Methanol wird zunächst auf den Reaktordruck von 6,5 bar verdichtet, anschließend verdampft und mithilfe des Produktstromes des MtG-Reaktors erwärmt. Im MtG-Reaktor erfolgt anschließend bei konstanten 300 °C die exotherme Umsetzung von Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen. Überschüssige Wärme wird durch die Erzeugung von Hochdruckdampf abgeführt. Zur Modellierung des Reaktors wird ein RYield-Block genutzt, um die zur Verfügung gestellte Produktzusammensetzung abzubilden. Das Produkt wird anschließend im Dreiphasentrenner in leichte Gase, eine flüssige Kohlenwasserstofffraktion und eine Wasserfraktion getrennt. Durch einen im Verbundvorhaben erzielten, vollständigen Methanolumsatz entfällt eine sonst übliche Trennung einer Methanol-Wassermischung. Die leichten Gase werden über einen Kompressor rezykliert, wobei 0,5 % des Volumenstroms abgetrennt werden, um ein Aufstauen des produzierten Methans zu verhindern. Die Temperatur des Dreiphasentrenners wird so geregelt, dass die Kohlenstoffbilanz im MtG-Reaktor bestehend aus den Edukten rezyklierten Gas und frisch zugeführten Methanol und der fest vorgegebenen Reaktorausgangszusammensetzung eingehalten wird. Aus der Kohlenwasserstofffraktion wird in Kolonne K-1 eine Rohbenzinfraktion (*Crude*) im Sumpf gewonnen. Zielvorgabe der Modellierung von K-1 ist ein Dampfdruck des Produktes von 60 kPa, was dem Grenzwert zwischen Sommer- und Winterbenzin darstellt und dem ermittelten Dampfdruck der erzeugten Benzinfraktion entspricht. Als Kopfprodukt der Kolonne K-1 verlassen leichte Gase das System. Zusätzlich zu der innerhalb der in Freiberg betriebenen Kolonne K-1 wurde in der Prozesssimulation eine weitere Kolonne K-2 implementiert. Diese trennt die Rohbenzinfraktion in ein Stabilbenzin und ein aromatenreiches Schwerbenzin (HEAVY).

- **Implementierung** der vorgegebenen Produktverteilung als **R-Yield Reaktor** in **AspenPlus**
- **Reaktorrandbedingungen: 300°C; 6,5 bar**
- Kühlung des **Reaktorproduktes** und **Trennung in Dreiphasentrenner (PSRK)** in Wasser, Benzinfraktion und leichte Gase
- **100% Methanol Umsatz** → Sonst übliche **Kolonne zur Trennung von Methanol und Wasser** entfällt → Wasser aus Dreiphasentrenner kann direkt abgeführt werden (99,7 Gew.-% Wasser)
- Design-Spec regelt Temperatur, um Kohlenstoffbilanz einzuhalten
- Benzinfraktion wird in Kolonne in Benzin mit festgelegtem Dampfdruck (60 kPa → 2.Versuchsfahrt) und eine leichte Fraktion getrennt

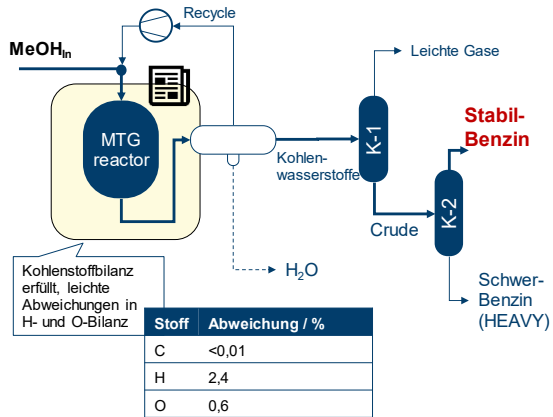


Abbildung 5-18: Vorgehen und Prozessmodellierung des im Verbundvorhaben untersuchten MtG Verfahrens

Die Trennung der Rohbenzinfraktion in Kolonne K-2 wurde so angepasst, dass die C₉-Aromaten des simulierten Benzins den Daten der Versuchsfahrten entsprechen. Hierdurch ergibt sich die in Abbildung 5-19 dargestellte Produktzusammensetzung der Stabilbenzinfraktion der Simulation in Grün. Diese ist in guter Übereinstimmung mit der in Dunkelblau ebenfalls abgebildeten Produktzusammensetzung der Versuchsdaten. In Hellblau ist die Produktverteilung des Sumpfstromes von Kolonne 1 (*Crude*) abgebildet. Die darin enthaltene, kritische Komponente Durol wird in Kolonne 2 in die Schwerbenzinfraktion abgetrennt.

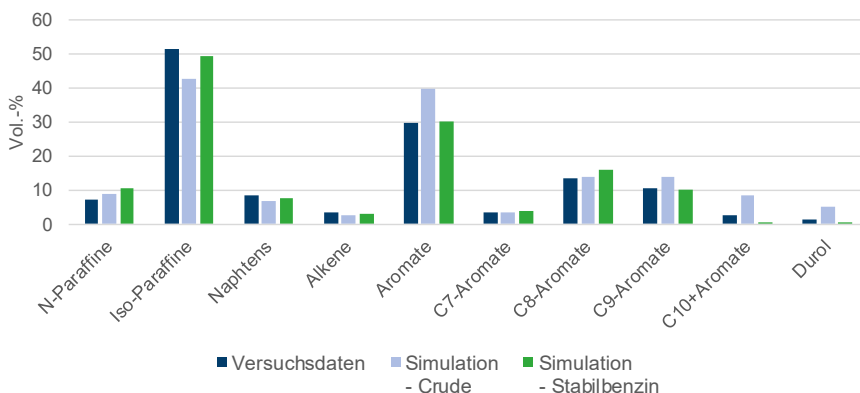
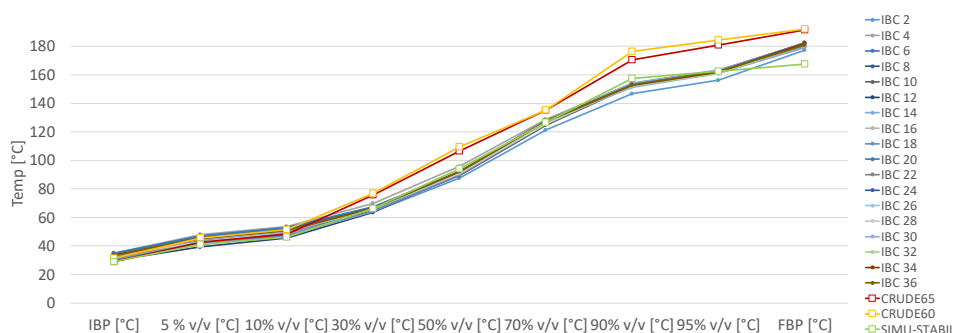


Abbildung 5-19: Vergleich der Produktzusammensetzung der Versuchsdaten mit denen in der Simulation

Zur Auswertung und weiteren Validierung des innerhalb der Simulation erzeugten Benzins wurden die Destillationskurven der Roh- (*Crude*) und Stabilbenzinfraction untersucht und den Messungen des real produzierten Benzins gegenübergestellt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5-20. Aufgetragen sind zum einen die Destillationskurven des während des Verbundvorhabens produzierten MtG-Kraftstoffes zu unterschiedlichen Zeitpunkten (IBC 2-36). Zum anderen zeigt Abbildung 5-20 die mithilfe der Simulation berechneten Destillationskurven der Rohbenzinfraction für zwei Dampfdrücke (*Crude* 65 = Dampfdruck 65 kPa, *Crude* 60 = Dampfdruck 60 kPa), sowie die der Stabilbenzinfraction (SIMU-STABIL). Diese weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten auf. Lediglich das Siedeende liegt mit 167 °C aufgrund eines geringen C10+ Aromatengehaltes leicht unterhalb der Messdaten, welche im Mittel etwa 180 °C aufweisen.



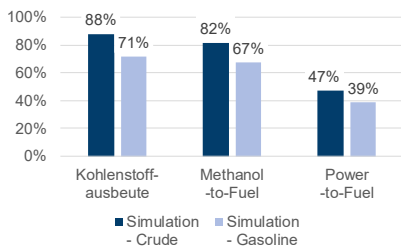
- Durch Trennung in Stabil- und Schwerbenzin ist die neue Destillationskurve „SIMU-STABIL“ innerhalb der experimentell bestimmten Destillationsverläufe der Versuchsdaten
- IBP: 29°C
- FBP: 167°C → etwas geringer als Versuchsdaten aufgrund niedrigerem C10+ Aromatengehalt

Abbildung 5-20: Auswertung der MtG-Prozesssimulation: Validierung der Destillationskurven der simulierten Roh- (*Crude*) und Stabilbenzinfraction mit Messdaten aus dem Verbundvorhaben

Abbildung 5-21 zeigt die Ergebnisse der energetischen Auswertung der MtG-Synthese mit den bereits aus den vorherigen Kapiteln bekannten Auflistung der Energiebedarfe und der Berechnung der Leistungskennzahlen. Diese sind für zwei Bilanzräume berechnet. Zum einen bilanziert die Spalte „MtG“ allein das als Stabilbenzin gewonnene Produkt als Nutzen der Anlage. In den angegebenen Gleichungen zur Berechnung des Methanol-to- und Power-to-Fuel Wirkungsgrads geht somit mit $\dot{m}_{fuel}$ nur der Massenstrom der Stabilbenzinfraction, also der Kopfstrom von Kolonne 2 in Abbildung 5-18 ein. Zum andern gibt die Spalte „MtG+HEAVY“ die Leistungskennzahlen an, falls ebenfalls die Schwerbenzinfraction als Nutzen mit definiert wird. Das Schwerbenzin muss, um als Kraftstoff verwendet werden zu können, allerdings noch aufbereitet werden. Da die hierfür benötigte Energie nicht berücksichtigt ist, kann die Spalte „MtG+HEAVY“ als theoretisch bestmöglicher Fall angesehen werden, in dem das Schwerbenzin ohne Aufbereitung direkt weiterverwendet werden kann. Aufgrund des etwa

20 % höheren Massenstroms bei gleichem Input von Methanol und Betriebsmittel, wird der spezifische Methanol und Betriebsmittelbedarf im Fall von „MtG+HEAVY“ deutlich verbessert, siehe Abbildung 5-21. Dadurch steigt ebenfalls der Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad von 67 % auf 82 % und der Power-to-Fuel Wirkungsgrad von 39 % auf 47 %. Die Kohlenstoffausbeute steigt entsprechend von 71 % auf 88 %. Aufgrund der signifikanten Verbesserung der Bilanzierung des schweren Nebenproduktes wird im Folgenden jeweils getrennt beide Fälle der MtG-Synthese getrennt analysiert.

- **Abweichung von Simulation und Versuchsdaten gering**
 - Erfolgreiche Implementation der zur Verfügung gestellten Daten in vorhandenes Modell
 - Damit **AP E1 abgeschlossen**
- **Leistungskennzahlen abhängig von Bilanzierungsgrenzen**
 - Beide Varianten werden in die techno-ökonomische Analyse aufgenommen



$\eta_{PtF}(MeOH) = 57.6\%$

Parameter	Einheit	MtG CAC	
		MtG	MtG+HEAVY
Methanolbedarf	kg/L _{DE}	2,67	2,20
Zusätzlicher Strombedarf	MJ/L _{DE}	0,05	0,04
Elektrolyse			
Zusätzliche Elektrizität	MJ/L _{DE}	0	0
HD-Dampf	MJ/L _{DE}	-3,41	-3,44
MD-Dampf	MJ/L _{DE}	2,74	2,76
ND-Dampf	MJ/L _{DE}	0	0
η_{MtF}	%	67,4	81,7
η_{PtF}	%	38,9	47,1

$$\eta_{MtF} = \frac{\dot{m}_{Fuel} \cdot LHV_{Fuel}}{\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH} + P_{Plant}}$$

$$\eta_{PtF} = \frac{\dot{m}_{Fuel} \cdot LHV_{Fuel}}{\frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}}{\eta_{PtF}(MeOH)} + P_{Plant}}$$

Abbildung 5-21: Auswertung der MtG-Prozesssimulation: Bilanzen und Effizienzen inklusive zweiter Kolonne

5.4 Fazit Prozesssimulation

Abschließend zu Kapitel 4 zeigt Abbildung 5-22 den Energiebedarf und den Wirkungsgrad aller im C³-Mobility modellierten Syntheserouten. Auf der linken Achse ist der Energiebedarf in kategorisierten, gestapelten Säulen in der Einheit MJ/L_{DE} (1 L_{DE} = 35,9 MJ) aufgetragen. Auf der rechten Achse befinden sich der Methanol- und Power-to-Fuel Wirkungsgrad in Kästen, bzw. Kreisen. Die gezeigten Ergebnisse der Syntheserouten basieren alle auf dem in Arbeitspaket A erläuterten und definierten Basisfall des Wirkungsgrades der Methanolsynthese von 58 %. Dieser Basisfall ist zur Veranschaulichung noch einmal in Abbildung 5-22 in der ersten Spalte dargestellt. Der Energiebedarf der Methanolsynthese setzt sich folglich maßgeblich aus dem Energiebedarf der Elektrolyse zusammen. Bei den weiteren Syntheserouten ist der Hauptenergiebedarf auf den Verbrauch des Methanols zurückzuführen, welcher jeweils mit roten Balken aufgetragen ist. Folglich zeigen die Syntheserouten mit einem hohen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad, wie die DME- und MTG-Synthese, den geringsten Energiebedarf durch

die Methanolproduktion. Aufgrund des hohen Dampfbedarfes der OME₃₋₅-Synthesen schneiden diese in allen aufgeführten Kategorien am schlechtesten ab. Die Produktion von höheren Alkoholen über die MtO-Routen weist den höchsten Energiebedarf durch die Methanolproduktion auf. Durch Einbeziehung der produzierten Nebenprodukte in die Berechnung der Kraftstoffpfadeffizienz, könnte letztere, wie in Kapitel 5.2.2 erläutert, noch gesteigert werden. Der Energiebedarf zur Produktion des zusätzlich für die Synthese der höheren Alkohole benötigte Wasserstoff weist Werte zwischen 2,6 (EtOH-Butanol) bis 5,6 MJ/l_{DE} (MtO-Oktanol) auf und ist damit ebenfalls als signifikant einzustufen. Dabei wurde jeweils eine Elektrolysewirkungsgrad von 70 % (η_u) berücksichtigt. Wie in Kapitel 5.3 ausgeführt, zeigt die MtG-Synthese insbesondere bei der Mitbilanzierung der Schwerbenzinfraction nach DME den zweithöchsten Umwandlungswirkungsgrad. Wird nur die Stabilbenzinfraction als Produkt definiert, liegt der Umwandlungswirkungsgrad auf dem Niveau der Butanolsynthese über die Ethanolroute.

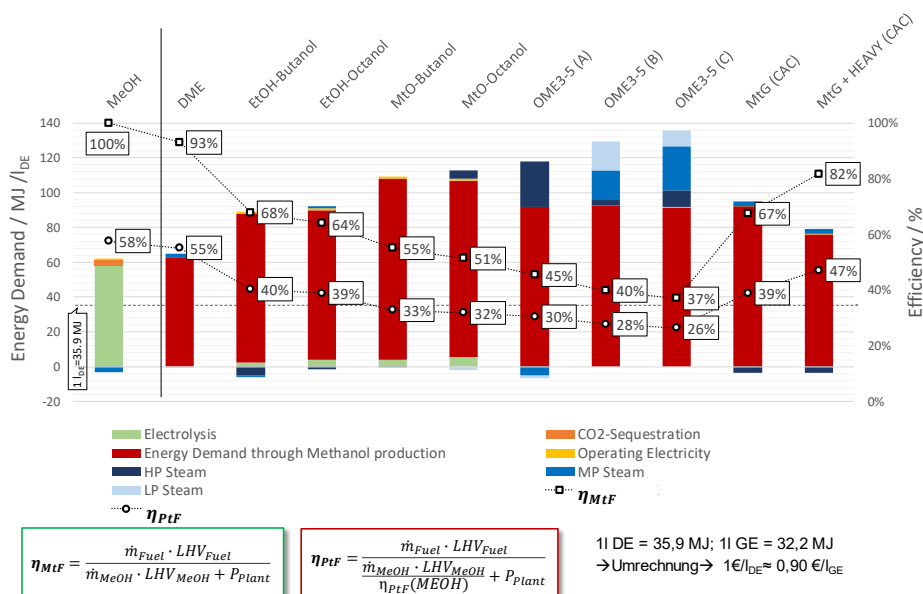


Abbildung 5-22: Energetische Gesamtbewertung der Prozesssimulation in AP E1

6 Ergebnisse Arbeitspaket B: Reaktionstechnische Analyse der Synthese höherer Alkohole

Da im Projektvorhaben ebenfalls die Synthese der höheren Alkohole 2-Butanol und 1-Oktanol vorgesehen war, sind in diesem Kapitel die experimentellen Erkenntnisse der katalytischen Synthese dargestellt. Nach einer eingehenden Betrachtung der Literatur wird ein vielversprechender Syntheseweg für i-Butanol für die experimentelle Untersuchung ausgewählt. Die Literaturstudie zeigte, dass die Synthese von i-Butanol aus Ethanol und Methanol zielführender ist als die Synthese von 2-Butanol. In Abschnitt 6.1.1 werden mittels zeitaufgelöster Analyse der Reaktionsprodukte (engl. Temporal Analysis of Products, TAP) die kinetischen Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche untersucht und auf Basis der Ergebnisse Mechanismusvorschläge unterbreitet. Da die Temperatur und das Konzentrationsverhältnis von Ethanol zu Methanol einen großen Einfluss auf die Reaktionsprodukte hat werden diese Einflüsse in den Abschnitten 6.1.2 und 6.1.3 untersucht. Als Abschluss der experimentellen Untersuchungen werden in den Abschnitten 6.1.4 und 6.1.5 die experimentellen Ergebnisse der monometallischen Katalysatoren und der bimetallischen Katalysatoren für die Synthese von i-Butanol vorgestellt.

Für die Synthese von 1-Oktanol wurde ein leicht abweichender Ansatz gewählt, um die Produktselektivität weiter in Richtung der linearen Reaktionsprodukte zu verlagern. Hierfür werden zuerst die SiO₂-basierten Katalysatoren und deren experimentellen Ergebnisse dargestellt (siehe Abschnitt 6.2.1), bevor die Ergebnisse zu den Amin-funktionalisierten Katalysatoren ausgeführt werden (siehe Abschnitt 6.2.2).

Teile dieses Kapitels wurden bereits in der Zeitschrift *Catalysts* [281, 282] während des Verbundvorhabens veröffentlicht und wurden im Rahmen der durch dieses Projekt geförderten Dissertation von Johannes Häusler [283] an der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen erarbeitet.

6.1 Synthese von i-Butanol aus Ethanol

Zu Beginn der Arbeit wurde eine ausführliche Literaturrecherche zum Thema der Synthesewege für 2-Butanol durchgeführt. Da Methanol als Basischemikalie mit nur einem Kohlenstoffatom (C1-Baustein) das Edukt darstellt müssen vier Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen geknüpft werden. Für C-C Knüpfungen stehen industriell eine große Bandbreite an Synthesewegen bereit, von denen ausgewählte bereits in vorangegangenen Arbeiten technoökonomisch analysiert wurden [284, 285]. Allerdings erfordert die untersuchte Syntheseroute zu 2-Butanol eine Abfolge von Syntheseprozessen, die zum damaligen Zeitpunkt nur mit dem TRL=4 bewertet werden konnten. Um die technische Umsetzung zu erleichtern und den Anwendungshorizont zu verkürzen, wurden industrielle Prozesse berücksichtigt, die ein breites Produktspektrum mit wenigen Prozessschritten ermöglichen.

Methanol als Reinstoff kann nur unter den Bedingungen des MTO (Methanol to Olefins) Prozesses mittels stark sauren Katalysatoren zu höhermolekularen Komponenten umgesetzt werden, da dem Molekül die intrinsische Nukleophilie für C-C Kupplungen in einer Aldolkondensation fehlt. Methanol kann jedoch mit guten Ausbeuten im industriellen Maßstab durch Homologisierung zu Ethanol umgesetzt werden. Hierfür stehen etablierte Prozesse zur Verfügung in denen Methanol mit Kohlenstoffmonooxid an Carbonylmetall-Katalysatoren umgesetzt wird. Im Vergleich zum MTO-Prozess wird eine höhere Kohlenstoffeffizienz erreicht [286].

Ausgehend von Ethanol hat sich die *Guerbet*-Reaktion als Weiterentwicklung der klassischen Aldolkondensation als vorteilhaft herausgestellt, da hierfür die Homologen ab Ethanol direkt eingesetzt werden können. In einer Eintopfsynthese werden höhere Alkohole gebildet. Die Reaktion verläuft über den „borrowing Hydrogen“ Mechanismus. Bei der Dehydrierung des Alkohols freiwerdender Wasserstoff bleibt auf dem Katalysator adsorbiert, während die gebildeten Aldehyd eine basenkatalysierte Aldolkondensation durchlaufen. Das daraus folgende ungesättigte aldehydische Produkt wird nachfolgend am mit Wasserstoff beladenen Katalysator rehydriert und so ein höherer Alkohol erhalten [287].

In der Literatur ist eine Reihe an unterschiedlichen homogenen und heterogenen Katalysatorsystemen beschrieben. Sehr gute Ausbeuten von 34% (99% Selektivität für n-Butanol, 24h Reaktionszeit, 150°C) sind mit sterisch anspruchsvollen, stark basischen Nickel- bzw. Kupferhydroxid-Komplexen erreicht worden [288]. Der Vorteil besteht bei diesem Katalysator darin, dass eine sehr hohe Produktselektivität zu n-Butanol erreicht wird. Der hohe sterische Anspruch der i-Propyliganden erschwert die Koordination von größeren Molekülen an das basische Kupferzentrum und verhindert so die Bildung von verzweigten Produkten und C₆-Alkoholen. Dieser Katalysator ist allerdings teuer in der Herstellung. Versuche zur Zurückgewinnung des Katalysators wurden nicht angestellt. Dieses Problem ist für viele der homogenen Katalysatoren gemein.

Im Versuch, die Problematik der Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren zu lösen, wurden etliche heterogene Katalysatoren entwickelt. Heterogene Katalysatoren besitzen jedoch üblicherweise deutlich niedrigere Selektivitäten und erfordern hohe Temperaturen, um gute Raumzeitausbeuten zu erreichen. Gute Ausbeuten von 21,6% (55% Selektivität für n-Butanol, 39,1% Umsatz Ethanol, 48h Reaktionszeit, 250°C) sind beispielsweise mit auf Aktivkohle geträgerten, Ceroxid-stabilisierten Kupferpartikeln erhalten worden [289]. Allgemein sind die Katalysatorsysteme aus einem oder mehreren basischen Oxiden (MgO, Mg-Al-Oxide, Hydroxyapatit, Hydrotalcit etc.) und einem Übergangsmetall zusammengesetzt [290]. C₃-C₃₂ Alkohole werden in der Patentliteratur nahezu quantitativ zu den verzweigten Produkten umgesetzt [291-294]. In großtechnischem Maßstab werden C₁₀- bis C₃₂-Alkohole beispielsweise durch die Sasol GmbH mit einem Produktionsvolumen von 30.000 t/a in Westlake, Louisiana (USA) hergestellt [295].

Die Umsetzung von höheren Alkoholen ist aus unterschiedlichen Aspekten mit höheren Umsätzen durchführbar als die von Ethanol und Methanol. Die Nucleophilie des entstehenden Aldehyds nach der Dehydrierung ist dafür maßgeblich. Für die erfolgreiche Aldolkondensation ist es notwendig, dass einer der beiden Aldehyde eine ausreichend hohe Nucleophilie aufweist, um die Reaktion einzugehen. Dafür muss der Aldehyd deprotoniert werden und die Elektronendichte am α -Kohlenstoff lokalisiert sein. Dies wird beispielsweise dadurch gewährleistet, dass eine Base z.B. NaOH (basenkatalysierter Fall) eingesetzt wird, die den Aldehyd an der α -Position deprotoniert. Abstrahieren eines aciden Protons führt zur Bildung eines Carbanions. In polar protischen Lösungsmitteln wirkt das Carbanion als Base und steht entsprechend der eigenen Stärke der Basizität im Gleichgewicht mit der konjugierten Deprotonierungsbase (z.B. NaOH). Die Nucleophilie des Carbanions (Elektronendichte am Kohlenstoff) wird durch unmittelbare Substituenten diktiert. Jeder deprotonierte Aldehyd lokalisiert einen Großteil der Elektronendichte am elektrophilen Sauerstoff unter Bildung eines Alkoholats. In polar protischen Lösungsmitteln ist dieses stark solvatisiert. Die Solvation stabilisiert die Ladung zusätzlich. Gleichzeitig steht das Alkoholat im Gleichgewicht mit dem Carbanion. Bei einem primären Carbanion, ist die Ladung stärker am Sauerstoffatom lokalisiert, während ein sekundäres Carbanion durch den +i-Effekt eine höhere Elektronendichte am deprotonierten Kohlenstoff lokalisiert und dadurch stärker nucleophil reagiert. Gleichzeitig ist das Carbanion in polar protischen Lösungsmitteln nicht gut solvatisiert [296], was insgesamt führt dazu, dass C3+ Alkohole in der Guerbet Reaktion mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten reagieren. Kontinuierliches Entfernen von Reaktionswasser verschiebt das Reaktionsgleichgewicht weiter auf die Produktseite [291, 293, 297].

Häufig wird Ethanol in n-Butanol und andere höhere Alkohole umgesetzt. Dabei entstehen gasförmige Nebenprodukte wie CO, CO₂, Wasserstoff und Methan, die auf Zersetzungsreaktionen zurückzuführen sind [282]. Abgesehen von den höheren Alkoholen (C₄-C₈), die aus vorgenannten Gründen bevorzugt entstehen, werden besonders bei Gasphasenreaktionen Acetale, Ester und Ether als Nebenprodukte gebildet [298-301]. Das als Kraftstoff besonders zu bevorzugende 2-Butanol wird nur bei wenigen Katalysatoren als Nebenprodukt der 1-Butanolsynthese nachgewiesen. Jedoch wurde bisher nicht erläutert wie es zur Bildung von 2-Butanol kommt und welchen Einfluss der Katalysator darauf hat [302]. Ein Mechanismus für die direkte Bildung von 2-Butanol aus Ethanol konnte bisher in der Literatur noch nicht identifiziert werden. 2-Methyl-1-propanol (syn.: i-Butanol) ist dem 2-Butanol verbrennungstechnisch ähnlich und wurde im Projekt ebenfalls in Kraftstoffmischungen untersucht [303]. Die Synthese kann in Anlehnung an die Ergebnisse von Siddiki et al. direkt aus Mischungen von Ethanol und Methanol an Edelmetallkatalysatoren unter Verwendung von NaOH als Base erfolgen [304]. Obwohl i-Butanol auch als Grundstoff in der chemischen Industrie eine wichtige Basischemikalie darstellt, sind nur wenige Forschungsergebnisse zur Guerbet-Reaktion von Ethanol und Methanol (nachfolgend: C-Methylierung) publiziert worden [165, 305, 306]. Auch die Patentliteratur bezieht sich in der größeren Mehrheit auf die Synthese von Guerbet Alkoholen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen und schließt Ethanol und Methanol als Grundstoffe meist aus [307-309].

Die Synthese von i-Butanol stellt jedoch eine vielversprechende, technisch gut umsetzbare Methode dar, die neben einer hohen Selektivität auch einen potentiellen Kandidaten für die Verwendung als CO₂-neutralen Kraftstoff bietet. In der Guerbet Reaktion kann Methanol wie bereits angeführt nicht allein eingesetzt werden, jedoch eignet sich Methanol als Methylierungsreagenz in der sogenannten C-Methylierung. Im 2. Konsortialmeeting wurde der Vorschlag angenommen die Methylierung von Ethanol zu iso-Butanol als aussichtsreiche Alternativroute der Kraftstoffproduktion zu untersuchen.

Die Reaktion wird in einem Parr Autoklaven mit einem Volumen von 100mL unter Stickstoffatmosphäre und autogenem Druck durchgeführt. 70mL der methanolischen Reaktionslösung (Ethanol, 0,45 mol/L NaOH, 0,015 mol/L n-Decan als interner Standard) werden in dem Autoklaven bei 120°-200°C mit 250mg Katalysatormaterial versetzt. In festen Zeitintervallen wird diese mittels GC-MS mit einer Vollverdampfungs-Headspace-Technik analysiert. Methanol dient als Lösungsmittel und Methylierungsedukt zugleich. Die Gesamtreaktion ist im folgenden Schema dargestellt.

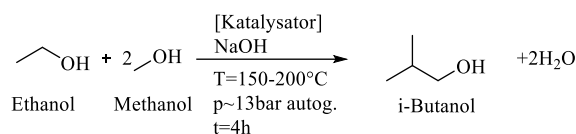


Abbildung 6-1: Reaktionsgleichung für die i-Butanolsynthese im Autoklavenreaktor mit den angegebenen Katalysatoren.

Bei der Reaktion wird jedes Ethanolmolekül mit zwei Molekülen Methanol umgesetzt. Dabei wird 1 Molekül i-Butanol und zwei Moleküle Wasser gebildet.

6.1.1 Kinetische Experimente mit der Temporal Analysis of Products- Methode zur Dehydrierung von Ethanol

Der erste Schritt dieser Reaktionssequenz, die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd, steht im Mittelpunkt der hier gezeigten Versuche mittels der Methode der Temporal Analysis of Products (TAP), da dieser Schritt als außerordentlich wichtig für das Ablaufen des Reaktionsschemas zum Endprodukt Isobutanol angesehen werden kann.

Dazu wurde ein kommerzielles TAP-KPC-Reaktorsystem (Mithra Technologies, Inc.) verwendet, das in zwei verschiedenen Modi betrieben werden kann. Im üblicherweise als "Transient Mode" bezeichneten Modus werden kleine Gaspulse mit Pulsbreiten zwischen 90 µs und 130 µs unter Ultrahochvakuumbedingungen in den TAP-Mikroreaktor injiziert, während der sogenannte "Flow Mode" bei atmosphärischem Druck mit einem konstanten Fluss an spezifischen Gasen z.B. für eine Vorbehandlung arbeitet. Für jedes Experiment wurden 20 mg des Katalysators 5 Ma.-% Pt/C mit Partikelgrößen zwischen 200 µm und 400 µm in den TAP-Mikroreaktor gefüllt.

Das Konzept des "Thin-Zone-Reaktors" wurde unter Verwendung eines Katalysatorbettes mit einer Länge von ungefähr 1 mm realisiert, während die Gesamtlänge des TAP-Mikroreaktors ungefähr 34 mm betrug.

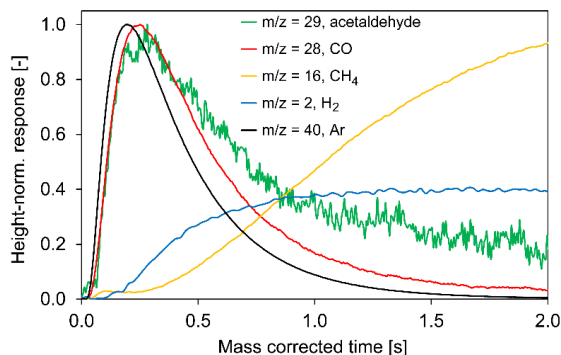
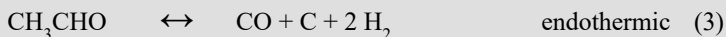
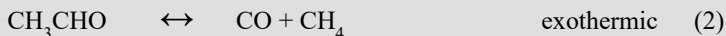


Abbildung 6-2: Normalisierte Pulshöhen für 34.6 vol% Ethanol in Ar bei m/z-Verhältnissen von 2 für H₂, 16 für CH₄, 28 für CO, 29 für Acetaldehyd und 40 für Ar auf dem mit H₂ vorreduzierten Pt/C Katalysator (20 mg), T = 200 °C

Abbildung 6-2 zeigt die auf die Peakhöhe normalisierten transienten Antworten auf Ethanolpulse (34,6 Vol. -%) in Ar bei m/z-Werten von 2 für H₂, 16 für CH₄, 28 für CO, 29 für Acetaldehyd und 40 für Ar bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C, am mit H₂ reduzierten Pt/C-Katalysator. Zusätzlich zu den oben erwähnten m/z-Werten wurde während dieses Experiments auch der für Ethanol bei 31 aufgezeichnet. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird Ethanol jedoch vollständig vom Katalysator verbraucht, der entsprechende Antwortpuls bei einem m/z-Wert von 31 zeigt keinen messbaren Peak. Es kann geschlussfolgert werden, dass der reduzierte Pt/C-Katalysator für die Adsorption von Ethanol und dessen weitere Reaktion sehr aktiv ist.



In dieser Hinsicht zeigt Abbildung 6-2 eine interessante Anzahl an Reaktionsprodukten und zusätzlich, in welcher Reihenfolge (Verweilzeitverteilung) und auf welche Weise (Desorptionsverhalten) sie den Mikroreaktor verlassen. Die Abbildung zeigt, dass Acetaldehyd und H₂ gebildet werden und dann von der Katalysatoroberfläche desorbieren. Dies verdeutlicht, dass die Ethanoldehydrierung gemäß Reaktionsgleichung (1) unter den Reaktionsbedingungen aus diesen TAP-Experimenten stattfindet. Neben Acetaldehyd und H₂

desorbieren auch CO und CH₄ von der Katalysatoroberfläche. Die Bildung von CO und CH₄ kann durch die Zersetzung von Acetaldehyd gemäß Gleichung (2) erklärt werden. Um zu analysieren, ob auch die Reaktionsgleichung (3), die zusätzlich die C-Bildung auf der Katalysatoroberfläche berücksichtigt, im Verlauf der Ethanoldehydrierung relevant ist, wurden 10.000 Ethanolpulse (34,6 Vol.-% in Ar) bei 200 °C über den mit H₂ reduzierten Pt/C-Katalysator gepulst. Vor und nach dieser sehr langen Reihe von Ethanolpulsen wurden Gemische aus 50% O₂ in Ar bei einer Temperatur von 200 °C in den TAP-Mikroreaktor injiziert, während die jeweiligen Antwortpulse von CO₂ und CO aufgezeichnet wurden. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 6-3 (a) und (b) gezeigt. Während die CO₂- und CO-Desorption vor den 10.000 Ethanolpulsen als Folge der Reaktion zwischen dem Kohlenstoffträger und den injizierten O₂-Molekülen recht geringe Intensitäten aufweist, steigen sie nach den 10.000 Ethanolpulsen signifikant an, was deutlich darauf hinweist, dass sich C-Ablagerungen bilden, wenn Ethanol über die Katalysatoroberfläche gepulst wird. Diese Ablagerungen können durch das Injizieren einer großen Anzahl von O₂-Pulsen vollständig entfernt werden. Daher muss die Reaktionsgleichung (3) berücksichtigt werden, wenn ein Reaktionsschema für die Ethanoldehydrierung vorgeschlagen wird.

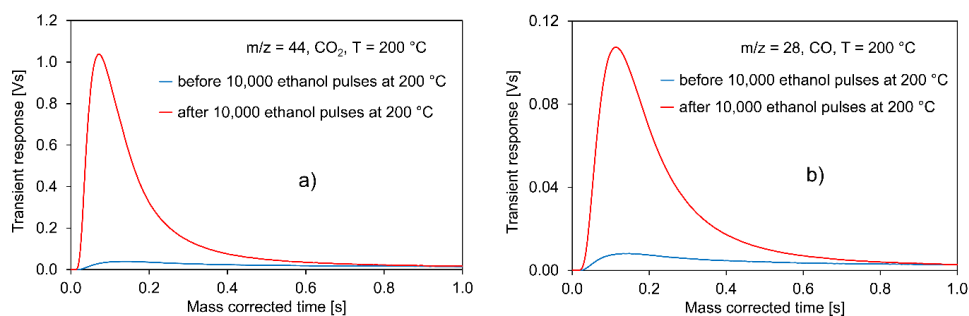


Abbildung 6-3: Transiente Reaktionen von (a) CO₂ und (b) CO auf Pulse von 50 % O₂ in Ar bei 200 °C vor und nach 10.000 Pulsen von Ethanol (34,6 Vol.-% in Ar) über den H₂ vorreduzierten Pt/C-Katalysator (20 mg) bei 200 °C

Bei näherer Betrachtung der transienten Antworten von CO und Acetaldehyd in Abbildung 6-2 wird deutlich, dass sie in ihren ansteigenden Teilen bei niedrigeren Verweilzeiten bis zu etwa 0,3 s bis 0,4 s zeitlich zusammenfallen. Dies bedeutet, dass beide Moleküle in dieser Zeitspanne gleichzeitig von der Katalysatoroberfläche desorbieren. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die CO-Bildung aus Acetaldehyd, die viele Einzelschritte auf der Oberfläche des Katalysators wie C-C- und C-H-Bindungsbrüche erfordert, ein sehr schneller Prozess ist. Sie ist auch schnell in Bezug auf die Desorption von Acetaldehyd selbst und vor allem im Vergleich zu anderen deutlich langsameren Schritten auf der Katalysatoroberfläche, die die ausgeprägten Tailings der Antwortpulse von CH₄ und H₂ in Abbildung 6-2 bewirken.

Die sehr breiten Tailings der stark verzögerten transienten Antwortpulse von CH₄ und H₂ in Abbildung 6-3 werfen die Frage auf, ob sie durch reversible Adsorptions- bzw. Spillover-

Prozesse auf der Pt/C-Katalysatoroberfläche verursacht werden oder auf langsame Oberflächenschritte der Zersetzung von Acetaldehyd gemäß der Reaktionsgleichungen (2) und (3) zurückzuführen sind. Um diese Frage zu klären, wurden Pulse mit 38,6 Vol.-% Acetaldehyd in Ar und mit Einzelmischungen aus 50 Vol.-% CH₄ bzw. H₂ in Ar über den mit H₂ reduzierten Pt/C-Katalysator bei Temperaturen zwischen 100 ° C und 250 ° gegeben. Das gleiche Experiment mit den Einzelmischungen wurde außerdem mit einem unbeladenen Kohlenstoffträger durchgeführt. Als Ergebnis zeigt Abbildung 6-4 (a) die auf die Peakhöhe normalisierten Antwortpulse bei einem m/z-Wert von 16 für CH₄ für drei verschiedene Fälle: (i) Pulsen von Acetaldehyd (38,6 Vol.-%) in Ar über Pt/C, (ii) Pulsen eines Gemisches aus 50 Vol.-% CH₄ in Ar über den Pt/C-Katalysator und (iii) Pulsen des gleichen Gemisches über den unbeladenen Kohlenstoffträger. Zum Vergleich ist der gemittelte Antwortpuls für Ar dargestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt wieder 200 ° C. Aus Abbildung 6-4 (a) ist ersichtlich, dass das Pulsen der CH₄-Einzelmischung über den Pt/C-Katalysator und über den Kohlenstoffträger zu relativ engen und nahezu kongruenten transienten Antwortpulsen führt, wobei die Verweilzeit nur geringfügig länger ist als die von Ar, die den reinen Diffusionsfall wiedergibt. Dieses Ergebnis beweist, dass eine reversible CH₄-Adsorption auf dem Pt oder CH₄-Spillover-Prozesse vom Pt zum Kohlenstoffträger als Erklärung für die beobachteten breiten Antwortpulse von CH₄ wie in Fall (i) beobachtet ausgeschlossen werden können.

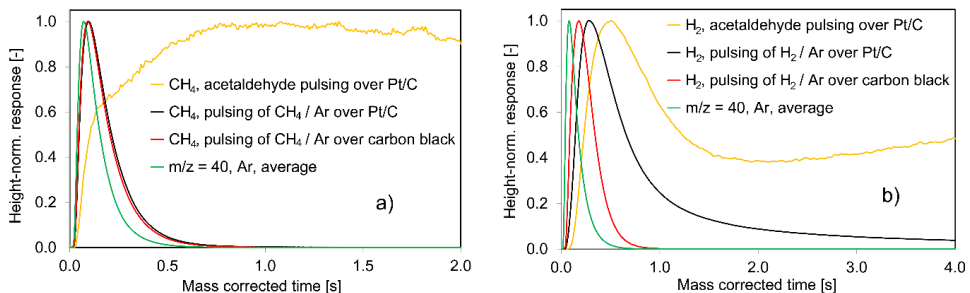
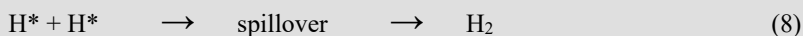
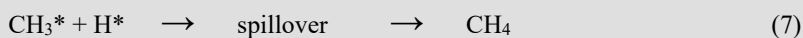


Abbildung 6-4: Höhennormierte transiente Reaktionen von CH₄ bzw. H₂ bei 200 °C auf: (a) Pulse von 38,6 Vol% Acetaldehyd in Ar und 50 Vol% CH₄ in Ar über H₂ vorreduziertem Pt/C und über Ruß (b) Pulsen von 38,6 Vol.-% Acetaldehyd in Ar und 50 Vol.-% H₂ in Ar über H₂ vorreduziertem Pt/C und über Ruß

Für H₂ zeigt sich in Abbildung 6-4 (b) ein etwas anderes Bild für dieselben drei oben angegebenen Fälle. Die transiente H₂-Antwort auf das Pulsen von Acetaldehyd über Pt/C ist bei weitem die breiteste in dieser Abbildung. Jedoch ist in diesem Fall - anders als beim CH₄ - die transiente Antwort auf das Pulsen des Gemisches aus H₂/Ar über den Pt C-Katalysator viel breiter als der Ar-Antwortpuls. Darüber hinaus ist sie erheblich breiter als das Signal für die H₂-Desorption von dem unbehandelten Kohlenstoffträger. Im Fall von H₂ und im Gegensatz zum CH₄ spielen deshalb die reversible Adsorption von H₂ an Pt- bzw. dessen Spillover-Prozesse vom Pt zum C-Träger eine bedeutende Rolle. Abbildung 6-4 (b) macht jedoch auch deutlich, dass die reversible Adsorption und die Spillover-Prozesse allein nicht ausreichen, um

den sehr breiten und verzögerten Antwortpuls für H₂ in Folge des Pulsens von Acetaldehyd zu erklären.

Aus den in diesen Abbildungen präsentierten Daten können die folgenden Schritte für die Zersetzung von Acetaldehyd als Produkt der vorgelagerten Ethanoldehydrierung vorgeschlagen werden, wobei das Ethoxy-Zwischenprodukt in Reaktionsschritt (4) in mehreren Literaturquellen vorgeschlagen wird^{3,34,35}. Schritt (4) muss für den Pt/C-Katalysator als irreversibel angesehen werden, da im Austritt des TAP-Mikroreaktors im gesamten Temperaturbereich zwischen 100 °C und 250 °C keine Ethanolmoleküle beobachtet wurden. In Reaktionsschritt (5) zersetzt sich das Ethoxy-Zwischenprodukt weiter in Acetaldehyd, das von der Katalysatoroberfläche desorbiert, sowie adsorbierte H-Spezies (H^{*}). Während des Reaktionsschritts (6) zersetzt sich Acetaldehyd sehr schnell in CO, kohlenstoffhaltige Ablagerungen C^{*}, adsorbierte Methylspezies (CH₃^{*}) und zusätzliche H^{*}-Spezies.



In diesem Schema haben die CH₃^{*}- und H^{*}-Adsorbate außerordentlich lange Verweilzeiten auf der Katalysatoroberfläche, bevor sie zu CH₄ oder H₂ rekombinieren. Die Rekombinationsschritte (7) und (8) sind unter diesen Reaktionsbedingungen praktisch irreversibel. Dieses Schema steht im Einklang mit:

- dem vollständigen Verbrauch von Ethanol durch die Katalysatoroberfläche
- den sehr langen Tailings der CH₄- und H₂-Antwortpulse,
- der relativ schnellen und simultanen Bildung von CO und Acetaldehyd,
- der stark erhöhten Bildung von CO₂ und CO aufgrund von Kohlenstoffabbau auf der Katalysatoroberfläche nach den 10.000 Ethanolpulsen,
- den Antwortpulsen von CH₄ bzw. H₂ aus den Experimenten mit den Einzelmischungen

Andere Reaktionsprodukte wie Essigsäure (m/z = 60), Butanolisomere (m/z = 56), Diethylether (m/z = 59), Ethylacetat (m/z = 70) oder CO₂ (m/z = 44) werden unter den TAP-Reaktionsbedingungen im Austritt des Mikroreaktors nicht erfasst. Aus Abbildung 6-2 wurde geschlossen, dass die Acetaldehyd-Zersetzung, die CO in der Gasphase sowie C^{*}-, CH₃^{*}- und H^{*}-Adsorbate gemäß Gleichung (6) ergibt, sehr schnell ist, so dass eine

Kondensationsreaktion von zwei Acetaldehydmolekülen unter diesen Reaktionsbedingungen wahrscheinlich nicht ablaufen kann. Aus der Literatur ist bekannt [310], dass stark saure Katalysatoren wie H-ZSM-5 zur Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen und Diethylether benötigt werden. Die oben beschriebenen Trends und Phänomene bei 200 °C für die Antwortpulse der verschiedenen Komponenten des Reaktionsnetzwerks aus Ethanoldehydrierung und Acetaldehydzersetzung sind qualitativ sehr vergleichbar mit denen bei den anderen untersuchten Reaktionstemperaturen von 100 °C, 150 °C und 250 °C.

Aus der Perspektive der Isobutanol-Synthese kann der mittels TAP-Experimenten beobachtete H₂-Spillover-Prozess auf dem Pt/C-Katalysator als vorteilhaft angesehen werden, da er die Fähigkeit des Katalysators zur Aufnahme und Freisetzung von H₂ im Verlauf des „hydrogen-borrowing-mechanism“ aus verbessert. In parallelen Experimenten in Jülich, die auf die Isobutanolsynthese in einem Autoklavenreaktor bei erhöhten Drücken abzielen, wird die Pt/C-Probe als deutlich vielversprechender als z.B. Ir/C- bzw. Cu/C-Katalysatoren befunden, auf denen Spillover von H₂ in TAP-Experimenten nicht beobachtet werden kann. Aus den oben aufgeführten Gleichungen ist ersichtlich, dass die Bildung von Acetaldehyd und seine Kondensation mit Formaldehyd für die Synthese von Isobutanol wesentlich sind. Die TAP-Experimente dieser Arbeit lassen jedoch den Schluss zu, dass die beobachtete schnelle Zersetzung von Acetaldehyd auf der Katalysatoroberfläche die Kondensation von Acetaldehyd und Formaldehyd und damit den Reaktionsweg zum Isobutanol behindert. Trotzdem könnte bei erhöhten Drücken in einem Autoklavenreaktor ein zum Teil anderer Reaktionsmechanismus zum Tragen kommen, was dennoch zur stabilen Bildung des Reaktionszwischenprodukts Acetaldehyd und damit zu vielversprechenden Selektivitäten und Ausbeuten zum Isobutanol führt.

6.1.2 Temperaturabhängigkeiten in der Synthese von i-Butanol

Bei verschiedenen Temperaturen (120 °C (393 K) bis 200 °C (473 K)) mit konstanten Mengen an 5% Pt/C als Katalysator werden die in Abbildung 6-5 dargestellten Konzentrationsverläufe von i-Butanol über die Reaktionszeit erhalten. Bei 200 °C, ist bereits ein starker Anstieg der i-Butanolkonzentration in der Heizphase zu beobachten, während bereits nach einer Stunde kein i-Butanol mehr gebildet wird. Die Reaktionsrate für die Bildung von i-Butanol ist über den Reaktionszeitraum nicht konstant. Während der Aufheizdauer von Raumtemperatur auf 200 °C wird innerhalb von 30 Minuten eine Konzentration von ca. 13 mmol/L i-Butanol erreicht. Im darauffolgenden Zeitraum von 2 h bei 200 °C wird die Konzentration nur um 10mmol/L erhöht. Im Zeitraum von 60 min bis 180 min Reaktionszeit wird keine nennenswerte Konzentrationssteigerung beobachtet. Der Verlauf der Konzentration aufgetragen gegen die Reaktionsdauer flacht zusammengefasst stark ab. Bei niedrigeren Temperaturen wird die Abflachung der Konzentrationsverläufe des Pt/C-Katalysators immer weniger ausgeprägt. Das untere Temperaturlimit für die i-Butanolsynthese scheint bei 120 °C zu liegen. Der Rückgang der Bildungsraten für i-Butanol deutet auf verschiedene Deaktivierungsmechanismen des Katalysators hin. Auslaugung, Sinterung oder Verkokung sind typische Degradationsmechanismen. Da gezeigt werden konnte, dass unter TAP-Bedingungen eine

Verkokung des Katalysators auftritt, ist anzunehmen, dass diese Deaktivierung bei höheren Temperaturen mit einer höheren Rate auch in der flüssigen Phase stattfindet [282].

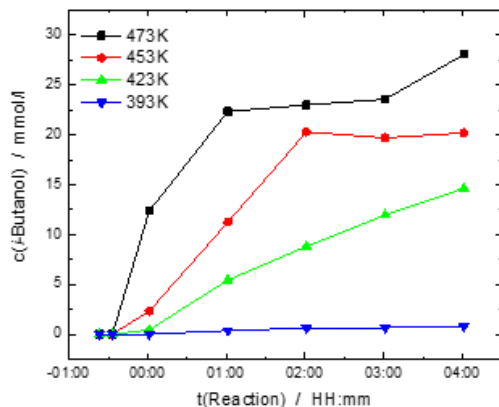


Abbildung 6-5: Zeitliche Abhängigkeit der Produktkonzentration bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen für den Pt/C Katalysator.

In Tabelle 6-1 sind die Produktverteilungen zusammenfassend dargestellt, die in Abbildung 6-6 graphisch dargestellt sind. Der Umsatz wurde aus der Zusammensetzung der flüssigen Reaktionsprodukte bestimmt, die im GC-MS gemessen wurden. Der höchste Ethanolumsatz ist bei 200 °C (473 K) mit 4,85 % zu verzeichnen. Die Selektivität verteilt sich auf die Produkte n-Propanol, i-Butanol, Acetaldehyd und Propionaldehyd. Die Selektivität für i-Butanol bei 180 °C (473 K) beträgt 96,45 %. Acetaldehyd macht 2,84 % der Produkte aus. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei 180 °C, wo der Ethanolumsatz bei 3,44 % und die Selektivität für i-Butanol bei 97,7 % liegt. n-Propanol ist hier mit knapp einem Prozent etwas stärker in der Selektivität vertreten.

Tabelle 6-1: Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: $t(\text{Reaktion}) = 4 \text{ h}$, $5 \text{ \% Pt/C}$, $m(\text{Katalysator, trocken}) = 250 \text{ mg}$, $c(\text{NaOH}) = 450 \text{ mmol/L}$, $c(\text{EtOH}) = 600 \text{ mmol/L}$. Umsatz und Selektivität werden aus dem Anteil der flüssigen Produkte erhalten.

Nr	Temperatur	X(EtOH) in %	Selektivität in %				
			n-Propanol	i-Butanol	Acetaldehyd	Propionaldehyd	1-Propanol
1	120 °C (393 K)	3.89	0.02	3.68	95.92	0.38	0.00
2	150 °C (423 K)	2.76	11.07	88.93	--	--	0.31
3	180 °C (453 K)	3.44	0.94	97.70	0.87	0.49	0.03
4	200 °C (473 K)	4.85	0.35	96.45	2.84	0.36	0.02

Bei 120 °C liegt der Ethanol-Umsatz bei 3,89 % und die i-Butanol-Selektivität bei 3,68 %. In diesem Experiment ist die Selektivität für Acetaldehyd mit 95,92 % am höchsten. Bei 120 °C ist die Dehydrierung von Ethanol bereits gut möglich, da sich schnell ein hoher Prozentsatz an Acetaldehyd bilden kann. Allerdings reicht die Temperatur nicht aus, um die anschließende gekreuzte Aldolkondensation mit Methanol und Rehydrierung ausreichend zu aktivieren. Bei 150 °C ist eine ausreichende Energieverteilung vorhanden, so dass die Aldolkondensation und die Rehydrierung zu 1-Propanol und i-Butanol stattfinden kann.

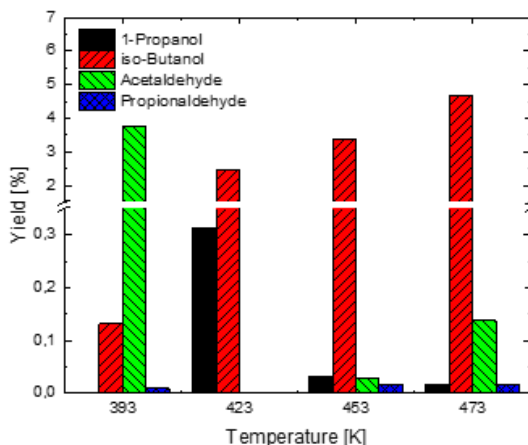


Abbildung 6-6: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur.

6.1.3 Konzentrationsabhängigkeiten der i-Butanolsynthese

Da die Reaktionsgeschwindigkeit in der Synthese von i-Butanol erwartungsgemäß konzentrationsabhängig ist, muss ein optimales Konzentrationsverhältnis von Ethanol zu

Methanol gefunden werden. Bei zu großen Konzentrationen von Ethanol in der Lösung überwiegt sonst die Homokupplung von Ethanol zu höheren Kondensationsprodukten. In zwei extremen Experimenten kann dieser Effekt deutlich gezeigt werden. Bei einer Konzentration von 0,5 mol/L Ethanol in Methanol, läuft mit hoher Selektivität die Bildung von i-Butanol ab. Als Reaktionsprodukte werden klassischerweise Acetaldehyd, Methylformiat und i-Butanol gefunden.

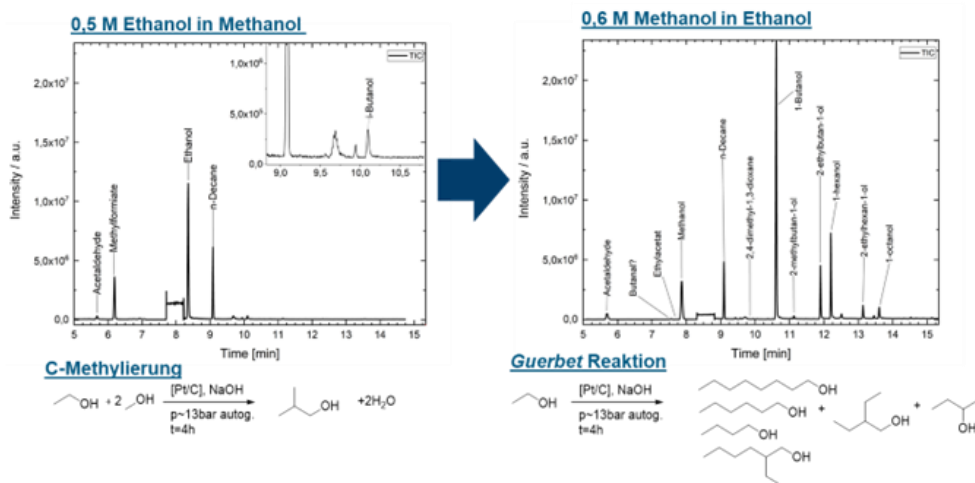


Abbildung 6-7: Die Ethanolkonzentration bestimmt den vorzugsweise ablaufenden Mechanismus und beeinflusst so die Produktzusammensetzung. T=150 °C, t(Reaktion) = 4 h, 5 % Pt/C , m(Katalysator, trocken) = 250 mg, c(NaOH) = 450 mmol/L, c(n-Decan)=15 mmol/L.

In Abbildung 6-7 wird deutlich, dass bei höheren Konzentrationen von Ethanol eine Reihe höherer Alkohole mit geringer Selektivität gebildet wird. Mit Abstand die höchste Selektivität besitzt 1-Butanol, das mit Ethanol zu 2-Ethylbutanol und 1-Hexanol weiter umgesetzt werden kann oder mit sich selbst zu 2-Ethylhexan-1-ol kondensiert. 1-Hexanol wiederum bildet das Ausgangsprodukt für 1-Oktanol und 2-Ethylhexanol. Das Produkt 2-Butanol wird zwar an verschiedenen Stellen in der Literatur in sehr geringen Mengen nachgewiesen, konnte in eigenen Experimenten jedoch nicht nachgewiesen werden. Abbildung 6-8 stellt die erhaltene Produktverteilung, bei ansteigenden Ethanolkonzentrationen nach 4 h Reaktionsdauer dar.

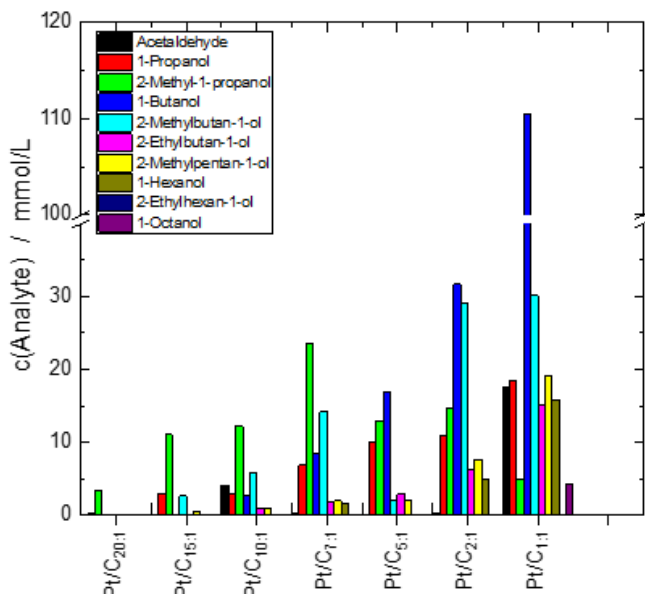


Abbildung 6-8: Darstellung der Produktverteilung bei ansteigender Ethanolkonzentration am Ende der Reaktionszeit bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen. Die Indizes zeigen die molaren Verhältnisse zwischen Methanol und Ethanol in der Ausgangslösung an. Reaktionsbedingungen: $t(\text{Reaktion}) = 4 \text{ h}$, $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $m(5 \text{ } \%$ Pt/C) = 0.25 g, $c(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ mmol/L}$.

Aufgrund des steigenden Ethanolanteils werden Homokupplungen zu 1-Butanol wahrscheinlicher und die Methylierungsreaktion zu i-Butanol wird stärker zurückgedrängt. Folglich entsteht ein Gemisch aus C₄-C₈ Alkoholen, wie bereits aus der klassischen Guerbet-Reaktion bekannt ist [311]. Abbildung 6-9 zeigt die Selektivitäten in Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration für die einzelnen Produkte am Ende der Reaktionszeit nach vier Stunden.

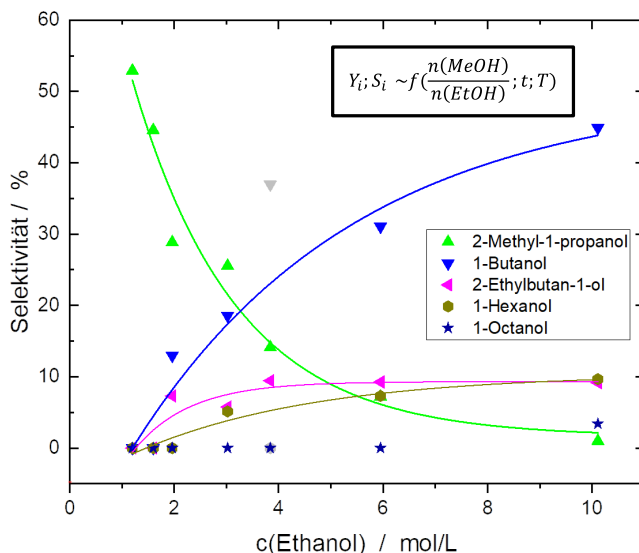


Abbildung 6-9: Darstellung der Selektivität am Ende der Reaktionszeit als Funktion von der anfänglichen Ethanolkonzentration in der Reaktionslösung für ausgewählte Produkte. Reaktionsbedingungen: $t(\text{Reaktion}) = 4 \text{ h}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $m(5 \text{ \% Pt/C}) = 0.25 \text{ g}$, $c(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ mmol/L}$.

Wie bereits beschrieben, ist die Selektivität stark von der Ethanolkonzentration abhängig. Die Gesamtausbeute wird mit zunehmender Ethanolkonzentration nicht wesentlich erhöht. In dem Maß wie die Ausbeute an i-Butanol abnimmt, nimmt die Ausbeute an C_{4+} -Produkten (inklusive 1-Butanol) zu. Die Ausbeute an i-Butanol reagiert auf die anfängliche Ethanolkonzentration sensitiv und nimmt rasch ab, wie auch an der Selektivität deutlich wird. Für die Synthese von i-Butanol bietet eine Konzentration von 1,6 mol/L Ethanol in Methanol einen Kompromiss aus Selektivität und Kinetik. Für die Synthese von höheren Produkten, wie zum Beispiel 1-Oktanol sollte mit möglichst hohen Konzentrationen Ethanol gearbeitet werden. Die Ausgleichsfunktionen für die Produkte sind exponentieller Natur. Die ermittelten Faktoren zum Ende der Reaktionsdauer sind in Tabelle 6-2 dargestellt.

$$S = y_0 + A * e^{R_0 * [\text{EtOH}]}$$

Tabelle 6-2: Ermittelte Parameter für den Verlauf der Selektivität in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Ethanol mit einem exponentiellen Fit.

	Parameter	Wert	Standardfehler	t-Wert	Wahrsch.> t	Abhängigkeit
2-Methyl-1-propanol	y0	1.59	4.1523	0.3835	0.7209	0.8522
	A	91.56	14.4513	6.3357	0.0032	0.8790
	R0	-0.50	0.1287	-3.9202	0.0173	0.9441
1-Butanol	y0	50.01	10.1934	4.9059	0.0162	0.9724
	A	-66.28	7.1760	-9.2367	0.0027	0.8090
	R0	-0.23	0.1122	-2.0913	0.1276	0.9647
1-Hexanol	y0	10.43	2.1895	4.7618	0.0176	0.9451
	A	-16.04	2.3859	-6.7218	0.0067	0.8016
	R0	-0.29	0.1536	-1.9187	0.1508	0.9550
2-Ethyl-1-butanol	y0	9.32	1.5100	6.1736	0.0035	0.7074
	A	-30.37	21.8082	-1.3927	0.2361	0.9473
	R0	-0.93	0.5616	-1.6634	0.1716	0.9622

Für 1-Oktanol konnte keine treffende Funktion gefunden werden. Zusammen mit dem Verlauf der Reaktionsdauer ergibt sich ein Parameterfeld, aus dem in weitergehenden Arbeiten ein kinetisches Modell entwickelt werden kann. Die Synthesedauer (Verweilzeit) und die Ausgangskonzentration an Ethanol sind die stärksten Einflüsse auf die Produktzusammensetzung.

6.1.4 Monometallische Katalysatoren in der Guerbet Reaktion

In der Literatur ist eine Reihe an Katalysatoren für die klassische Guerbet Reaktion beschrieben worden. In der C-Methylierung wie in der Guerbet-Reaktion wird dabei diskutiert in wie weit die Säure und Basenzentren und deren Stärke einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators besitzt [312]. Um die Trägereigenschaften möglichst auszuschließen und zu untersuchen welchen Einfluss das Übergangsmetall auf die katalytische Aktivität besitzt, wurden kommerziell erhältliche, auf Kohlenstoff geträgerte Übergangsmetalle als Katalysator verwendet. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse wurden bereits publiziert [281]. Aufgrund der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Kapiteln 6.1.2 und 6.1.3 wurde die Reaktionstemperatur von 150 °C und die Ausgangskonzentration an Ethanol zu 0,6mol/L gewählt. Die erhaltenen Produktkonzentrationen von i-Butanol für die Katalysatoren Cu/C, Pt/C, Pd/C, Ir/C, Rh/C und Ru/C sind in Abbildung 6-10 gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

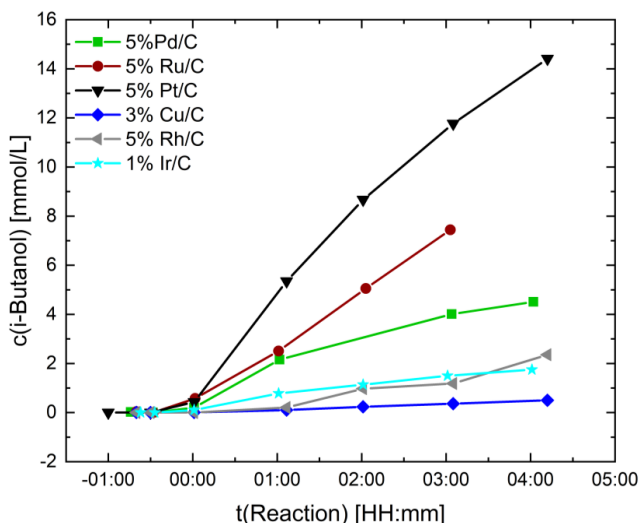


Abbildung 6-10: Auftragung der Reaktionsverläufe der i-Butanol Konzentration gegen die Reaktionszeit. Die Reaktionszeit startet bei 0 Stunden mit dem Erreichen von 150°C Reaktortemperatur. Die Zeit für die Aufheizphase wird mit negativem Vorzeichen dargestellt. Reaktionsbedingungen: $t(\text{Reaktion}) = 4 \text{ h}$, $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $m(\text{Katalysator}) = 0.25 \text{ g}$, $c(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ mmol/L}$. Veröffentlicht in [281].

Für die Katalysatoren werden unterschiedlich starke Bildungsraten an i-Butanol erhalten. Im Fall von Platin auf Kohle (5 % Pt/C) tritt eine deutliche Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit bereits nach zwei Stunden Reaktionszeit ein, die durch ein Abflachen des Graphen erkennbar wird. Da die Versuche unter differenziellen Bedingungen ($X < 10 \%$) durchgeführt wurden, sind Änderungen in der Steigung der Graphen über einen festen Zeitabschnitt auf eine Reduktion der katalytischen Aktivität zurückzuführen.

Pd/C, Ru/C und Pt/C katalysieren die Reaktion bereits während der Aufheizphase, so dass messbare Mengen an i-Butanol entstehen. Bei 150 °C bleibt die Bildungsrate jedoch unter der des Platinkatalysators zurück und wird im Verlauf der Reaktionszeit weiter verringert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird eine Ausbeute von 0,80 % i-Butanol erreicht. Die Katalysatoren aus Cu und Rh weisen eine Initiierungsphase auf, in der erst nach zwei Stunden Reaktionsdauer i-Butanol mittels GC-MS nachgewiesen werden kann. In Tabelle 6-3 sind die experimentell ermittelten Parameter zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 6-3: Ergebnisse der katalytischen Experimente: $t(\text{Reaktion}) = 4 \text{ h}$, $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $m(\text{Katalysator, feucht}) = 0.25 \text{ g}$, $c(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ mmol/L}$, $c(\text{EtOH}) = 0.60 \text{ mol/L}$.
Tabelle in Anlehnung an [281]

Nr.	Katalysator	$\varepsilon(d)^d$	STY	TOF	X_{EtOH}	Selektivität ^a in %			
		eV				Acet- aldehyd	Propanal	1-Prop- anol	i-Butanol
1	5% Ru/C	-1.41	1.47	9.29	2.04	–	–	13.36	86.68
2	5% Rh/C ^b	-1.73	0.04	2.62	0.90	–	27.89	–	60.94
3	5% Pd/C	-1.83	0.1	6.44	1.12	–	–	28.01	71.44
4	5% Pt/C	-2.25	2.72	16.25	2.24	–	–	11.07	88.93
5	1% Ir/C	-2.11	0.34	9.58	0.30	8.53	–	–	91.47
6	1% Ir/C ^c	-2.11	0.14	2.1	0.19	22.85	–	–	77.15
7	3% Cu/C	-2.67	0.07	4.83	0.68	79.51	0.25	1.4	18.85
8	3% Cu/C ^c	-2.67	0.06	3.96	0.21	66.16	–	–	33.84

^aSelektivität bezogen auf den Anteil flüssiger Produkte. ^bRh/C: Ausbeute (Selektivität) an n-Butanol: 0.04 (5.13) %; Crotonaldehyd: 0.05 (6.02) %. ^cKatalysatoren vor Versuch in-Situ reduziert; $p(\text{H}_2) = 40 \text{ bar}$; $t_{\text{Reduktion}} = 1 \text{ h}$; $T_{\text{Reduktion}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. ^dWerte für d-Band Zentrum aus [313].

Die Ausbeute an i-Butanol liegt bei Pt/C nach 4 Stunden bei 1,99 % i-Butanol. Gefolgt von Ru/C mit 1.77 % ist die Ausbeute von 0.13 % bei Cu/C am geringsten. Dies spiegelt sich auch in den Bildungsraten von i-Butanol wider. Pt/C sticht mit 2.72 mmol/h*g heraus. An zweiter Stelle steht Ru/C mit 1.47 mmol/h*g. Dies ist auffällig, da die BET-Fläche sehr klein ist. Das lässt erwarten, dass die Dispersion von Ruthenium geringer ist als die von Platin. Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten, dass der Ru/C Katalysator zur Freisetzung von Ruthenium neigte, weshalb die Aktivität nicht mit den mittels H_2 -Chemisorptionsexperimenten bestimmten Metalloberflächenatomen übereinstimmt.

Um auszuschließen, dass die Katalysatoren Oxide auf dem Aktivmetall aufweisen, wurden Ir und Cu zuvor unter Wasserstoffatmosphäre im Autoklaven bei 250 °C (200°C) für 1 h bei 20 bar Wasserstoff reduziert. Unter Stickstoff wurde der Reaktor durch ein Septum mit der Reaktionslösung beschickt und das Standardreaktionsprotokoll durchgeführt. Obwohl unter diesen Bedingungen eine Reduktion der Metalle erreicht wird, nimmt die Aktivität der Katalysatoren nicht zu, sondern weiter ab. Die Reduktion der Katalysatoren unter diesen Bedingungen wirkt sich also nachteilig auf die Produktbildungsrate aus.

In Abbildung 6-11 sind die TOF der Katalysatoren gegen die von Ruban et al. berechneten d-Band-Zentren der Metalle aufgetragen [313]. Zur besseren Veranschaulichung wurde eine Verbindungskurve eingezeichnet, um die Tendenz zu verdeutlichen. Die Abbildung zeigt, dass die TOF der Metalle mit den d-Band-Zentren zu einer „Vulkan-Kurve“ führt. Platin stellt das Maximum in dieser Kurve dar. Die Aktivität der Metalle für die i-Butanol-Synthese ist $\text{Cu} < \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Rh}$, wobei das d-Band-Zentrum von Cu nach Rh ansteigt. Der Ruthenium-

Katalysator folgt nicht diesem Trend nicht, da dieser dazu neigt in Lösung zu gehen. Folglich steht in der Reaktion eine größere Anzahl an aktiven Zentren zur Verfügung als mittels Gasadsorptionsmethoden am Katalysator festgestellt werden. Dies führt zu einer Überschätzung der TOF.

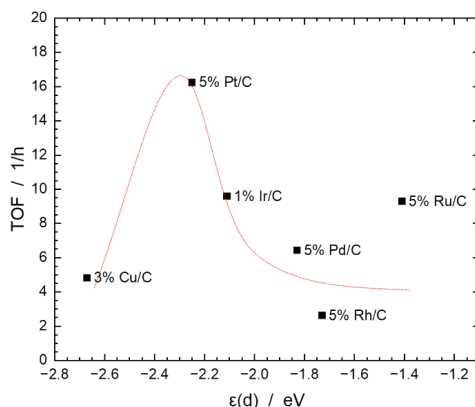


Abbildung 6-11: Dargestellt ist die Wechselzahl (TOF) der Übergangsmetallkatalysatoren bei der i-Butanol-Synthese. Die rote Kurve wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit eingezeichnet. Abbildung aus[282]

Abbildung 6-12 zeigt den abgewandelten Mechanismus von Siddiki et al. [304] für die Bildung von i-Butanol.

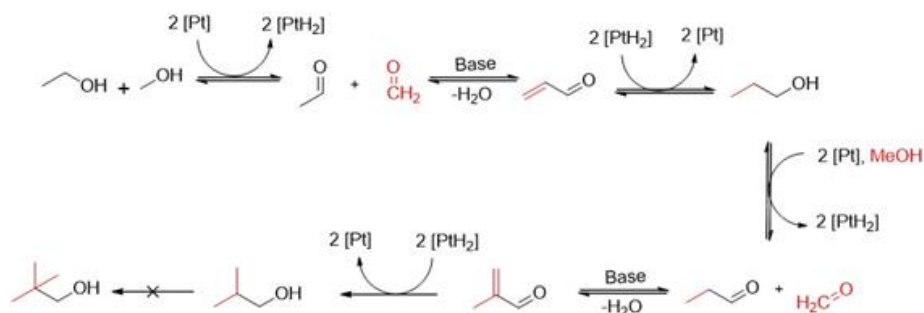


Abbildung 6-12: Reaktionsweg für die Bildung von i-Butanol aus Ethanol und Methanol

In diesem wird der abstrahierte Wasserstoff vom Molekül für die Dauer der Aldolkondensation gespeichert. Die Kondensationsprodukte wie Acrolein und 2-Methyl-Crotonaldehyd werden dann am Pt/C-Katalysator zu den Alkoholen rehydriert („hydrogen borrowing“).

Durch den Mechanismus lässt sich die gefundene Vulkan-Kurve rationalisieren. Jedes Intermediat des Mechanismus muss mit dem Aktivmetall interagieren. Steigen die Desorptionsenergien für einzelne (Zwischen-)Produkte zu stark an, wird das Aktivmetall durch Adsorbate inaktiv für weitere Reaktionen. Für zu niedrige Desorptionsenergien wird die Verweilzeit am Metallzentrum zu gering, sodass keine Reaktion stattfindet. Die gegenläufigen Adsorptionsenergien für die Summe aller Reaktionsintermediate werden daher stark vereinfacht für die Metalle mit tieferliegendem d-Band Zentrum zu hoch, während sie für die mit höherem d-Band zu gering werden und nicht mehr genügend starke Wechselwirkungen stattfinden.

6.1.5 Synthese bimetallischer Katalysatoren für die i-Butanol Synthese

Auf Basis der ermittelten Wechselzahlen in Abhängigkeit von dem d-Band Zentrum wurden neue Katalysatoren synthetisiert, da die Hypothese geprüft werden sollte, ob die hierbei theoretisch vorhergesagten d-Band Zentren zu einer erhöhten Aktivität entsprechend der Vulkan-Kurve führen.

Die hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 6-4 mit den experimentell gefundenen Bildungsraten für i-Butanol und Produktselektivitäten aufgelistet.

Tabelle 6-4: Experimentelle Ergebnisse der bimetallischen Katalysatoren. a) $S_{n\text{-Bbutan-1-ol}}=5.90\%$, $S_{2\text{-Ethylbutan-1-ol}}=15.03\%$, b) $S_{2\text{-Methylpentan-1-ol}}=6.00\%$; Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Reaktor}}=70\text{ mL}$, $t_{\text{Reaktion}}=4\text{ h}$, $T_{\text{Reaktion}}=150\text{ °C}$, $c_{\text{EtOH}}=1600\text{ mM}$, $c_{\text{NaOH}}=0,45\text{ mM}$; Lösungsmittel Methanol, $m_{\text{Katalysator}}=0.25\text{ g}$, $w_{\text{Metall}}=5\%$, Molverhältnis der Metalle beträgt 99:1

Nr.	Katalysator	X_{EtOH} in %	S_{Analyt} in %					
			Acetaldehyd	Aceton	Ethyl- format	n-Propanol	i-Butanol	2-Methyl- butan-1-ol
1	NiPt@C _{kons}	1.29	0.00	1.11	0.00	1.89	85.88	11.12
2	NiPt/C ^{a)}	0.60	0.00	0.00	0.00	4.37	52.95	21.74
3	NiPt/C _{red}	0.97	0.00	2.95	0.00	3.10	77.59	16.36
4	CuNi@C	0.14	0.00	0.00	0.00	7.81	16.40	75.79
5	CuNi/C	0.35	0.00	7.65	0.00	7.64	53.62	31.09
6	CuNi-CeOx/C	0.10	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	CuFe/C	0.41	7.96	5.39	0.00	0.00	24.40	62.25
8	CuFe@C	0.35	10.18	0.00	0.00	7.99	34.99	46.84
9	FePd/C	0.08	70.02	0.00	0.00	0.00	29.98	0.00
10	FePd@C	0.08	68.19	0.00	0.00	0.00	31.81	0.00
11	FePt/C _{red}	0.15	62.11	0.00	0.00	0.00	9.69	28.20
12	FePt/C	0.09	41.36	0.00	17.61	20.85	20.18	0.00
13	Pt/C ^{b)}	1.78	21.92	0.00	0.00	7.29	44.59	20.20

Alle Katalysatoren weisen eine Gesamtmetallbeladung von 5 % auf. Das erstgenannte Metall stellt 99 mol% dar. Nachfolgend steht das Dotiermetall mit 1 mol%.

Nr.1-3 sind Nickel basierte Katalysatoren. Katalysator Nr.1 wurde auf Aktivkohle gefällt, während Nr. 2 durch Imprägnierung hergestellt wurde. Nr.1 und Nr.3 sind nach der Calcinierung zusätzlich bei 250 °C für 1 h im Wasserstoffstrom reduziert worden.

Die Bildungsrate von i-Butanol ist für Nr.1 und 3 die höchste für alle hergestellten Katalysatoren. Katalysator Nr.1 und Nr.3 unterliegen einer Initiierungsphase, in der die Bildungsrate zunimmt, bis sie dann auf die maximale Bildungsrate für diesen Katalysator von 2.9 mmol/L/h angewachsen ist.

Mit allen NiPt-Katalysatoren werden gute Selektivitäten von i-Butanol erreicht, allerdings ist die Selektivität vom Herstellungsverfahren abhängig. Die Selektivität zu i-Butanol ist nach der Fällungsmethode bei 85 %, während bei der Imprägnierungsmethode nur 53 % erreicht werden. Dafür werden mit Katalysator Nr.2 Selektivitäten für 2-Methylbutan-1-ol gefunden die doppelt so hoch wie bei Nr.1 liegen. Der zusätzlich nach der Imprägnierung reduzierte Katalysator Nr.3 liegt mit den Selektivitäten zwischen den vorab genannten.

Als Erklärungsansatz kann angeführt werden, dass die Reduktion des Katalysators dazu führt, dass durch die Calcinierung noch teilweise vorhandenen Oxide reduziert werden und das aktive Metall für die Dehydrierungen vorliegt. Daher weist der reduzierte Katalysator eine höhere Aktivität auf. Die Fällungsmethode führt üblicherweise zu größeren aktiven Oberflächen im Vergleich zur Imprägnierungsmethode. Dies macht sich durch einen höheren Umsatz und eine höhere Bildungsrate an i-Butanol bemerkbar.

Die Kupferbasierten Katalysatoren (Versuchsnummer 4-8) zeigten in den Versuchen besonders für die Nickel dotierten Materialien starke Auflösungs- und Abscheidungsprozesse. Das macht sich dadurch bemerkbar, dass die Reaktorinnenwand nach der Reaktion sichtbare Kupferabscheidungen aufweist. Daher wurde auf den Katalysator Ceroxid impägniert um die Träger-Metall Wechselwirkung zu erhöhen und so den Verlust des Kupfers zu reduzieren. Das ging jedoch mit vollständigem Verlust der katalytischen Aktivität einher, sodass bis auf Acetaldehyd keine weiteren Produkte gebildet wurden.

Für die mit Eisen dotierten Katalysatoren werden Umsätze von maximal 0.4 % gefunden. Die Produktselektivitäten sind für beide Katalysatoren für 2-Methylbutan-1-ol stärker ausgebildet als für i-Butanol. Die Selektivität liegt dabei für den gefällten Katalysator unter der des Imprägnierungskatalysators. Das deutet darauf hin, dass die Selektivität zu größeren Kondensationsprodukten, von der Partikelgröße der Metallpartikel auf dem Katalysator abhängig ist. Dieser Trend kann ebenfalls bei den NiPt-Katalysatoren beobachtet werden. Auf einem größeren Metallpartikel kann eine größere Anzahl an größeren Kondensationsprodukten vorliegen. Das führt zu einer größeren Wahrscheinlichkeit produktiver Zusammenstöße für die

Bildung höherer Kondensationsprodukte. *i*-Butanol, das aus kleinen Eduktmolekülen gebildet wird, entsteht daher selektiver auf Metallpartikeln mit kleinerem Durchmesser.

Die Katalystoren die Eisen als Basismetall besitzen (Versuchsnummer 9-12), weisen so niedrige Umsätze auf, dass gesicherte Aussagen kaum möglich sind. Die Konzentrationen der einzelnen Produkte sind mit hohen Unsicherheiten belastet, da sie sich nahe der Nachweisgrenzen befinden.

Im Vergleich mit dem kommerziellen Platinkatalysator (Nr. 13) zeigt insbesondere der NiPt/C Katalysator mit einer Beladung von 5 % und einem Ni:Pt Verhältnis von 99:1 mol% herausragende Ausbeuten gegenüber allen anderen Katalysatoren. Der Umsatz beträgt nach 4 h Reaktionsdauer bei 150 °C 1.29 % mit einer guten Selektivität für *i*-Butanol von 85.88 %. Zwar ist der Katalysator bei Temperaturen unter 150 °C weniger aktiv als der Pt/C Katalysator, allerdings weist der NiPt/C-Katalysator bei dieser Temperatur und über die Reaktionsdauer von bis zu 24 h keine Reduktion der *i*-Butanol Bildungsrate auf. Der Katalysator stellt daher einen interessanten Ausgangspunkt für weitere Entwicklungsschritte für die Synthese von *i*-Butanol in größerem Maßstab dar.

Die d-Band-Theorie für die Entwicklung neuartiger Katalysatoren stößt jedoch an ihre Grenzen, wenn die TOF's für die bimetallischen Katalysatoren anhand der Elektronenmikroskopisch und Diffraktometrischen Partikelgröße bestimmt wird. In Tabelle 6-5 sind diese Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 6-5: Berechnete TOF für die bimetallischen Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Reaktor}}=70$ mL, $t_{\text{Reaktion}}=4$ h, $T_{\text{Reaktion}}=150$ °C, $c_{\text{EtOH}}=1600$ mM, $c_{\text{NaOH}}=0.45$ mM; Lösungsmittel Methanol, $m_{\text{Katalysator}}=0.25$ g, $w_{\text{Metall}}=5$ %, Molverhältnis der Metalle beträgt 99:1

Nr.	Katalysator	ϵ_d eV	d(XRD) nm	d(TEM) nm	c(<i>i</i> -Butanol) mmol/L	TOF in 1/h	
						XRD	TEM
1	NiPt/C	-2.09	5.1	5.5	5.12	17.6	18.9
2	CuNi/C	-2.40	28.9	32.7	3.02	59.2	66.9
3	CuFe/C	-2.11	34.6	31.1	1.60	32.3	29.0
4	FePd/C	-2.16	4.2	150.9	0.30	0.6	23.8
5	FePt/C	-2.01	4.7	4.9	0.40	1.0	1.2

Für den NiPt-Katalysator werden mittels XRD und TEM nahezu gleichgroße Partikelgrößen gefunden. Die kristallinen Domänen fallen jedoch insgesamt etwas kleiner aus. Das ist für alle weiteren Materialien ebenfalls der Fall. Besonders stark tritt das beim CuFe und FePt-Katalysator auf. Die TEM Messungen zeigen große Partikel mit einer geringen Kristallinität, was demzufolge zu den sehr kleinen kristallinen Domänen führt die mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Die TOF wird anhand der Partikelgrößen berechnet. Da der Radius der Partikel einen starken Einfluss auf die Gesamtzahl der Oberflächenatome besitzt, machen sich die Unterschiede in den Partikelgrößen hier stark bemerkbar. In beiden Fällen liegt die TOF mit 78 bzw 67 1/h für den CuNi/C Katalysator am höchsten. Die Endkonzentration an i-Butanol ist niedriger als die des NiPt/C Katalysators, da dessen Partikel kleiner sind und daher eine größere katalytisch aktive Fläche vorliegt. In den Versuchen wurde festgestellt, dass der CuNi/C Katalysator in der flüssigen Phase dazu neigt, Kupfer auf der Reaktorwand niederzuschlagen. Die rosa Färbung der Reaktorwand nach Abschluss der Versuche deutet darauf hin, dass der Katalysator sich in der Reaktion teilweise auflöst und dann wieder abscheidet.

Obwohl die Katalysatoren CuFe/C, FePd/C eine höhere TOF (TEM) aufweisen, als der NiPt/C Katalysator ist deren Konzentration an i-Butanol durch die geringere Anzahl an Oberflächenatomen niedriger. Der direkte Vergleich von FePt/C mit NiPt/C zeigt deutlich den Unterschied in der TOF aufgrund der Materialzusammensetzung. Da die Partikelgrößen in beiden Messmethoden nahezu gleich ausfallen ist die TOF direkt über die Endkonzentration an i-Butanol vergleichbar. In Abbildung 6-13 sind die ermittelten TOF's gegen das theoretisch vorhergesagte d-Band Zentrum der bimetalischen Katalysatoren aufgetragen.

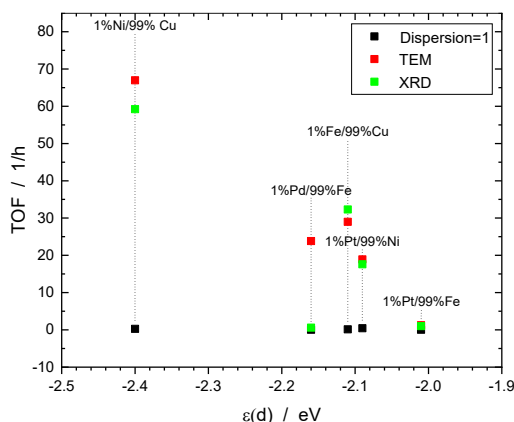


Abbildung 6-13: Der Einfluss des d-Bands auf die TOF von bimetalischen Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Reaktor}}=70$ mL, $t_{\text{Reaktion}}=4$ h, $T_{\text{Reaktion}}=150$ °C, $c_{\text{EtOH}}=1600$ mM, $c_{\text{NaOH}}=0,45$ mM; Lösungsmittel Methanol, $m_{\text{Katalysator}}=0.25$ g, $w_{\text{Metall}}=5$ %, Molverhältnis der Metalle beträgt 99:1.

Für den Fall, dass alle Atome des Katalysatormaterials an der Reaktion beteiligt sind (Dispersion=1, jedes Atom ist ein Oberflächenatom), werden sehr kleine TOFs erhalten. Diese liegen unter der zu erwartenden TOF für die jeweiligen Reinstoffe im Vergleich Abbildung 6-11.

XRD und TEM Messungen zeigen eindeutig, dass sogenannte „Single Atom Catalysts“ nicht vorliegen können. Die TEM Messungen sind nicht auf kristalline Domänen angewiesen und erfassen daher auch amorphe Partikel. Die Ausschnitte, die für die Partikelgrößenbestimmung herangezogen werden können, sind dagegen auf wenige hundert Quadratnanometer beschränkt. XRD-Messungen durchleuchten die gesamte Probe (ca. 80 m² Oberfläche, 100 mg) und liefern dadurch eine sehr gute Statistik für die Partikel. Es werden jedoch nur kristalline Phasen erfasst. Die TOF liegt daher in den Extrempunkten der TEM und XRD Messungen.

Insgesamt wird deutlich, dass die TOF im Bereich von -2.0 eV bis -2.4 eV auf bis zu 59-67 1/h ansteigt. Abgesehen von dem FePt/C-Katalysator liegen die TOFs über denen für die Reinstoffe. Allerdings wird durch die bimetallic Oberflächen eine Entkopplung der Skalierungseffekte wahrscheinlich [314]. Das bedeutet, dass die TOF der bimetallic Materialien ausserhalb der mittels d-Band Theorie vorhergesagten TOF liegen kann. Adsorptionseenthalpien für Molekülfragmente auf bimetallic Oberflächen steht nun eine Vielzahl an neuen Bindungsenergien und Oberflächenmechanismen zur Verfügung als dies auf monometallic Oberflächen der Fall ist.

Mit dem d-Band als Zieleigenschaft, sind jedoch vielversprechende Katalysatoren entwickelt worden, die im Vergleich mit dem Pt/C Katalysator eine höhere Katalysatorstabilität und –aktivität aufweisen. Möglicherweise lassen sich Skalierungseffekte dadurch entkoppeln, wodurch weitere Effizienzsteigerungen möglich sind. Es ergibt sich dadurch ein weites Feld für weitere detaillierten Forschungsfragen.

6.2 Synthese von 1-Oktanol

Auch für 1-Oktanol gibt es bisher nur wenige Synthesemöglichkeiten. Ausgehend von Methanol ist es nach Homologisierung zu Ethanol möglich, 1-Oktanol in der Guerbet-Reaktion herzustellen, wenn bei hohen Ethanolkonzentrationen gearbeitet wird. Allerdings gilt es, die Selektivität dafür deutlich zu steigern, da sie ausgehend von Ethanol im niedrigen einstelligen Prozentbereich liegt. Hierzu muss Ethanol selektiv als Nucleophil für die Aldolkondensation aktiviert werden, um ein lineares Kettenwachstum zu erhalten. Möglich ist das beispielsweise durch die quantitative Umsetzung mit den entsprechenden Lithiumenolaten. Im großtechnischen Maßstab ist das jedoch nicht praktikabel.

Biermann et al. nutzen für die Synthese von 2-butyl-octan-1-ol aus n-Hexanol eine chemoenzymatische Synthesestrategie [315]. Dabei wird im ersten von drei Schritten n-Hexanol mittels Piperidinyl oxyl als Katalysator durch Natriumhypochlorit (NaOCl) zu Hexanal oxidiert. Im zweiten Schritt wird die aminkatalysierte Aldolkondensation mit L-Lysin als Katalysator mit ebenfalls sehr hohen Ausbeuten (99 % Selektivität, 99 % Umsatz) durchgeführt. Im letzten Prozessschritt wird das Kondensationsprodukt enzymatisch durch

eine En-Reductase zum gesättigten Aldehyd und anschließend mittels einer Alkoholdehydrogenase zum Alkohol reduziert.

Vorteilhaft ist, dass die Reaktionen allesamt bei Raumtemperatur ablaufen und sehr hohe Gesamtausbeuten aufweisen. Allerdings wird durch die niedrigen Durchsatzraten und die Notwendigkeit stöchiometrischer Oxidantien eine großindustrielle Anwendung für den Verkehrssektor uninteressant.

Der Grund für die niedrigen Reaktionstemperaturen liegt in der oxidativen Dehydrierung, sowie der aminkatalysierten Aldolkondensation. Je nach Reaktionstemperatur wird in der Literatur die Dehydrierung (120-140 °C) oder die Aldolkondensation (160-180 °C) als der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Guerbet Reaktion angegeben [316]. Neuere Ergebnisse von Jiang et al. zeigen, dass an bifunktionalen Katalysatoren vom Cu-CeO_x-C System die Aldolkondensation eine Aktivierungsenergie von 70.1 kJ/mol aufweist. Diese liegt damit doppelt so hoch wie die Dehydrierung von Ethanol (32 kJ/mol) und 5.6fach höher als die Dehydrierung von Crotonaldehyd [289]. Silanol-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche, ebenso wie Amine reduzieren die Aktivierungsenergie für die einzelnen Übergangszustände der Aldolkondensation stark. Der sterische Anspruch und die Acidität des Amins, sowie das SiOH/Amin-Verhältnis beeinflussen die Produktselektivität und Wechselzahl (engl. Turnover Frequenz = TOF) [317, 318].

Daher sind SiO₂ basierte Katalysatoren hergestellt worden, die in späteren Versuchen mit einfachen primären und sekundären Aminen funktionalisiert wurden.

6.2.1 SiO₂-basierte Katalysatoren

Die SiO₂ basierten Katalysatoren wurden durch Imprägnierung des Silicas mit einer wässrigen Metallsalzlösung und anschließender Calcinierung und Reduktion hergestellt. In Tabelle 6-6 sind die experimentellen Ergebnisse der katalytischen Aktivität aufgelistet.

Tabelle 6-6: Ausbeuten für SiO₂ basierte Katalysatoren in der Guerbet Reaktion für die Synthese von 1-Oktanol Reaktionsbedingungen: V_{Reaktor}=2 mL, t_{Reaktion}=4 h, T_{Reaktion}=150 °C, c_{NaOH}=0.45 mM; Lösungsmittel Ethanol, β_{Katalysator}=3.5 mg/mL, w_{Metall}=5 %, Molverhältnis Ni:Pt = 99:1

Nr.	Katalysator	X %	Y in %				
			1-Butanol	2-Ethyl- 1-butanol	1-Hexanol	2-Ethyl- 1-hexanol	1-Oktanol
1	none	0.08	0.02	--	--	--	0.01
2	SiO ₂	0.06	0.01	--	--	--	0.01
3	Cu/SiO ₂	0.15	0.07	0.01	--	--	0.01
4	Ni/SiO ₂	1.91	0.88	0.45	0.16	0.2	0.18
5	NiPt/SiO ₂	1.94	0.91	0.46	0.16	0.2	0.17
6	Pd/SiO ₂	0.85	0.39	0.18	0.07	0.09	0.08

7	Pt/SiO ₂	0.43	0.26	0.04	0.03	0.02	0.03
---	---------------------	------	------	------	------	------	------

Die Blindtestversuche (Nr. 1 und 2) zeigen bei 150 °C in einer ethanolischen Lösung von NaOH als Base keine nennenswerte Bildung von höheren Alkoholen, da die Hydrierung der gebildeten Aldehyde nur mittels Transferhydrierung stattfinden kann. Diese läuft ohne Katalysator jedoch nur bei hohen Temperaturen in nennenswertem Umfang ab. Der Reaktor aus T316 Edelstahl, kann die Dehydrierung und Hydrierung in geringem Umfang katalysieren, weshalb die ermittelten Ausbeuten aus 1 und 2 die Bewertungsbasis für nachfolgende Versuche darstellen. SiO₂ zeigt keine signifikante katalytische Eigenschaft auf. Die katalytische Aktivität in den Versuchen 3 bis 7 ist daher auf die imprägnierten Metallen zurückzuführen.

In der Guerbet-Reaktion konnte für den Cu/SiO₂-Katalysator 1-Butanol mit einer Ausbeute von 0.07 % und 2-Ethylbutanol mit einer ebenfalls sehr geringen Ausbeute von 0.01 % quantifiziert werden.

Für die Nickel-basierten Katalysatoren (Nr. 4 und 5) sind die höchsten Ausbeuten von insgesamt 1.91 % und 1.94 % an quantifizierbaren Produkten gebildet worden. Dabei ist nur für 1-Butanol eine leicht höhere Ausbeute für den bimetallischen NiPt-Katalysator festgestellt worden. Beide Katalysatoren bilden vergleichsweise hohe Ausbeuten an C6- (2-Ethylbutanol, 1-Hexanol in Summe 0.62 %) und C8-Produkten (2-Ethylhexanol, 1-Oktanol; Summe 0.37 %). Die Selektivitäten liegen mit 50 % für 1-Butanol am höchsten, gefolgt von 2-Ethylbutanol (S=23.56 %). Bezogen auf lineare Produkte liegt die Selektivität in Summe bei 63.35 %. 36.65 % der Produktselektivität entfallen auf verzweigte Produkte. Da die verzweigten Produkte in weiteren Reaktionsschritten der Guerbet-Reaktion nicht umgesetzt werden können, ist davon auszugehen, dass diese sich mit Reaktionsfortschritt im Gemisch anreichern. Für die Nickel basierten Katalysatoren wurde ebenfalls 1-Decanol in der Reaktionslösung nachgewiesen. Der Flächenanteil des Produkts lag lediglich bei 1.73 % der Gesamtfläche des Chromatogramms und damit unterhalb des Quantifizierungslimits von 0.7 mmol/L für 1-Decanol.

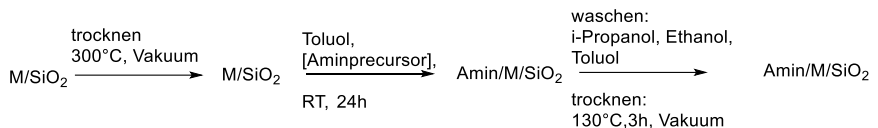
Die Beimischung von Platin zum Nickel zeigt im Vergleich zu der Synthese von i-Butanol (siehe Arbeitspaket B 2.4) keinen signifikanten Einfluss. Für den reinen Pt/SiO₂-Katalysator (Nr. 7) sind sehr viel geringere Gesamtausbeuten für die einzelnen Produkte erhalten worden. Der Pd/SiO₂-Katalysator (Nr. 6) liegt hier im Mittelfeld.

6.2.2 Amin funktionalisierte Katalysatoren

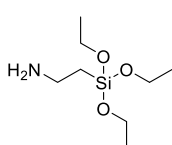
Um die katalytische Aktivität für die Aldolkondensation zu steigern, wurden die aufgezählten Materialien mit Aminen funktionalisiert. Hierfür ist wie in Abbildung 6-14 vorgegangen worden.

Die Metallimprägnierten und reduzierten Katalysatoren, sind im ersten Schritt gründlich unter Vakuum ausgeheizt worden, um die SiOH-Funktionalitäten von adsorbiertem Wasser zu befreien. Unter Argon, wurde in trockenem Toluol der Aminprecursor zugegeben und bei

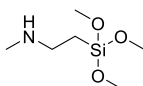
Raumtemperatur für 24 h gerührt. Nach dem Wasch- und Trockenschritt wird der an der Oberfläche funktionalisierte Katalysator erhalten.



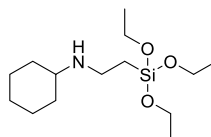
verwendete Aminprecursoren:



Aminopropyltriethoxysilan
APTES



N-Methylaminopropyltrimethoxysilan
MAPTMS



N-Cyclohexylaminopropyltriethoxysilan
CAPTES

Abbildung 6-14: Synthesemethodik für das Amingrafting auf metallhaltigen SiO₂-Katalysatoren.

Mittels Elementaranalyse konnte gezeigt werden, dass die Beladung mit Amin ca. drei Gewichtsprozent des Katalysators ausmacht. Einzig für den Palladium basierten Katalysator wurde ein Massenanteil von 9 % gefunden. Die Beladung für das reine Silica beträgt 5 %. Die reine Adsorption des Precursors auf der Oberfläche konnte mittels ¹³C-Feststoff-NMR durch die Abwesenheit der Signale für die Ethoxy- bzw. Methoxygruppen ausgeschlossen werden. INEPT-Messungen bestätigten zudem die erfolgreiche Synthese.

Die so hergestellten Katalysatoren werden bei 80 °C und 120 °C in der Guerbet-Reaktion eingesetzt. Vorversuche mit freien Aminen zeigten, dass bei 150 °C eine deaktivierte Spezies des Amins gebildet wird, weshalb die Reaktionstemperatur reduziert wurde.

Keiner der Katalysatoren erzeugte 1-Oktanol, 1-Hexanol oder 1-Butanol. In Spuren konnten Crotonaldehyd, 2,4-Hexadienal, 2,4,6-Octatrienal und 2-Methylbenzaldehyd neben größeren Mengen Acetaldehyd und Ethylacetat bei den Katalysatoren detektiert werden, die mit N-Methylaminopropyltrimethoxysilan funktionalisiert wurden.

Die ungesättigten Reaktionsprodukte lassen darauf schließen, dass die Dehydrierung des Ethanol und die Aldolkondensation zwar abläuft, jedoch die entstandenen Kondensationsprodukte nicht in ausreichender Menge rehydriert werden. Dies kann zu einer Besetzung der Aminfunktionalitäten mit den stark elektrophilen Kondensationsprodukten und damit deren Deaktivierung führen. Wie bereits von Lauwaert et al. gezeigt wurde, sind die Cyclohexyl substituierten Amine sterisch gehindert, weshalb die TOF um den Faktor 100-1000 reduziert sind [319]. Für das primäre Amin liegt der Grund für die um den Faktor 10 reduzierte TOF an der reversiblen Bildung von Iminen und der reduzierten Nucleophilie im Vergleich zum Methyl substituierten Amin [318, 319].

7 Ergebnisse Arbeitspaket E2: Ökonomische Analyse der Methanol-Folgeprodukte

Nachdem die Syntheseroute der Methanol-Folgeprodukte in Kapitel 5 analysiert wurden, kann im Anschluss nun auf Basis der in Kapitel 4 vorgestellten Methodik die Investitionskosten und die Produktgestehungskosten der untersuchten Kraftstoffe berechnet werden. Da diese maßgeblich von den Kosten für das Edukt Methanol bestimmt werden, zeigt vorher ein Exkurs Kapitel 7.1 die Abhängigkeit der Methanolgestehungskosten von den Wasserstoff- und CO₂-Kosten. Auf Grundlage der hieraus gewonnenen Erkenntnisse können Szenarien für zukünftige Methanolgestehungskosten bestimmt werden, sodass Produktgestehungskosten für die untersuchten Methanol-Folgeprodukte als Funktion der Methanolkosten angegeben werden können.

7.1 Ökonomische Analyse der Methanol-Gestehungskosten

Vor allem die Aufwendungen für Wasserstoff und Kohlendioxid bestimmen die Produktionskosten synthetischer Kraftstoffe. Insbesondere für die Wasserstoffgestehungskosten wird innerhalb der nächsten Dekade eine signifikante Kostenreduktion in unterschiedlichen Studien prognostiziert. Daher soll durch Variation der Wasserstoffkosten und unter Berücksichtigung unterschiedlicher CO₂-Preise in diesem Kapitel die zukünftig zu erwartenden Methanolgestehungskosten abgeschätzt werden. Teile dieses Kapitels wurden bereits in der Zeitschrift *Advances in Applied Energy* [320] während des Verbundvorhabens veröffentlicht und wurden im Rahmen der durch dieses Projekt geförderten Dissertation von Felix Schorn [1] an der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen erarbeitet.

Zur Bestimmung der Methanolgestehungskosten wurde die in Kapitel 4.2 vorgestellte Methodik der techno-ökonomischen Analyse und die von Schemme [20] entwickelte Methanolsynthese verwendet, sowie die Kosten für Wasserstoff und Kohlendioxid variiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 7-1 festgehalten, welche die Abhängigkeit der Methanolgestehungskosten von den beiden Hauptkostenpunkten Wasserstoff und Kohlendioxid darstellt. Dabei wurden die beiden bereits in Abbildung 2-2 gezeigten Punkte der Methanolgestehungskosten aus Schemme [20] für 3,0 €/kg_{H₂} und 4,6 €/kg_{H₂} und 70 €/t_{CO₂} erweitert, sodass das gezeigte Kennfeld für einen Bereich von 1-4,5 €/kg_{H₂} und 0-500 €/t_{CO₂} entstand. Eine Zeitleiste gibt für die Wasserstoffkosten eine studienbasierte Einschätzung [68] ab, zu welchem Zeitpunkt mit den jeweiligen Werten zu rechnen ist. Die resultierenden Methanolgestehungskosten sind in drei Kategorien eingeteilt, abhängig von ihrer jeweiligen Wettbewerbsfähigkeit zum Methanol Preisniveau von 2018 von ca. 400 €/t [321]. Da aktuelle Methanol-Marktpreise keine Emissionszertifikate oder ähnlich diskutierte Zuschläge für fossile Energieträger beinhalten, wird davon ausgegangen, dass die aktuellen fossilen Marktpreise für Methanol nicht mehr signifikant sinken werden, auch wenn die Entwicklung der fossilen

Energieträger unsicher ist. Daher wird erneuerbares Methanol mit Produktionskosten von bis zu 150 % des aktuellen Marktpreises (600 €/t) als wirtschaftlich konkurrenzfähig eingeschätzt.

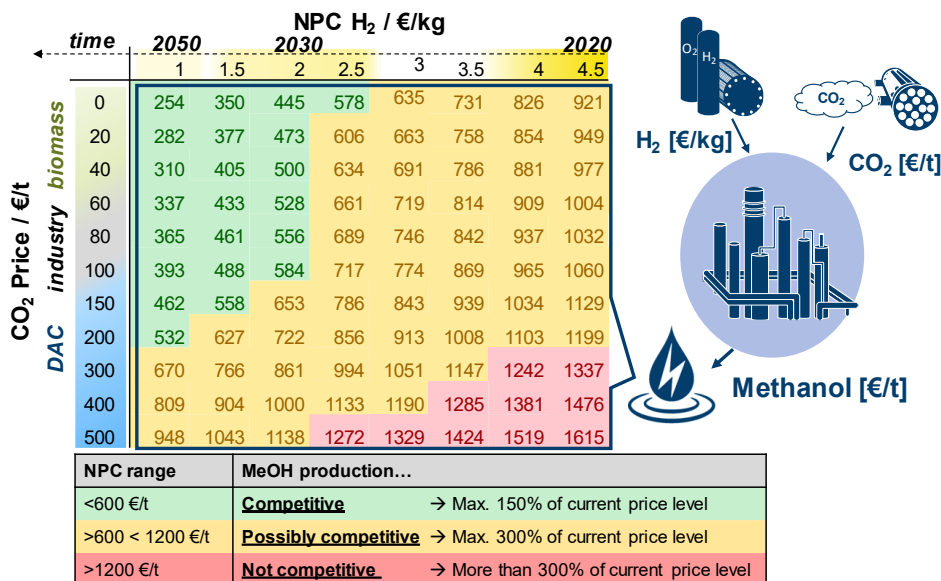


Abbildung 7-1: Methanol-Produktionskosten in €/t als Funktion des CO₂-Preises (CO₂-Price) und der Wasserstoffgestehungskosten (NPC H₂). Die angegebenen Zahlen gelten für die Anlagengröße von 300 MW und die vorgestellte Methodik in Schemme [20]. Aktueller (fossiler, Jahr 2018) Methanol-Marktpreis: 400 €/t [321]. Zeitleiste (time) für Wasserstoffproduktionskosten entnommen aus IRENA [68]

Um Produktionskosten innerhalb dieser Kategorie, die in Abbildung 7-1 grün dargestellt sind, zu erreichen, müsste erneuerbarer Wasserstoff für 2,50 €/kg oder weniger zugänglich sein. Wie die Zeitleiste zeigt, werden diese Kosten für das Jahr 2030 prognostiziert. Daher wäre somit eine wettbewerbsfähige erneuerbare Methanolproduktion in der nächsten Dekade realisierbar. Mit sinkenden Wasserstoffkosten vergrößert sich das Fenster für mögliche Kohlendioxidpreise und damit verschiedene Abscheidungstechnologien. Die zweite Preiskategorie in Orange repräsentiert einen Bereich von 150-300 % des aktuellen Marktpreises (600 – 1200 €/t). Die Wettbewerbsfähigkeit gegenüber dem derzeitigen fossilen Methanol würde entweder starkes gesetzgeberisches Eingreifen zugunsten erneuerbarer Energieträger oder die Bereitschaft der Kunden, einen Aufpreis für ein erneuerbares Produkt zu zahlen, erfordern. Wie Abbildung 7-1 zeigt, können die Produktionskosten für erneuerbares Methanol in dieser Kategorie bereits mit den derzeitigen Wasserstoffkosten (2020) und Kohlendioxidpreisen von bis zu 200 €/t erreicht werden. Die Methanolgestehungskosten, die das aktuelle Marktpreisniveau um mehr als 300 % übersteigen, sind in Abbildung 7-1 rot markiert. Diese Kombinationen von Wasserstoff- und Kohlendioxidkosten werden als nicht wettbewerbsfähig angesehen. Die Preise für das eingesetzte Kohlendioxid sind qualitativ in

die drei wichtigsten diskutierten Kohlenstoffquellen eingeteilt: Biomasse, Industrie und *Direct Air Capture* (DAC) (siehe auch Arbeitspaket A). Die Preisspanne der Kohlendioxidabscheidung mittels DAC ist derzeit mit den größten Unsicherheiten behaftet. Wie in Arbeitspaket A diskutiert, finden sich in der Literatur Werte von 100-800 €/t_{CO₂} [185, 196, 322], wobei zuletzt Zielpreise von der DAC-Industrie von etwa 100 €/t_{CO₂} diskutiert wurden [201]. Insgesamt zeigt Abbildung 7-1, dass insbesondere für niedrige Wasserstoffkosten der CO₂-Preis ein wichtiger, zweiter Kostenfaktor wird. So steigen beispielsweise die Methanolgestehungskosten bei einem Wasserstoffpreis von 2,0 €/kg von 474 auf 584 €/t, wenn der CO₂-Preis von 20 auf 100 €/t steigt. Dies entspricht einem Zuwachs von 23 %. Somit sind vor allem während einer Markteinführungsphase von erneuerbarem Methanol kostengünstige CO₂-Quellen zu bevorzugen.

Die in Abbildung 7-1 abgebildeten Methanolpreise können mit aktuellen Studien zur techno-ökonomischen Bewertung der erneuerbaren Methanolproduktion verglichen werden, wobei für einen detaillierten Vergleich Unterschiede in den Randbedingungen und Bilanzräume berücksichtigt werden müssen. Adnan und Kibria [33] berichten von einer 2- bis 4-fachen Steigerung der erneuerbaren gegenüber der fossilen Methanol-Produktion unter aktuellen Randbedingungen. Für ein optimistisches Szenario, für das Jahr 2050 vorhersagt, werden Werte von 400 €/t berechnet. Beide Aussagen stimmen mit den Beobachtungen aus Abbildung 7-1 überein. Des Weiteren prognostizieren Detz et al. [34] in einem Best-Case-Szenario Methanolproduktionskosten von weniger als 400 €/t im Jahr 2030 und eine Kostenparität zwischen erneuerbarem und konventionellem Methanol im Jahr 2032. Das Base-Case-Szenario prognostiziert für 2030 Kosten von weniger als 800 €/t. Kourkoumpas, Papadimou [32] berichten von aktuellen Methanol-Produktionskosten von 421 €/t für Strom und Kohlendioxid. Beide Edukte stammen dabei allerdings aus einem Braunkohlekraftwerk (32 €/MWh bzw. 31 €/t) und entsprechen somit nicht den Anforderungen eines regenerativen Kraftstoffes. Damit ist allerdings ein Benchmark definiert, den Methanol aus erneuerbarem Strom und nachhaltigem Kohlendioxid übertreffen muss. An dieser Stelle sei noch einmal hervorgehoben, dass die in Abbildung 7-1 dargestellten Preise sowohl für Wasserstoff als auch für Kohlendioxid Preise für nachhaltige Quellen darstellen. Battaglia et al. [30] geben die Methanolkosten für ein Stromsystem bestehend aus Wasserstoffproduktion, Kohlenstoffabscheidung und Methanolsynthese zwischen 823-2.706 €/t an, abhängig von den Stromkosten verschiedener erneuerbarer Quellen. Die höchsten Methanol-Produktionskosten ergeben sich aus konzentrierter Solarenergie, die Strom zu hohen Kosten von 162 €/MWh liefert. Die niedrigsten Methanol-Produktionskosten ergeben sich bei der Nutzung von Wasserkraft mit 41 €/MWh von 823 €/t. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 7-1 dargestellten aktuellen bis zukünftigen Methanol Produktionskosten. Schließlich berichten Belotti et al. [58] von Methanol-Produktionskosten von 186-650 €/t für die drei Fälle Italien, Deutschland und China. Die niedrigen Produktionspreise sind auf den Ansatz zurückzuführen, die Börsenpreise für Strom in den jeweiligen Ländern von 54, 33 und 10 €/MWh zu verwenden und einen Erlös für den produzierten Sauerstoff von 150 €/t anzunehmen. Mit diesen Annahmen können die ausgewiesenen Methanolkosten als

zukünftige Produktionskosten eingestuft werden und sind daher auch konsistent mit den für 2030 ausgewiesenen Werten in Abbildung 7-1.

Innerhalb dieses Unterkapitels wurden die Haupteinflussfaktoren der Methanolgestehungskosten vorgestellt und der prognostizierte Verlauf der Kostenentwicklung mit weiteren Literaturwerten diskutiert. Aus den Erkenntnissen können nun für die Berechnung der Produktgestehungskosten drei Szenarien für zukünftige Methanolgestehungskosten definiert werden, welche in Tabelle 7-1 aufgeführt sind. Als Betrachtungsjahr wurde 2030 gewählt. Das Szenario 1 geht optimistisch mit 400 €/t von einer Kostenparität der erneuerbaren Methanol Produktion bis 2030 mit den aktuellen fossilen Marktpreisen aus. Dafür müssten nach Abbildung 7-1 ein Wasserstoffpreis von 1,5 €/kg und CO₂-Preise von 40 €/t oder weniger erreicht werden. Im Basisfall (Szenario 2) können die definierten Methanolgestehungskosten von 600 €/t mit der gesamten Bandbreite der bis dahin prognostizierten Wasserstoffkosten von 1,5-2,5 €/kg erreicht werden. Das pessimistische Szenario 3 deckt den Fall ab, dass die prognostizierte Reduktion der Wasserstoffgestehungskosten bis 2030 nicht im gezeigten Maße eintritt. Die definierten 800 €/t Methanol ergeben sich dann nach Abbildung 7-1 je nach CO₂-Preis für Wasserstoffgestehungskosten zwischen 3,0-3,5 €/kg in 2030. Mithilfe der definierten Szenarien kann in Kapitel 7.2 die Leistungskennzahl Produktgestehungskosten bestimmt werden.

Tabelle 7-1: Szenarien für Methanolgestehungskosten im Jahr 2030

	Methanolgestehungskosten in €/t
Szenario 1: Optimistisch	400
Szenario 2: Basisfall	600
Szenario 3: Pessimistisch	800

7.2 Produktgestehungskosten der Methanol Folgeprodukte

Die Produktgestehungskosten (siehe Gl. 4-17) bestehen aus Kapital- und Betriebskosten. Zur Berechnung der Kapitalkosten zeigt Abbildung 7-2 das Ergebnis der bauteilspezifischen Investitionskostenrechnung nach der vorgestellten Methodik aus Kapitel 4. Dabei sind die Investitionskosten auf den einheitlichen Output von 300 MW an Zielkraftstoff in €/kW angegeben. Die Werte ab dem Kraftstoff Dimethylether (DME) zeigen die zusätzlichen Investitionskosten, um nach dem Import von Methanol vor Ort das Methanol in den jeweiligen Zielkraftstoff umzuwandeln. Klar zu erkennen ist eine große Abweichung der Investitionskosten. DME weist mit 69 €/kW die geringsten, die Produktion von Oktanol über die Ethanol-Route mit 828 €/kW die höchsten Investitionskosten auf. Die Differenz zwischen der Butanol- und Oktanolerzeugung ist für beide Routen auf das Ergebnis der in Schemme [20] durchgeführte Investitionskostenrechnung der Aldolkondensation von Butanol zu Oktanol (454 €/kW) zurückzuführen. Gleiches gilt für die Werte der DME und OME₃₋₅ Synthese (Route

A), welche aus dem ALIGN Projekt stammen. Der Vergleich der Butanol Erzeugung über die beiden vorgestellten Routen zeigt auf, dass die Butanolsynthese über die MtO-Route geringere Investitionskosten aufweist. Dies ist auf die hohen Kosten der Reaktoren der Ethanol- und Butanolsynthese der Ethanol-Route zurück zu führen, welche bei hohen Drücken von 140 und 70 bar betrieben werden, vergleiche Kapitel 5.2.1. Die absoluten Investitionskosten der MtG-Synthese inklusive der simulierten Kolonnen sind in beiden Bilanzierungen (MtG und MtG+HEAVY) identisch. Aufgrund des größeren bilanzierten Massenstroms in der MtG+HEAVY Synthese sind die als spezifischen Kosten mit 121 €/ kW allerdings geringer, als wenn nur die Stabilbenzinfraktion als Produkt betrachtet wird (150 €/ kW). In beiden Fällen zeigt sich die Investitionskosten der MtG-Synthese, nach der DME als zweitgünstigste Option innerhalb des betrachteten Produktspektrums.

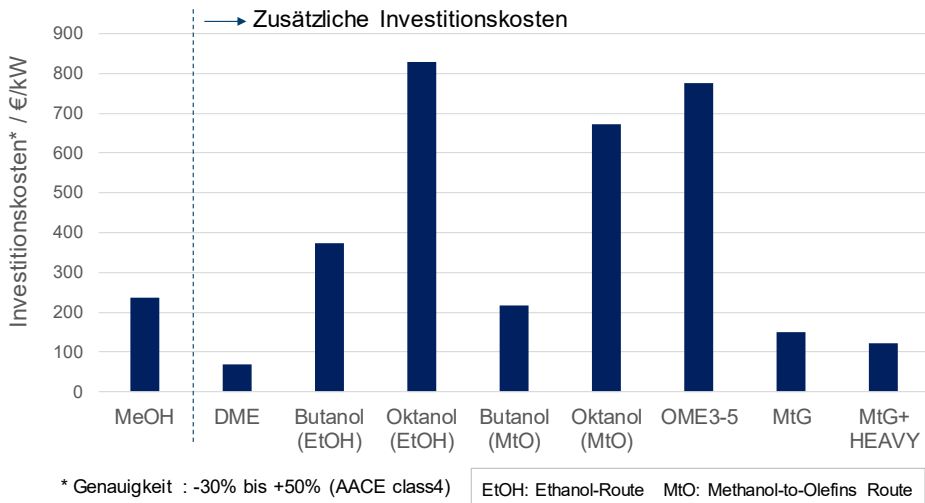
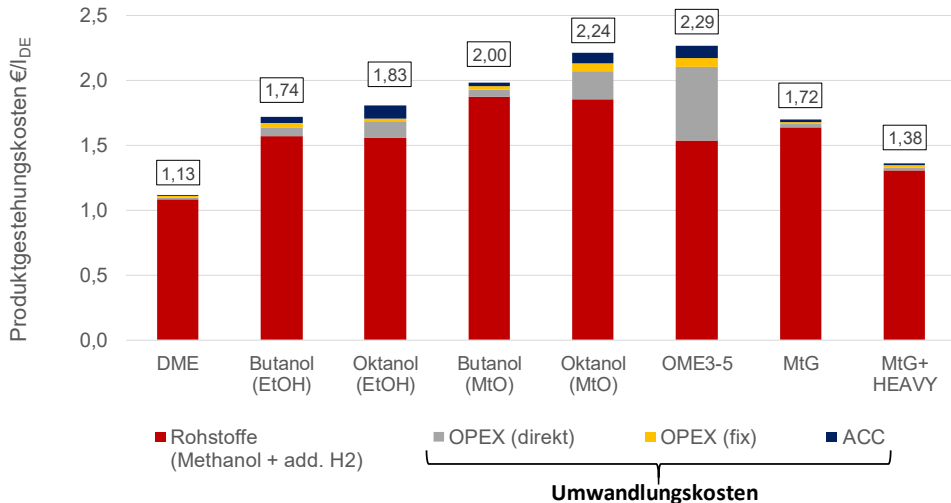


Abbildung 7-2: Auf die Output-Leistung von 300 MW normierten Investitionskosten der untersuchten Kraftstoffrouten. Die Investitionskosten ab Dimethylether (DME) stellen die zusätzlichen Investitionskosten der Synthese von Methanol in den jeweiligen Zielkraftstoff dar.

Nachdem die Investitionskosten berechnet worden sind, können mithilfe der Betriebsmittelbedarfe aus den jeweiligen Simulationen die Betriebskosten der Anlage (OPEX) bestimmt werden. Diese setzen sich aus Rohstoffkosten, sowie direkten und fixen Kosten für den Betrieb der Anlage zusammen. Die Rohstoffkosten bestehen aus den Ausgaben für das benötigte Methanol, sowie zusätzliche Kosten für Wasserstoff, welcher bei der Herstellung der höheren Alkohole auf beiden Routen benötigt wird (vergleiche Abbildung 5-22). Direkte Betriebsmittelkosten sind Ausgaben für die Betriebsmittel (Strom, Dampf, Kühlwasser), Arbeitskosten für Personal und Wartung, sowie Patent- und Lizenzgebühren. Fixe Betriebsmittel berücksichtigen Steuern und Versicherungen, sowie Gemein- und administrative Kosten. Zusammen mit den jährlichen Kapitalkosten (*engl.: Annual Capital Cost: ACC*) können die Produktgestehungskosten bestimmt werden. Das Ergebnis für die abgeschlossenen Routen ist für den Basisfall (Szenario 2) von 600 €/t Methanol in Abbildung 7-3 dargestellt. Aufgetragen sind die nach den vorgestellten Kostenkomponenten gruppierten Produktgestehungskosten. Für den Basisfall ergeben sich Produktgestehungskosten mit einer Bandbreite zwischen 1,13 bis 2,29 €/l_{DE}. Die Produktgestehungskosten werden dabei bei allen Kraftstoffrouten von den Rohstoffkosten in Rot dominiert. Die Kosten, welche durch den Betrieb der Anlage zur Synthese des Folgeproduktes hervorgerufen werden (Umwandlungskosten), sind im Vergleich gering. Diese liegen zwischen 0,05 €/l_{DE} (MtG+HEAVY) bis 0,73 €/l_{DE} (OME₃₋₅). DME weist aufgrund der niedrigsten zusätzlichen Investitionskosten, sowie dem höchsten Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad (siehe Abbildung 5-22) die geringsten Umwandlungs- und Produktgestehungskosten auf. Die Erzeugung von Butanol ist über die Ethanol-Route mit 1,74 €/l_{DE} günstiger, als über die MtO-Route mit 2,00 €/l_{DE}, obwohl diese niedrigere Investitionskosten aufweist (siehe Abbildung 7-2). Dies ist auf den geringeren Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad der MtO-Route zurückzuführen, wodurch die Rohstoffkosten in Rot höher ausfallen, als bei der Ethanol-Route. Durch eine Berücksichtigung einer Vergütung des in der MtO-Route anfallenden Nebenproduktes (vergleiche Kapitel 5.2.4) würden die Produktgestehungskosten dieser Route sinken. Die höchsten Produktgestehungskosten weist OME₃₋₅ auf. Dabei wurde hier Route A mit dem höchsten Wirkungsgrad der drei untersuchten Routen gewählt. Deutlich zu erkennen in Abbildung 7-3 ist der große Anteil der direkten Betriebsmittel für OME₃₋₅, welche auf den signifikanten Dampfbedarf (vergleiche Tabelle 5-11) zurückzuführen sind. Innerhalb der Bewertung der MtG-Synthese wird erneut der Einfluss der Bilanzierung deutlich. Wird allein das Stabilbenzin als zu verkaufendes Produkt definiert liegen die Produktgestehungskosten mit 1,72 €/l_{DE} auf dem Niveau der Butanolerzeugung über die Ethanolroute. Wird das als Koppelprodukt erzeugte Schwerbenzin mitbilanziert, sinken die Produktgestehungskosten auf 1,38 €/l_{DE}. Weitere Kostensenkung wäre durch einen Verkauf eines Teils der produzierten leichten Gase als LPG (*Liquidified Petroleum Gas*) möglich.



1l DE = 35,9 MJ; 1l GE = 32,2 MJ → Umrechnung → 1€/l_{DE} ≈ 0,90 €/l_{GE}
zusätzlicher Wasserstoff @ 3€/kg

Abbildung 7-3: Produktgestehungskosten der Zielkraftstoffe für einen Methanolpreis von 600 €/t und zusätzlichen Wasserstoffkosten vor Ort von 3 €/kg. Kosten sind auf einen Liter Dieseläquivalent (1 l_{DE} = 35,9 MJ) normiert.

In Abbildung 7-3 stellen die Rohstoffkosten den mit Abstand größten Anteil der Produktgestehungskosten dar. Der bei der Produktion der höheren Alkohole benötigte, zusätzliche Wasserstoff macht dabei maximal 5 % der Rohstoffkosten aus, sodass die Ausgaben für Methanol für alle Kraftstoffrouten dominieren. Daher zeigt Abbildung 7-4 abschließend den Einfluss der Methanolkosten auf die Produktgestehungskosten der untersuchten Kraftstoffe. Für einen Bereich von 200-1000 €/t Methanol sind die Produktgestehungskosten aufgetragen, wobei die in Tabelle 7-1 definierten Szenarien in Kästen hinterlegt sind. Die Werte für 600 €/t entsprechen demnach der Summe der in Abbildung 7-3 aufgeführten Kostenkomponenten. Die Abbildung zeigt erneut die starke Abhängigkeit der Produktgestehungskosten von den Ausgaben für den Rohstoff Methanol. Für den günstigsten Fall von DME können im langfristigen Szenario (400 €/t Methanol) Kosten von 0,81 €/l_{DE} erreicht werden. Für den gleichen Kraftstoff steigen die Kosten im kurzfristigen Szenario (800 €/t Methanol) auf 1,54 €/l_{DE}. Aufgrund der niedrigeren Investitionskosten, aber schlechteren Methanol-to-Fuel Wirkungsgraden der MtO-Routen zu den höheren Alkoholen Butanol und Oktanol gegenüber den Ethanol-Routen, sinkt die Differenz der Produktgestehungskosten beider Routen bei geringen Methanolkosten und nimmt mit steigenden Methanolkosten zu. Somit zeigt der ökonomische Vergleich der mithilfe von Prozesssimulationen entwickelten Erzeugungsrouten zu höheren Alkoholen, dass über die Ethanol-Route geringere Produktgestehungskosten zu erwarten sind, wodurch diese Route vielversprechend erscheint. Zur Erreichung dieser Zielwerte wird weitere chemische

Grundlagen- und Katalysatorforschung benötigt. Die hohe technologische Reife der Einzelschritte der MtO-Route verspricht eine schnellere Verfügbarkeit auf diesem Weg, wobei die Gesamtprozesskette noch nicht demonstriert worden ist. MtG zeigt insbesondere inklusive der Berücksichtigung der Schwerbenzinfraction vielversprechende Produktgestehungskosten. Für das optimistische Szenario 1 werden $0,94 \text{ €/l}_{\text{DE}}$ erreicht. Pro Liter Benzinäquivalent ($32,2 \text{ MJ}$, gasoline equivalent: GE) entspricht dies einem Wert von $0,84 \text{ €/l}_{\text{GE}}$. Im Vergleich zum durchschnittlichen Nettopreis für fossile Kraftstoffe im Jahr 2019 in der EU von $0,59 \text{ €/l}_{\text{DE}}$ [323] zeigen alle gezeigten Kraftstoffe erhöhte Produktgestehungskosten. Dabei zeigt das erzeugte MtG den Vorteil, das Produkt ohne Limitierung fossilem Kraftstoff beizufügen, wodurch den Preisanstieg in Stufen durchgeführt werden kann.

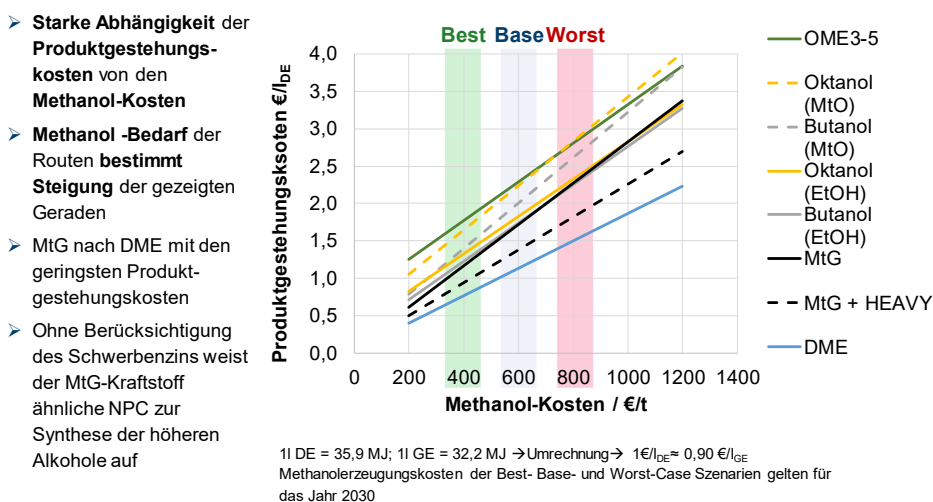


Abbildung 7-4: Produktgestehungskosten in Abhängigkeit der Methanolkosten. Die in Tabelle 7-1 definierten Szenarien sind dabei in Kästen hinterlegt

Abschließend zeigt Abbildung 7-5 eine Sensitivitätsanalyse der ökonomischen Analyse der drei Zielkraftstoffe MtG, OME₃₋₅ und Butanol über die MtO-Route. Oben links sind die sechs variierten Kostenparameter jeweils mit dem Basiswert, sowie einem Worst-Case (Lower bound) und einem Best-Case (Upper bound) angegeben. Die Variation der Methanolkosten ist dabei analog zu der bereits in Abbildung 7-4 gezeigten Ergebnisse. Die Tornado diagramme im unteren Teil der Abbildung zeigen auf, dass die Methanolkosten der mit Abstand größte Einflussfaktor auf die Produktgestehungskosten ist. Bei Prozessrouten mit hohen Investitions- und Betriebsmittelkosten, wie die OME₃₋₅ Synthese, kann hier ebenfalls ein signifikanter Einfluss beobachtet werden. Bei MtG und Butanol zeigt die Variation der weiteren Kostenparameter nur einen geringen Einfluss.

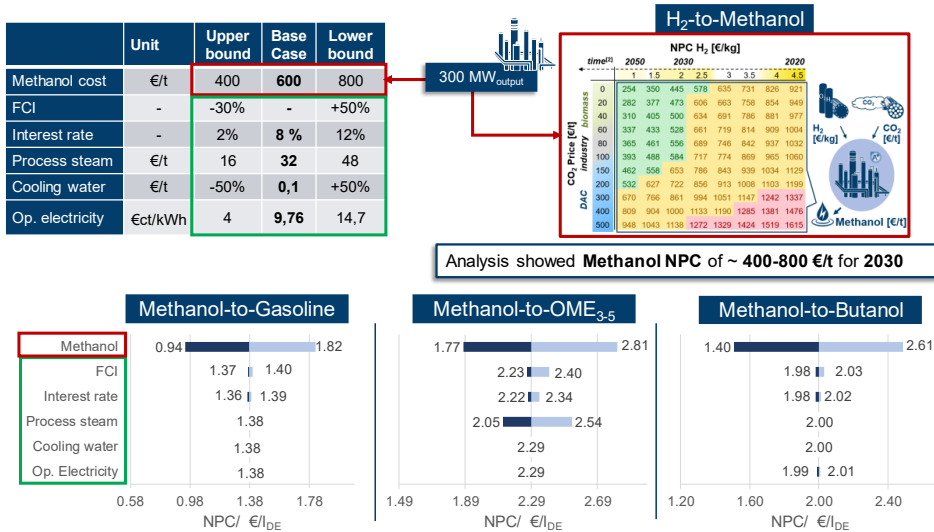


Abbildung 7-5: Sensitivitätsanalyse der Ökonomischen Analyse ausgewählter Zielkraftstoffe

8 Ergebnisse Arbeitspaket E4: Systemanalytische Betrachtung

Ziel des Arbeitspaketes E4 – Systemanalytische Betrachtung – ist die Ergebnisse des Projektes (Produktion, Nutzung & Querschnittsthemen) zusammenzuführen und eine Markteinführungsstrategie für unterschiedliche Mobilitätskonzepte zu entwickeln. Hierzu wird in Kapitel 8.3 eine Bewertungsmatrix der Kraftstoffe entwickelt, aus welcher Rückschlüsse für mögliche Markteinführungsoptionen in Kapitel 8.1 gefolgert werden können. Die grundsätzlichen Optionen zur Produktion von strombasierten Kraftstoffen zeigt dabei Abbildung 8-1. Für einen kurzfristigen Markteintritt ist eine Produktion im Inselbetrieb (*off-grid*) möglich (a) [324]. Dabei wird eine erneuerbare Stromquelle (z.B. offshore Windpark) exklusiv für die Produktion der Kraftstoffe genutzt und ist somit von der Netzinfrastruktur getrennt. In einem langfristig (2050) vollständig auf erneuerbaren Energien basierendem Energiesystem ist eine Produktion zum Lastausgleich möglich und notwendig (b). Zeitlich zwischen diesen beiden Optionen liegt Option (c). Diese stellt einen Import von strombasierten Kraftstoffen aus Vorzugsbieten für erneuerbare Energieproduktion dar. Hierzu wurde innerhalb des Verbundvorhabens eine Systembetrachtung durchgeführt und in *Advances in Applied Energy* veröffentlicht [320]. Die Ergebnisse unterstützen die in Kapitel 7.1 definierten Szenarien für zukünftige Methanolgestehungskosten und werden in Kapitel 8.1 vorgestellt.

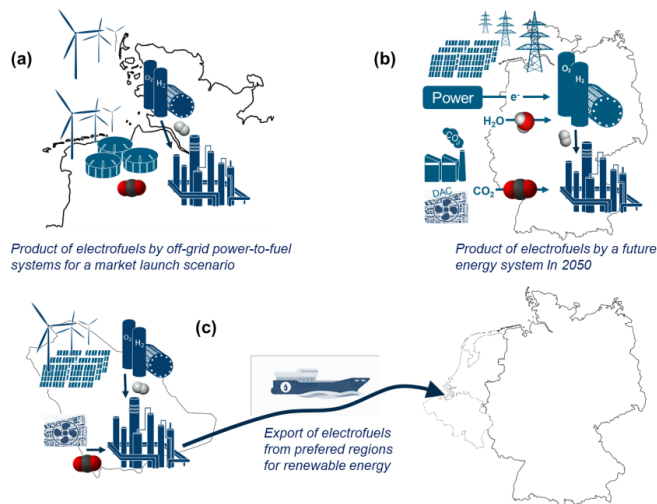


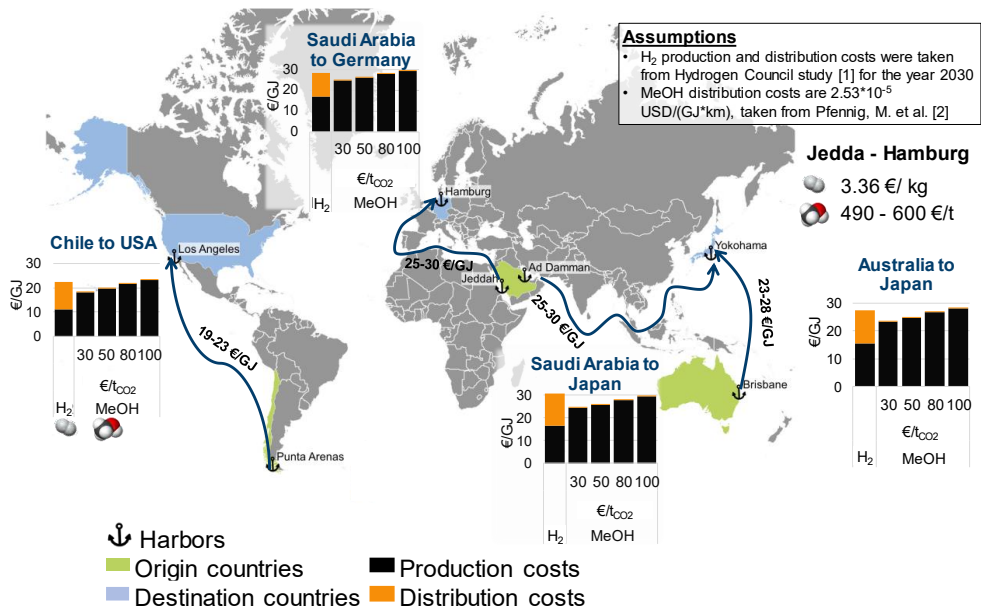
Abbildung 8-1: Grundsätzlich Mögliche Optionen zur Produktion von strombasierten Kraftstoffen (Electrofuels)

In Kapitel 8.2 werden im Anschluss die ökonomischen Ergebnisse mit alternativen Kraftstoffgestehungsrouten verglichen, bevor die angesprochene Bewertungsmatrix der Kraftstoffe vorgestellt und diskutiert wird.

8.1 Methanolimport aus Vorzugsgebieten

Wie in der Einleitung erläutert, wurde die Option des Imports erneuerbaren Methanols in einer Studie detailliert analysiert und die Ergebnisse veröffentlicht [320]. Hintergrund der Studie ist der Fakt, dass in Vorzugsregionen außerhalb Europas erneuerbarer Strom zu signifikant geringeren Kosten produziert werden kann. Zum Transport dieser Energie ist zuerst eine Umwandlung in Wasserstoff notwendig. Anschließend kann Wasserstoff oder eines seiner Derivate in die jeweiligen Regionen transportiert werden. Für energieimportierende Regionen beinhalten die Endpreise für die erneuerbaren Energieträger dann allerdings nicht nur die Produktions-, sondern auch die Transportkosten. Da Methanol ein flüssiger Energieträger ist, sind seine Handhabungs- und Transporteigenschaften im Vergleich zu Alternativen im gasförmigen Zustand bei Atmosphärendruck vorteilhaft. Daher werden in der Studie die Gesamtkosten am Hafen von flüssigem (kryogenem) Wasserstoff im Vergleich zu Methanol berechnet.

Für diesen Vergleich wurden die Input-Werte für die Wasserstoffproduktion und -verteilung aus einer aktuellen Studie des Hydrogen Council [70] übernommen. Für das Jahr 2030 werden Wasserstoffproduktionskosten zwischen 1,35-2 \$/kg für drei globale Produktionsstandorte (Chile, USA und Saudi-Arabien) angegeben, wobei die Investitionskosten für die Elektrolyse 400 \$/kW und die Stromkosten für erneuerbare Energien durchschnittlich 20 \$/MWh betragen. Diese Werte stehen im Einklang mit vergleichbaren neueren Studien [67-69] (vergleiche auch Kapitel 2.2). Die Methanolproduktionskosten wurden für die Wasserstoffkosten des Hydrogen Councils für verschiedene CO₂-Preise mithilfe der Kostenmatrix in Abbildung 7-1 und die Transportkosten nach Pfenning et al. [325] bestimmt. Somit konnten die Wasserstoff- und Methanolimportkosten am Zielhafen miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse sind in einer Übersichtskarte in Abbildung 8-2 dargestellt. Für jede Herkunftsland-/Ziellandkombination zeigt ein eigenes Diagramm die jeweiligen Ergebnisse. Zum Vergleich der Kosten für Wasserstoff und Methanol im Bestimmungshafen wird die energiespezifische Einheit €/GJ auf der Grundlage des unteren Heizwertes verwendet. Der jeweils erste Balken stellt die Wasserstoffproduktions- (engl. *production costs*) und Transportkosten (engl. *distribution costs*) dar, die dem Hydrogen Council [70] entnommen sind. Die folgenden vier Balken zeigen die ermittelten Produktionskosten für Methanol auf der Grundlage der Wasserstoffkosten am Herkunftsort für einen Bereich von CO₂-Preisen von 30-100 €/t_{CO2} plus die jeweiligen Transportkosten.



[1] „Path to hydrogen competitiveness: A cost perspective“ hydrogen Council 2020, available under <https://hydrogencouncil.com/en/path-to-hydrogen-competitiveness-a-cost-perspective/>

[2] Pfennig, M. et al., Mittel- und langfristige Potenziale von PtL- und H₂-Importen aus internationalen EE-Vorzugsregionen, Fraunhofer-IWES (2017).

Abbildung 8-2: Wasserstoff- und Methanolimportkosten für vier Kombinationen aus Produktionsländern (engl. *origin countries*) und Importländern (engl. *destination countries*). Diese setzen sich aus Produktionskosten (engl. *production costs*) und Transportkosten (engl. *distribution costs*) zusammen. [320]

Als erste Beobachtung aus allen in Abbildung 8-2 dargestellten Diagrammen lässt sich feststellen, dass die Transportkosten für Methanol im Bereich von 0,20-0,34 €/GJ im Vergleich zu den Transportkosten für Wasserstoff von 11,25-14,17 €/GJ nahezu vernachlässigbar sind. Folglich sinkt der Anteil des Transports des erneuerbaren Energieträgers an den Gesamtkosten von 41-50% für Wasserstoff auf 1-2% für Methanol. Insgesamt liegen die Methanolpreise im Bereich von 18,6-29,7 €/GJ, was 370-591 €/t entspricht. Mit den in Abbildung 7-1 definierten Kategorien werden diese Methanolproduktionskosten im Jahr 2030 alle als "wettbewerbsfähig" eingestuft.

Die zweite Beobachtung aus den vier dargestellten Diagrammen ist, dass die energiespezifischen Kosten für Methanol und Wasserstoff am Hafen innerhalb der dargestellten Randbedingungen für jeden Fall vergleichbar sind. Dies deutet darauf hin, dass die zusätzlichen Kosten für die Aufbereitung von Wasserstoff zu Methanol in einigen Fällen durch den deutlich günstigeren Transport von flüssigem Methanol gegenüber flüssigem Wasserstoff ausgeglichen werden. Methanol ist bei Kohlendioxidpreisen von 30 und 50 €/ t_{CO2}

zunächst günstiger und wird je nach Herkunftsland-/ Ziellandkombination teurer, sobald ein bestimmter Kohlendioxidpreis überschritten wird. Diese kritischen Preise liegen im Bereich von 80-100 €/t_{CO2}, mit Ausnahme von Saudi-Arabien nach Japan, wo selbst bei 100 €/t_{CO2} Methanol im Hafen noch etwas günstiger ist.

Vergleicht man die verschiedenen Herkunftsland-/ Ziellandkombinationen, so sind die Kosten zwischen Chile und den USA am niedrigsten, während sie zwischen Saudi-Arabien und Japan am höchsten sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die niedrigsten Wasserstoffproduktionskosten im Jahr 2030 in Chile (ca. 1,35 €/kg) vorhergesagt werden und die längste Transportstrecke von Saudi-Arabien nach Japan zurückgelegt wird.

Fazit Methanolimport

Die technisch-ökonomische Analyse der CO₂-basierten Methanolsynthese an ausgewählten globalen Standorten zeigt, dass bei den für 2030 prognostizierten H₂-Kosten der mögliche erneuerbare Energieträger Methanol für 370-600 €/t in Vorzugsregionen mit günstigen Bedingungen für die erneuerbare Stromerzeugung hergestellt werden kann. Dies könnte eine preislich wettbewerbsfähige Produktion im Vergleich zu Methanol auf fossiler Basis ermöglichen. Die in Tabelle 7-1 definierten Szenarien für die zukünftigen Methanolproduktionskosten von 400-800 €/t wurden somit validiert.

Wenn das benötigte CO₂ in ausreichender Menge und zu einem Preis von 100 €/t oder weniger im Herkunftsland zur Verfügung steht, ist eine lokale Veredelung von Wasserstoff zu Methanol vergleichbar mit oder sogar günstiger als die Produktion und der Transport von flüssigem Wasserstoff. Ein Hauptgrund dafür ist, dass die Transportkosten von Methanol im Gegensatz zu flüssigem Wasserstoff nur eine untergeordnete Rolle bei den Gesamtkosten am Hafen des Energieimportlandes spielen. Daher eignet sich Methanol als attraktives Power-to-X-Importprodukt, das, wie im Verbundvorhaben gezeigt, eine Basis für vielfältige Anwendungen bietet.

8.2 Vergleich zu alternativen Kraftstoffsyntheserouten

Zur Einordnung der im Verbundvorhaben erzielten Ergebnisse in den Gesamtkontext der alternativen Kraftstoffproduktion für den Verkehrssektor werden im folgenden Kapitel die Produktgestehungskosten der methanolbasierten Kraftstoffe des Projektes mit Literaturangaben verglichen. Ergänzend zu Abbildung 2-1 gibt Abbildung 8-3 dabei einen Überblick über die zur Verfügung stehenden Alternativen aus Wasserstoff und Kohlendioxid, sowie aus Biomasse. Auf Basis von Wasserstoff und Kohlendioxid ist über die Fischer-Tropsch (FT) Synthese die Herstellung der Kraftstoffe Benzin, Diesel und Kerosin möglich, vergleiche auch Kapitel 2.1. Ebenfalls kann über eine Methanisierung synthetisches Erdgas (CNG: engl. *compressed natural gas*) hergestellt werden. Auf Grundlage von Biomasse können unterschiedliche Produkte gewonnen werden. Über eine Fermentation von Biomasse entsteht

Ethanol (vergleiche Kapitel 3.2.1), welches entweder als Reinstoff oder als Zumischkomponente in Ottomotoren verwendet werden kann. Aus Pflanzenölen kann entweder durch Hydrierung hydrierte Pflanzenöle (HVO: engl. *hydro treated vegetable oil*) oder durch Reaktion mit Methanol Fettsäuremethylester (FAME: *fatty acid methyl ester*) gewonnen werden. Beide Produkte eignen sich für die Verwendung in kompressionsgezündeten Motoren (Biodiesel).

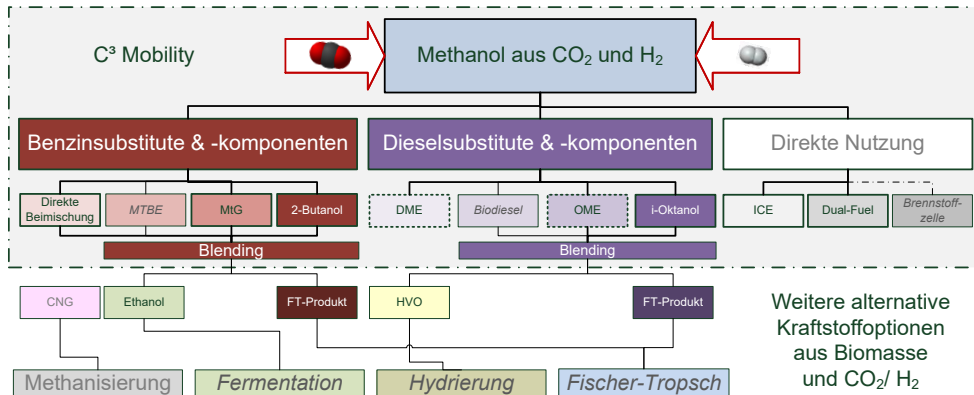
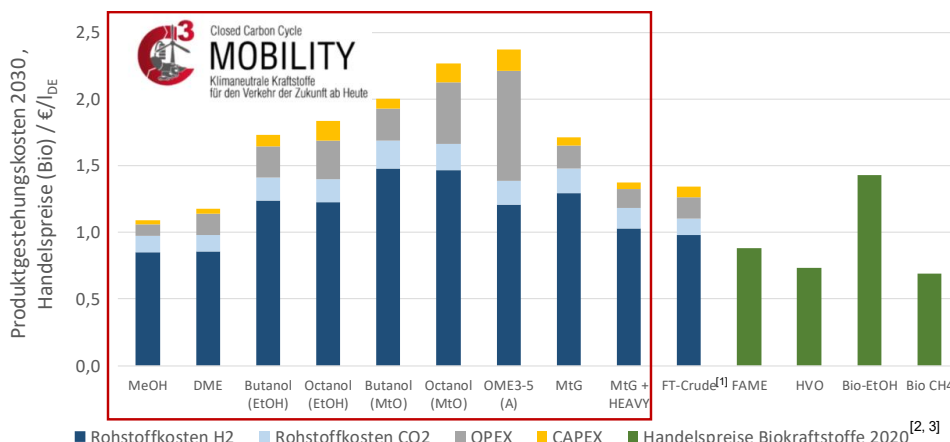


Abbildung 8-3: Überblick über alternative Kraftstoffoptionen aus Biomasse und CO₂/H₂

Die Kosten der alternativen Kraftstoffoptionen aus Abbildung 8-3 wurden den im Verbundvorhaben untersuchten methanolbasierten Kraftstoffen gegenüber gestellt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 8-4. Aufgetragen sind die Produktgestehungskosten der in Verbundvorhaben analysierten Kraftstoffe (vergleiche Abbildung 7-3), die Produktgestehungskosten für ein Fischer-Tropsch Rohprodukt (FT Crude) nach Schemme [20] für die gleichen Randbedingungen (Szenario 2: Basisfall, 600 €/t_{Methanol}), sowie die aktuellen Handelspreise für die erwähnten Biokraftstoffe [326, 327]. Zum Vergleich mit dem ebenfalls auf Wasserstoff und Kohlendioxid basierten Fischer-Tropsch Route wurden die in Abbildung 7-3 in Rot gezeigten Methanolkosten in Wasserstoff und CO₂ Kosten aufgeteilt. Dabei entsprechen Kosten von 2,5 €/kg_{H₂} und 50 €/t_{CO₂} der im Basisfall definierten Methanolkosten von 600 €/t.

Der Vergleich mit der ebenfalls auf Wasserstoff basierenden FT-Route zeigt, dass das gewonnene FT Rohprodukt mit 1,34 €/l_{DE} zu vergleichbaren Preisen wie das MtG-Produkt inklusive Schwerbenzinfraction produziert werden kann. Hervorzuheben ist, dass es sich bei dem FT-Rohprodukt um bereits in Kettenlängen aufgeteilte Diesel und Kerosinfractionen handelt, welche allerdings jeweils aufbereitet und veredelt werden müssen. Diese Schritte gehen sowohl mit einem Wirkungsgradrückgang, als auch mit einer Erhöhung der Produktgestehungskosten einher. Somit kann festgehalten werden, dass die MtG und FT-Route auf einem ähnlichen Preisniveau liegen. Gegenüber den untersuchten Alkohol- und OME-Routen weist die FT-Route daher auch deutlich geringe Herstellungskosten auf. Die

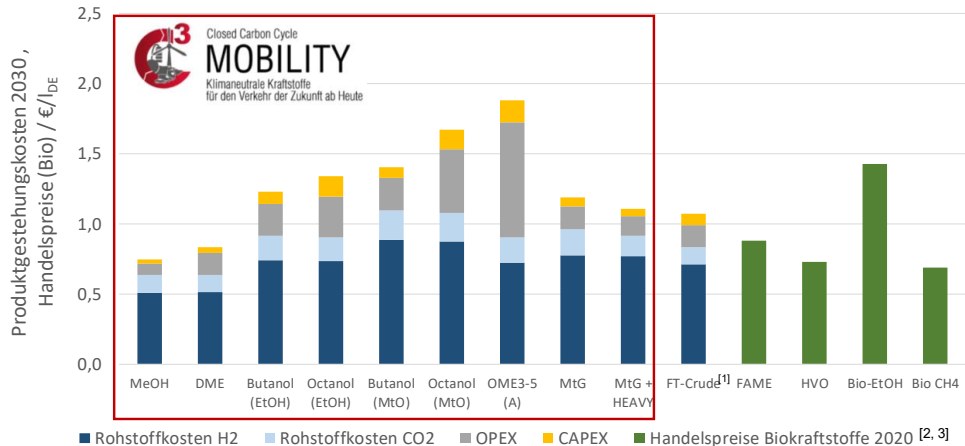
Synthese von Methanol und Dimethylether bleiben im Bereich der wasserstoffbasierten Synthesen die Kraftstoffe mit den geringsten energiespezifischen Produktgestehungskosten. Der Vergleich der für 2030 im Basisfall prognostizierten Produktgestehungskosten der wasserstoffbasierten Kraftstoffrouten zu den in grün in Abbildung 8-4 gezeigten aktuellen Handelspreisen der Biokraftstoffe zeigt, dass die biobasierten Kraftstoffe deutliche Preisvorteile aufweisen. Einzig die Handelspreise für Bio-Ethanol liegen mit 1,43 €/l_{DE} auf einem vergleichbaren Niveau, wobei hier die Preise in der Zeitspanne von 2018 bis 2020 um mehr als 70 % gestiegen sind [326]. Zudem wird darauf hingewiesen, dass in Abbildung 8-4 Produktgestehungskosten mit Handelspreisen verglichen werden.



[1] Schemme, S., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H2 und CO2*. RWTH Aachen, 2020. [2] UFOP 2020/2021 https://www.ufop.de/files/7216/1649/5848/UFOP_SupplyReport_2020-2021_120321.pdf
[3] Branchenbarometer Biomethan 2021

Abbildung 8-4: Einordnung der Ergebnisse mit weiteren alternativen Kraftstoffrouten: C³-Kraftstoffe und Fischer-Tropsch (FT) Crude mit **Randbedingungen des Szenario 2: Basisfall 2030** (2,5 €/kg_{H2}, 50 €/t_{CO2} → **600 €/t_{MeOH}**). Gegenüberstellung mit aktuellen Handelspreisen für Biokraftstoffe [326, 327]

Die Differenz zwischen den wasserstoff- und biobasierten Kraftstoffen sinkt entsprechend, falls die optimistischen Randbedingungen des Szenario 1 (1,5 €/kg_{H2}, 50 €/t_{CO2} → **400 €/t_{MeOH}**) angenommen werden. Wie bereits in Abbildung 7-4 gezeigt, sinken die Produktgestehungskosten um 1 €/l_{DE}. Im optimistischen Szenario können somit wasserstoffbasierte Kraftstoffe im Jahr 2030 auf dem Niveau aktueller Biokraftstoffhandelspreise produziert werden. Beim Vergleich dieser beiden Kraftstoffgruppen muss allerdings immer das in Kapitel 3.2 thematisierte Mengenpotenzial der Biomasse berücksichtigt werden.



[1] Schemme, S., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H2 und CO2*. RWTH Aachen, 2020. [2] UFOP 2020/2021 https://www.ufop.de/files/7216/1649/5848/UFOP_SupplyReport_2020-2021_120321.pdf [3] Branchenbarometer Biomethan 2021

Abbildung 8-5: Einordnung der Ergebnisse mit weiteren alternativen Kraftstoffrouten: C³-Kraftstoffe und Fischer-Tropsch (FT) Crude mit **Randbedingungen des Szenario 1: Optimistisch 2030** (1,5 €/kg_{H2}, 50 €/t_{CO2} → **400 €/t_{MeOH}**). Gegenüberstellung mit aktuellen Handelspreisen für Biokraftstoffe [326, 327]

8.3 Fazit - Bewertungsmatrix der Kraftstoffrouten

Die bisherigen Unterkapitel der systemanalytischen Betrachtung haben zum Einen gezeigt, dass Methanol aus Vorzugsgebieten ab dem Jahr 2030 zu mit fossilem Methanol konkurrenzfähigen Preisen importiert werden kann. Zum Anderen zeigte der Vergleich der Kraftstoffe des Verbundprojekts mit der Fischer-Tropsch Route Produktgestehungskosten auf dem Niveau der Benzinsynthese basierend auf Methanol. Der Vergleich mit Biokraftstoffen zeigte mindestens mittelfristig Preisvorteile für die auf Biomasse basierten Kraftstoffe. Somit kann geschlossen werden, dass die auf Methanol basierenden Kraftstoffe vielversprechend für den Einsatz im Verkehrssektor sind. Um einen abschließenden Überblick über die Ergebnisse der untersuchten methanolbasierten Kraftstoffe im Verbundvorhaben zu erhalten, wurde die bereits erwähnte Bewertungsmatrix erstellt. Diese enthält verschiedene Bewertungskriterien der Kraftstoffe, welche sowohl die Produktion als auch die Anwendung berücksichtigen. Aus dieser Matrix können Rückschlüsse für Markteinführungsoptionen der untersuchten Kraftstoffe gezogen werden. Die notwendigen Informationen wurden im Konsortium in gemeinsam durchgeführten Workshops erarbeitet. Somit enthält die in Abbildung 8-6 aufgeführte Bewertungsmatrix Ergebnisse aus dem gesamten Verbundvorhaben. Auf die jeweiligen Abschlussberichte wird verwiesen. Die zugrunde liegenden Zahlenwerte der quantitativen Bewertungskriterien sind im Anhang in Kapitel 10.2 hinterlegt.

Die bewerteten Kraftstoffe wurden in ottomotorische (fremdgezündete) und dieselmotorische (kompressionsgezündete) Anwendung aufgeteilt. Je Bewertungskriterium wurden eine Skala von „++“ (positiv) über „o“ (neutral) bis „-“ (negativ) entwickelt und die Abstufung definiert. Die jeweiligen Bedeutungen der Kriterien, sowie die Einteilung in die Bewertungsskala ist unterhalb der Bewertungsmatrix angegeben. Nicht bewertbare oder nicht zutreffende Kombinationen aus Bewertungskriterium und Kraftstoffrote werden mit „/“ gekennzeichnet.

Innerhalb der Bewertungskategorie **Power-to-Fuel Wirkungsgrad** schneiden Methanol und DME mit Wirkungsgraden über 55 % im Vergleich am besten ab (vergleiche auch Kapitel 5.4). Somit können in diesen Kraftstoffen der höchste Anteil der ursprünglich verfügbaren erneuerbaren Energie gespeichert werden. Positiv wird zudem ebenfalls der Wirkungsgrad der MtG Synthese inklusive der Schwerbenzinfraction bewertet.

Mit einem **Heizwert** über 40 MJ/kg schneidet das MtG Produkt in dieser Kategorie am besten ab, wodurch die an Bord zu speichernde Masse an Kraftstoff gegenüber den anderen Kraftstoffen sinkt. Der höhere Alkohol Oktanol schneidet mit einem Heizwert von etwa 37,6 MJ/kg ebenfalls positiv ab, Methanol wird dagegen mit einem Heizwert kleiner 25 MJ/kg (19,9 MJ/kg) negativ („-“) bewertet.

Der **motorische Wirkungsgrad gegenüber dem Referenzkraftstoff** steigt für Methanol und Butanol und verhält sich bei den anderen Kraftstoffen neutral (vergleiche Abschlussberichte der Arbeitspakete C).

Die energiespezifischen **Produktgestehungskosten** werden erneut für Methanol und DME am besten bewertet. Im Basisfall (600 €/t Methanol) liegen diese unter 1,20 €/l_{DE} (DE: Dieseläquivalent: 35,9 MJ). Geringe Produktgestehungskosten erleichtern dabei die Chancen für einen erfolgreichen Markteintritt des Kraftstoffes. Anhand der Bewertungsmatrix ist der Zusammenhang aus Power-to-Fuel Wirkungsgrad und Produktgestehungskosten durch die annähernd gleiche Bewertung der Kraftstoffe gut zu erkennen. Allein Oktanol und OME₃₋₅ werden innerhalb der Produktgestehungskosten noch eine Stufe in der Bewertungsskala schlechter eingestuft. Dies ist in den hohen Investitionskosten begründet, welche in den nächsten zwei Bewertungskategorien analysiert werden.

Zunächst werden die **Gesamtinvestitionskosten** bewertet, welche die Methanolsynthese und die zusätzliche Synthese zum Folgeprodukt beinhalten. Mit unter 200 € pro kW Syntheseleistung weisen die Methanol- und DME-Synthese die geringsten Kosten aufgrund der kleinsten Anzahl an Umwandlungsschritten auf.

Werden nur die **zusätzlichen Investitionskosten ab Methanol zu den Folgeprodukten** betrachtet, zeigt sich die MtG Synthese ebenfalls sehr positiv. Diese Kategorie wurde aufgrund der Annahme des Imports von Methanol eingeführt und zeigt somit die lokal zu tätigen Investitionskosten. Geringe zusätzliche Investitionskosten vereinfachen dabei die Markteinführung des Kraftstoffes. Aufgrund der Umwandlung von Methanol in Benzin in nur

einem Schritt nach dem Verfahren von CAC, sind die zusätzlichen Investitionskosten mit < 200 €/kW gering.

Innerhalb der Bewertungskategorie „**Kompatibilität der Kraftstoff zur bestehenden Infrastruktur**“ ist das synthetisch erzeugte Benzin eindeutig am besten zu bewerten, da es direkt ohne Einschränkung verwendet werden kann. Alle anderen Kraftstoffe weisen eine moderate Kompatibilität auf, siehe Definition der Bewertungsskala in Abbildung 8-6. Die Bewertungskategorie „**Kompatibilität mit bestehender Fahrzeugflotte**“ wurde in die zwei Unterkategorien „Blend“ und als „Reinkomponente“ aufgeteilt. Der Grund hierfür ist, dass nur das MtG-Produkt **als Reinkomponente** ohne Einschränkungen verwendet werden kann („++“) und bei allen anderen Kraftstoffen Hard- und Softwareänderung vorgenommen werden müssen, was die Kompatibilität zu bestehenden Fahrzeugflotte stark einschränkt („- -“). Hervorzuheben ist hier, dass für den Kraftstoff DME Retrofittingmaßnahmen, beispielsweise zur Umrüstung von Flottenfahrzeugen auf DME, aktiv erforscht werden. **Als Blend** sind neben dem synthetischen Benzin auch Butanol, Oktanol und OME₃₋₅ in den im Verbundvorhaben festgestellten Zumischgrenzen (vergleiche Abschlussberichte Arbeitspakete C) ohne Einschränkungen verwendbar. Methanol ist bis zu 3 Vol.% ohne Einschränkungen zumischbar.

Die **industrielle Erfahrung** wird basierend auf dem *Technology Readiness Level* nach De Rose, Buna [328] bewertet. Dabei werden Methanol, DME und die MtG-Synthese mit der höchsten Stufe 9 bewertet, was der Definition „*Full commercial application, technology available for consumers*“ entspricht. Somit eignen sich diese drei Kraftstoffe für eine Markteinführung wasserstoffbasierter Kraftstoffe auf Basis von Methanol. Da die Butanolsynthese über den Zwischenschritt MtO aus jeweils bereits kommerziell verfügbaren Einzelschritten besteht, wurde diese Syntheseroute ebenfalls positiv („+“) in Hinsicht der industriellen Erfahrung bewertet. Alle weiteren Syntheserouten weisen ein TRL von 5 oder weniger auf und befinden sich somit höchstens im Prototypenmaßstab.

Hinsichtlich des **Schadstoffausstoßes** konnte im Verbundvorhaben gezeigt werden, dass alle untersuchten Kraftstoffen einen positiven Effekt aufweisen. Diese Eigenschaft ist besonders im Hinblick auf die Akzeptanz dieser Kraftstoffe positiv zu bewerten, welche Voraussetzung für eine Markteinführung ist. Insbesondere bei der Verbrennung von Methanol und DME zeigten sich viel geringere Schadstoffemissionen (vergleiche Abschlussberichte der Arbeitspakete C).

Als weiteres quantitatives Bewertungskriterium wurde das **aktuelle Marktvolumen** der Kraftstoffe analysiert. Die Zahlenwerte sind wieder im Anhang im Kapitel 10.2 hinterlegt. Hierbei erleichtern bereits aktuell hohe Marktvolumina eine Markteinführung der alternativen Kraftstoffe. In dieser Kategorie schneiden insbesondere MtG- und die Methanolsynthese sehr gut ab, da das aktuelle globale Marktvolumen über 100 Mt pro Jahr beträgt. Da der Zielmarkt für das synthetisch erzeugte Benzin dem fossilen Benzinmarkt entspricht, liegt das Marktvolumen hier noch einmal deutlich über der globalen Methanolproduktion. Butanol und

DME weisen mit 5-10 Mt Produktion pro Jahr bereits eine signifikante Produktionsmenge auf und werden daher neutral bewertet. Oktanol und OME sind dagegen mit Produktmengen von 1 Mt oder weniger aktuell als Nischenprodukte zu bewerten.

Als letztes Bewertungskriterium wurde das **Potenzial zur Sektorenkopplung** der Kraftstoffsynthesen analysiert und außerhalb der Bewertungsskala qualitativ bewertet. Für das Produkt Methanol besteht insbesondere eine Kopplung zur chemischen Industrie, da Methanol zu den Basischemikalien gehört. Weiterhin bietet sich Methanol als erneuerbarer Energieträger an, welcher zum Energieimport verwendet werden kann, vergleiche Kapitel 7.1. In den Synthesen zu den höheren Alkoholen mit MtO als Zwischenschritt fallen als Nebenprodukte kurzkettige Alkene an. Mit diesem hochwertigen Nebenprodukt besteht eine Kopplungsmöglichkeit mit der petrochemischen Industrie. Kann das Nebenprodukt vermarktet werden, sinken dabei die Produktgestehungskosten der höheren Alkohole. Innerhalb der MtG-Synthese ist ebenfalls die Produktion von Diesel und Kerosin als Koppelprodukt möglich. LPG ist in allen Fällen ein anfallendes Nebenprodukt. Somit können auf Basis von Methanol über die Methanol-zu-Kohlenwasserstoffsynthese alle zurzeit im Verkehrssektor verwendeten Kraftstoffe bereitgestellt werden. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Produktion von Diesel und Kerosin eine geringere technologische Reife als die Produktion von Benzin vorweisen. Das Produkt Dimethylether kann im Chemie- und Wärmesektor eingesetzt werden und bietet somit ebenfalls Optionen zur Sektorenkopplung.

Das ebenfalls wichtige Bewertungskriterium „**existierender Rechtsordnungsrahmen**“ wird außerhalb des Verbundvorhabens für alle in der Forschungsinitiative „Energiewende im Verkehr“ gebündelt im Projekt „NormAKraft“ detailliert analysiert. Auf die Ergebnisse wird verwiesen. Grundsätzlich ist ein existierender Rechtsordnungsrahmen Grundlage für einen erfolgreichen Markteintritt alternativer Kraftstoffe.

	Zusammenfassende Kraftstoffbewertung									
	Ottomotorische Anwendung					Dieselmotorische Anwendung				
	Methanol	EtOH-Butanol	MtO-Butanol	MTG (CAC)	MTG + HEAVY (CAC)	DME	EtOH-Octanol	MtO-Octanol	OME3-5 (A)	
Power-to-Fuel Wirkungsgrad	++	0	0	0	++	++	0	+	-	
Motorischer Wirkungsgrad gegenüber Referenzkraftstoff	+	+	+	0	/	0	0	0	0	
Produktgestehungskosten	++	0	0	0	+	++	-	-	-	
Gesamtinvestitionskosten	+	-	-	0	/	+	-	-	-	
Zusätzliche Investitionskosten ab Methanol zu Folgeprodukt	/	+	+	++	/	++	-	-	-	
Kompatibilität zur bestehenden Infrastruktur	0	0	0	++	++	0	0	0	0	
Kompatibilität mit bestehender Blend	+ ¹	++	++	++	++	- ²	++	++	++	
Fahrzeugflotte	++	+	+	++	/	++	-	-	-	
Industrielle Erfahrung (TRL)	++	-	+	++	/	++	-	-	-	
Schadstoffausstoß	++	0 ³	+	+	++ ⁴	++	+	+	+	
Aktuelles Marktvolumen	++	0	0	0	++ ⁴	0	0	0	0	
Chemische Industrie, erneuerbarer Energieträger	/	/	(Petro-) Chemische Industrie (Nebenprodukt: Olefine)	Produktion von Koppelprodukten (Diesel, Kerosin) möglich, LPG als Nebenprodukt	Bewertung folgt	Chemische Industrie + Wärmesektor	/	(Petro-) Chemische Industrie (Nebenprodukt: Olefine)	/	
Potenzial zur Sektorenkopplung	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	
Existierender Rechtsordnungsrahmen	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	Bewertung folgt	
Bedeutung Kriterien	Einheit									
Power-to-Fuel Wirkungsgrad	%	<30	30-35	35-45	45-55	55-60	60-65	65-70	70-75	
Motorischer Wirkungsgrad	MJ/kg	<25	25-30	30-35	35-40	40-45	45-50	50-55	55-60	
Produktgestehungskosten	€/l _{net} / mBase Case (600 €/t MeOH)	Sehr hoch (>2,10)	Hoch (1,80-2,10)	Moderat (1,50-1,80)	Gering (1,20-1,50)	Sehr gering (<1,20)	Sehr gering (<1,20)	Sehr gering (<1,20)	Sehr gering (<1,20)	
Gesamtinvestitionskosten	€/kW	Sehr hoch (>800)	Hoch (600-800)	Moderat (400-600)	Gering (200-400)	Sehr gering (<200)	Sehr gering (<200)	Sehr gering (<200)	Sehr gering (<200)	
Zusätzliche Investitionskosten ab Methanol zum Folgeprodukt	€/kW	Sehr hoch (>800)	Hoch (600-800)	Moderat (400-600)	Gering (200-400)	Sehr gering (<200)	Sehr gering (<200)	Sehr gering (<200)	Sehr gering (<200)	
Kompatibilität zur bestehenden Infrastruktur	-	Keine Kompatibilität (kompletter Neuaufbau einer Infrastruktur)	Geringe Kompatibilität (z.B. Entwicklung neuer Tanksysteme, Neubau von Lagerstätten)	Moderate Kompatibilität (z.B. Austausch Förderpumpen, Tankfahrzeuge)	Gute Kompatibilität (z.B. nur Austausch Dichtungen, ...)	Keine Einschränkung	Keine Einschränkung	Keine Einschränkung	Keine Einschränkung	
Kompatibilität mit bestehender Fahrzeugflotte	-	Hard- und Softwareänderungen	Hard- und Softwareänderungen	Hard- und Softwareänderungen	Hard- und Softwareänderungen	Hard- und Softwareänderungen	Hard- und Softwareänderungen	Hard- und Softwareänderungen	Hard- und Softwareänderungen	
Industrielle Erfahrung (TRL)	-	<4	4-5	6-7	7-8	9	9	9	9	
Schadstoffausstoß	-	Viel höher	Höher	Neutral	Gering	Viel geringer	Viel geringer	Viel geringer	Viel geringer	
Aktuelles Marktvolumen	-	<1	1-5	5-10	10-100	>100	>100	>100	>100	
Potenzial zur Sektorenkopplung	-	Bewertung hinsichtlich REACH, Normen und Verordnungen erfolgt in Normkraft (Ausnahme: höhere Alkohole, da nur Blendkomponente)								
Existierender Rechtsordnungsrahmen	-	Bewertung hinsichtlich REACH, Normen und Verordnungen erfolgt in Normkraft (Ausnahme: höhere Alkohole, da nur Blendkomponente)								

Abbildung 8-6: Zusammenfassende Bewertungsmatrix der Ergebnisse des Verbundvorhabens

9 Zusammenfassung

Im Rahmen des C³-Mobility Projektes wurde die vollständige Produktionskette für eine nachhaltige Herstellung von verschiedenen synthetischen Kraftstoffen auf Basis von erneuerbarem Methanol untersucht. Die Analyse dieser Produktionsverfahren basiert auf den techno-ökonomischen Analysen mittels Prozesssimulationen und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen. Die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse der techno-ökonomischen Analysen werden in Abschnitt 9.1 zusammengefasst. Die theoretischen Analysen wurden im Rahmen des C³-Mobility Projektes durch experimentelle Arbeiten zur Synthese von höheren Alkoholen ergänzt. Die Ergebnisse aus den experimentellen Arbeiten werden in Abschnitt 9.2 zur allgemeinen Zusammenfassung des Projektes hinzugefügt.

9.1 Techno-Ökonomische Bewertung nach den Ergebnissen der Arbeitspakete A, E1 und E3

Abbildung 9-1 fasst die Ergebnisse der Arbeitspakete A, E1 und E3 zusammen.

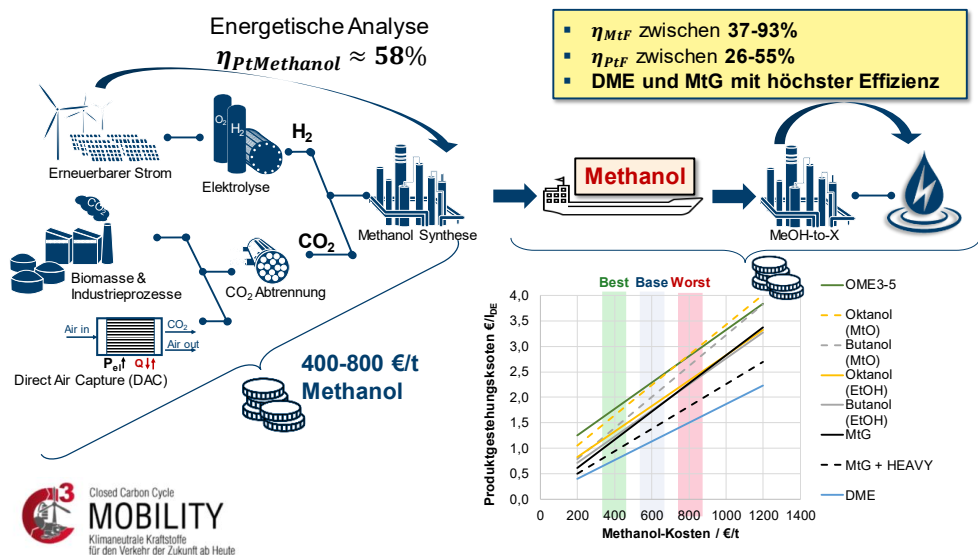


Abbildung 9-1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Arbeitspakete A, E1 und E3

Für die Haupteigenschaften aus Arbeitspaket E4 wird auf die Bewertungsmatrix in Abbildung 8-6 verwiesen. Die Analyse der Methanolsynthese in Arbeitspaket A zeigte einen Power-to-Methanol Wirkungsgrad von 58 %, welcher sowohl stark von der eingesetzten Elektrolysetechnologie als auch der CO₂-Quelle abhängig ist. Dabei wurden die drei CO₂-Quellen Industrie, Biomasse und *Direct Air Capture* untersucht, sowie die drei aktuell verfügbaren Elektrolysetechnologien analysiert. Die ökonomische Analyse der

Methanolsynthese zeigte anschließend Methanolgestehungskosten für das Betrachtungsjahr 2030 zwischen 400-800 €/t mit 600 €/t als Basisfall. Für die Synthesen der Methanol-Folgeprodukte wurden die beiden Leistungskennzahlen Methanol und Power-to-Fuel Wirkungsgrad bestimmt. Diese weisen hohe Bandbreiten von 37-93 %, bzw. 26-55 % auf, wobei die DME und MtG-Synthese die besten Effizienzen zeigen. Dies ist jeweils an einer geringen Anzahl an Umwandlungsschritten und einem niedrigen Betriebsmittelverbrauch begründet. Im Basisfall werden Produktgestehungskosten der Methanol-Folgeprodukte von 1,13 bis 2,29 €/l_{DE} erreicht. Im optimistischen Bestcase für das Jahr 2030 (grün hinterlegt in Abbildung 9-1) sinken diese Kosten auf 0,81 bis 1,77 €/l_{DE}. Diese Kosten liegen oberhalb der aktuellen fossilen Kraftstoffpreise¹. Durch schrittweise Zumischung der alternativen Kraftstoffe kann der Preisunterschied allerdings reduziert werden.

9.2 Analyse der Synthese höherer Alkohole nach den Ergebnissen der Arbeitspakete B2 und B4

Mittels vertiefter Literaturrecherche wurde festgestellt, dass die großindustriell angewendete Guerbet Reaktion eine weitere Alternative zu den bisher ermittelten Reaktionspfaden darstellt. In einer Spezialform dieser Reaktion, der C-Methylierung können Ethanol und Methanol in hohen Selektivitäten bereits bei moderaten Temperaturen zu i-Butanol umgesetzt werden.

Als Katalysator wird insbesondere für Platin eine hohe Selektivität von 88% für die Synthese von i-Butanol gefunden. Der Katalysator neigt jedoch besonders bei Temperaturen über 150°C zu einer raschen Deaktivierung. In Versuchen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an Ethanol hat sich gezeigt, dass die Produktselektivität bei höheren Konzentrationen an Ethanol stark in Richtung höherer Alkohole verschoben wird. Es werden C₄-C₈ Alkohole gebildet. Die Auswahl der Betriebsparameter lässt daher eine breite Produktzusammensetzung zu, die den Anforderungen entsprechend eingestellt werden kann. Für die selektive Synthese von i-Butanol hat es sich besonders vorteilhaft erwiesen unterhalb einer Ethanol Konzentration von 1,6mol/L zu arbeiten. Nachfolgende Screeningversuche von monometallischen Katalysatoren zeigten, dass die TOF der Katalysatoren sehr gut mit dem d-Band Zentrum der Metalle korreliert. Auf dieser Basis konnten leistungsfähige bimetallische Katalysatoren entwickelt werden. Insbesondere der NiPt/C Katalysatoren mit einem Ni:Pt Molverhältnis von 99:1 ist vorteilhaft gegenüber dem reinen Pt/C Katalysator. Neben einer starken Reduktion des Platinanteils, wurde ebenfalls eine erhöhte Selektivität zu i-Butanol von 85.8 % erzielt. In Langzeitversuchen von 24h zeigte der NiPt-Katalysator keine Reduktion der Aktivität, während dies für den Pt/C Katalysator bereits bei 2h deutlich sichtbar wurde. Außerdem zeichnet sich der NiPt/C Katalysator durch eine erhöhte Temperaturstabilität gegenüber höheren Reaktionstemperaturen aus.

¹ Ohne Steuern.

Basierend auf den Ergebnissen der i-Butanol Synthese wurde die 1-Oktanol Synthese mit zwei unterschiedlichen Katalysatorsystemen untersucht. In reinem Ethanol kamen mono und bimetallische Katalysatoren auf Basis von SiO_2 zum Einsatz. In allen Fällen konnten $\text{C}_4\text{-C}_8$ Produkte detektiert werden. Besonders hoch war die Ausbeute an C_8 -Produkten für den NiPt/SiO_2 und Ni/SiO_2 Katalysator. Die Beimischung von Platin hat sich in diesem Fall als nicht signifikant besser erwiesen, was den Katalysator noch ökonomischer macht. In einem weiteren Prozessschritt sind die Katalysatoren mit ausgewählten Aminen funktionalisiert worden, um die Guerbet Reaktion ohne Zugabe von gelöster Base ablaufen zu lassen. Besonders das sekundäre Amin N-Methylaminopropylsilan zeigte katalytische Eigenschaften auf. Es konnten Kondensationsprodukte der Aldolkondensation detektiert werden. Allerdings waren die Ausbeuten unterhalb der Quantifizierungsgrenze. Die mit Amin funktionalisierten Katalysatoren stellen eine potenzielle Gruppe neuartiger Katalysatoren für die Guerbet Reaktion dar. Da die grundlegenden Reaktionsschritte wie Dehydrierung und Aldolkondensation bereits katalysiert werden, ist damit die Heterogenisierung einer wasserunempfindlichen Base, die neben reiner Produkt- auch die Einführung von Stereoselektivität erlaubt, möglich.

Mit der Guerbet-Reaktion konnte daher ein Syntheseweg gefunden werden, mit dem die Alkohole i-Butanol und 1-Oktanol auf CO_2 -basierten Edukten in einer Kohlenstoffeffizienten Synthese hergestellt werden können.

10 Anhang

10.1 Anhang zu Kapitel 5

Tabelle A-1: Produktzusammensetzung der implementierten MtO Synthese nach Wang and Wei [278]

	MtO		
	Gew.-%		
Wasserstoff	0,01%	Ruß MtO	0,10%
Wasser	61,19%		
Methanol	0,14%		
CO	0,10%		
Methan	0,11%		
Ethen	0,93%		
Ethan	0,01%		
Propen	16,16%		
Propan	0,15%		
DME	0,11%		
Buten	9,51%		
Butan	0,48%		
Penten	5,04%		
Pentan	0,50%		
Aceton	0,03%		
Hexen	2,65%		
Hexan	0,66%		
Butanon	0,03%		
Benzol	0,11%		
Hepten	0,32%		
Heptan	0,68%		
Toluol	0,09%		
Octan	0,31%		
Octen	0,27%		
Xylol	0,27%		
Nonen	0,00%		
Nonan	0,00%		

10.2 Anhang zu Kapitel 8

Tabelle A-2: Zahlenwerte der Bewertungsmatrix

Kriterien	Einheit	MeOH	DME	EtOH- Butanol	EtOH- Oktanol	MtO- Butanol	MtO- Oktanol	OME ₃₋₅ (A)	MtG (CAC)	MtG + HEAVY (CAC)
Power-to-Fuel Wirkungsgrad	%	58%	55%	40%	38%	33%	30%	30%	39%	47%
Heizwert	MJ/kg	19,9	27,6	33,1	37,6	33,1	37,6	19,2	43,2	42,8
Motorischer Wirkungsgrad gegenüber Referenz- kraftstoff	%	Siehe Bewertung in Matrix								
Produkt- gestehungs- kosten	€/l _{DE} im Base Case (600 €/t MeOH)	1,09	1,13	1,74	1,83	2,00	2,24	2,29	1,72	1,38
Gesamt- investitions- kosten	€/kW	235	322	708	1182	645	1157	1283	499	409
Zusätzliche Investitions- kosten ab Methanol zum Folgeprodukt	€/kW	-	69	374	828	217	671	766	150	121
Kompatibilität zur bestehenden Infrastruktur		Siehe Bewertung in Matrix								
Kompatibilität mit bestehender Fahrzeugflotte										
Industrielle Erfahrung	TRL									
Schadstoff- ausstoß										
Potenzial zur Sektoren- kopplung										
Existierender Markt (Jährliche Produktion	Mio. t/a	75 [329]	9 [330]	6,5 [112]	1 [113]	6,5 [112]	1 [113]	0.6 [331]	934 [332]	

Literaturverzeichnis

1. Schorn, F., *Erneuerbares Methanol als Ausgangsstoff für die Bereitstellung von flüssigen Kraftstoffen für den Transportsektor (Renewable Methanol as an Intermediate for the Supply of Liquid Fuels for the Transport Sector)*. Phd Thesis in preparation, RWTH Aachen University.
2. Ragauskas, A.J., C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, Jr., J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski, *The path forward for biofuels and biomaterials*. Science, 2006. **311**(5760): p. 484-489.
3. Schaub, G. and A. Vetter, *Biokraftstoffe – Eine Übersicht*. Chemie Ingenieur Technik, 2007. **79**(5): p. 569-578.
4. Peters, R., M. Baltruweit, T. Grube, R.C. Samsun, and D. Stolten, *A techno economic analysis of the power to gas route*. Journal of Co2 Utilization, 2019. **34**: p. 616-634.
5. *Sustainable synthetic carbon based fuels for transport: Policy briefing*. 2017, The Royal Society.
6. *The Future Cost of Electricity-Based Synthetic Fuels*. 2018, Agora Verkehrswende, Agora Energiewende und Frontier Economics.
7. Klerk, A.d., *Fischer-Tropsch fuels refinery design*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(4): p. 1177-1205.
8. Dabelstein, W., A. Reglitzky, A. Schütze, K. Reders, and A. Brunner, *Automotive Fuels*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2016. p. 1-41.
9. *Shell GTL Fuel - Synthetic technology for cleaner air, Technische Details, Version 2.0*. Shell
10. Schmidt, P., W. Weindorf, A. Roth, V. Batteiger, and F. Riegel, *Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel*. 2016, German Environment Agency.
11. Isaacs, S.A., M.D. Staples, F. Allroggen, D.S. Mallapragada, C.P. Falter, and S.R.H. Barrett, *Environmental and Economic Performance of Hybrid Power-to-Liquid and Biomass-to-Liquid Fuel Production in the United States*. Environ Sci Technol, 2021. **55**(12): p. 8247-8257.
12. Ram, M., T. Galimova, D. Bogdanov, M. Fasihi, A. Gulagi, C. Breyer, M. Micheli, and K. Crone, *Powerfuels in a Renewable Energy World - Global volumes, costs, and trading 2030 to 2050*. 2020, LUT University and Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena). Lappeenranta, Berlin.
13. Hobohm, J., A.A.d. Maur, H. Dambeck, D.A. Kemmler, S. Koziel, S. Kreidelmeyer, D.A. Piégss, and P. Wendring, *Status und perspektiven flüssiger energieträger in der Energiewende*. 2018.
14. Ausfelder, F. and H. Ewa Dura, *Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X Technologien*. 2019.

15. Stöcker, M., *Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**: p. 3-48.
16. Chang, C.D., *Hydrocarbons from Methanol*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1983. **25**(1): p. 1-118.
17. Dieterich, V., A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, and S. Fendt, *Power-to-liquid synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: a review*. Energy & Environmental Science, 2020. **13**(10): p. 3207-3252.
18. Werner, M. and G. Wachtmeister, *Dimethylether — Dieselalternativ der Zukunft?* MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 2010. **71**(7): p. 540-542.
19. Burger, J., *A novel process for the production of diesel fuel additives by hierarchical design*. 2012, University of Kaiserslautern.
20. Schemme, S., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂*. 2020, RWTH Aachen University: Jülich. p. 1 Online-Ressource (360 Seiten) : Illustrationen, Diagramme.
21. Held, M., Y. Tönges, D. Pélerin, M. Härtl, G. Wachtmeister, and J. Burger, *On the energetic efficiency of producing polyoxymethylene dimethyl ethers from CO₂ using electrical energy*. Energy & Environmental Science, 2019. **12**(3): p. 1019-1034.
22. Deutz, S., D. Bongartz, B. Heuser, A. Katelhon, L.S. Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos, S. Pischinger, and A. Bardow, *Cleaner production of cleaner fuels: wind-to-wheel - environmental assessment of CO₂-based oxymethylene ether as a drop-in fuel*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(2): p. 331-343.
23. Liu, H.Y., Z. Wang, J. Zhang, J.X. Wang, and S.J. Shuai, *Study on combustion and emission characteristics of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers/diesel blends in light-duty and heavy-duty diesel engines*. Applied Energy, 2017. **185**: p. 1393-1402.
24. Omari, A., B. Heuser, and S. Pischinger, *Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines*. Fuel, 2017. **209**: p. 232-237.
25. Schemme, S., J.L. Breuer, R.C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten, *Promising catalytic synthesis pathways towards higher alcohols as suitable transport fuels based on H₂ and CO₂*. Journal of CO₂ Utilization, 2018. **27**: p. 223-237.
26. Trindade, W.R.D. and R.G. dos Santos, *Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017. **69**: p. 642-651.
27. Nair, P. and H.N. Meenakshi, *Review on the synthesis, performance and trends of butanol: a cleaner fuel additive for gasoline*. International Journal of Ambient Energy, 2021: p. 1-17.
28. Kerschgens, B., L.M. Cai, H. Pitsch, B. Heuser, and S. Pischinger, *Di-n-butylether, n-octanol, and n-octane as fuel candidates for diesel engine combustion*. Combustion and Flame, 2016. **163**: p. 66-78.
29. Hoppe, F., B. Heuser, M. Thewes, F. Kremer, S. Pischinger, M. Dahmen, M. Hechinger, and W. Marquardt, *Tailor-made fuels for future engine concepts*. International Journal of Engine Research, 2015. **17**(1): p. 16-27.

30. Battaglia, P., G. Buffo, D. Ferrero, M. Santarelli, and A. Lanzini, *Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment*. Journal of Co₂ Utilization, 2021. **44**.
31. Lee, B., H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H.-S. Cho, C.-H. Kim, and H. Lim, *Renewable methanol synthesis from renewable H₂ and captured CO₂: How can power-to-liquid technology be economically feasible?* Applied Energy, 2020. **279**.
32. Kourkoupas, D.S., E. Papadimou, K. Atsonios, S. Karellas, P. Grammelis, and E. Kakaras, *Implementation of the Power to Methanol concept by using CO₂ from lignite power plants: Techno-economic investigation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(38): p. 16674-16687.
33. Adnan, M.A. and M.G. Kibria, *Comparative techno-economic and life-cycle assessment of power-to-methanol synthesis pathways*. Applied Energy, 2020. **278**.
34. Detz, R.J., J.N.H. Reek, and B.C.C. van der Zwaan, *The future of solar fuels: when could they become competitive?* Energy & Environmental Science, 2018. **11**(7): p. 1653-1669.
35. Otto, A., *Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 268. 2015, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. VIII, 272 S.
36. Roode-Gutzmer, Q.I., D. Kaiser, and M. Bertau, *Renewable Methanol Synthesis*. ChemBioEng Reviews, 2019. **6**(6): p. 209-236.
37. Goeppert, A., M. Czaun, J.P. Jones, G.K. Surya Prakash, and G.A. Olah, *Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop*. Chem Soc Rev, 2014. **43**(23): p. 7995-8048.
38. Wernicke, H.-J., L. Plass, and F. Schmidt, *Methanol Generation*, in *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. 2014. p. 51-301.
39. Ott, J., V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, and C. Witte, *Methanol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012.
40. Zhen, X.D. and Y. Wang, *An overview of methanol as an internal combustion engine fuel*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015. **52**: p. 477-493.
41. Mignard, D. and C. Pritchard, *On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels*. Chemical Engineering Research & Design, 2008. **86**(5a): p. 473-487.
42. Marlin, D.S., E. Sarron, and O. Sigurbjornsson, *Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol Synthesis*. Front Chem, 2018. **6**: p. 446.
43. Meunier, N., R. Chauvy, S. Mouhoubi, D. Thomas, and G. De Weireld, *Alternative production of methanol from industrial CO₂*. Renewable Energy, 2020. **146**: p. 1192-1203.
44. Bos, M.J., S.R.A. Kersten, and D.W.F. Brilman, *Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity, electrolysis of water and CO₂ air capture*. Applied Energy, 2020. **264**.

-
45. Sun, Y., Z. Lin, S.H. Peng, V. Sage, and Z. Sun, *A Critical Perspective on CO(2) Conversions into Chemicals and Fuels*. J Nanosci Nanotechnol, 2019. **19**(6): p. 3097-3109.
 46. Nestler, F., A.R. Schutze, M. Ouda, M.J. Hadrich, A. Schaadt, S. Bajohr, and T. Kolb, *Kinetic modelling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment*. Chemical Engineering Journal, 2020. **394**.
 47. Graaf, G.H. and J.G.M. Winkelman, *Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water-Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(20): p. 5854-5864.
 48. Zhong, J., X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, and T. Zhang, *State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO2 hydrogenation to methanol*. Chem Soc Rev, 2020. **49**(5): p. 1385-1413.
 49. Saeidi, S., S. Najari, V. Hessel, K. Wilson, F.J. Keil, P. Concepción, S.L. Suib, and A.E. Rodrigues, *Recent advances in CO2 hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions*. Progress in Energy and Combustion Science, 2021. **85**: p. 100905.
 50. Schemme, S., J.L. Breuer, M. Köller, S. Meschede, F. Walman, R.C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten, *H2-based synthetic fuels: A techno-economic comparison of alcohol, ether and hydrocarbon production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(8): p. 5395-5414.
 51. Quesada, J., L. Faba, E. Diaz, and S. Ordonez, *Copper-Basic Sites Synergic Effect on the Ethanol Dehydrogenation and Condensation Reactions*. Chemcatchem, 2018. **10**(16): p. 3583–3592.
 52. *Liquid Wind - Flagships*. 15.07.2021]; Available from: <https://www.liquidwind.se/flagships>.
 53. Slotboom, Y., M.J. Bos, J. Pieper, V. Vrieswijk, B. Likozar, S.R.A. Kersten, and D.W.F. Brillman, *Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al2O3 catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2020. **389**.
 54. Sehested, J., *Industrial and scientific directions of methanol catalyst development*. Journal of Catalysis, 2019. **371**: p. 368-375.
 55. Zurbel, A., M. Kraft, S. Kavurucu-Schubert, and M. Bertau, *Methanol Synthesis by CO2 Hydrogenation over Cu/ZnO/Al2O3 Catalysts under Fluctuating Conditions*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. **90**(5): p. 721-724.
 56. Hank, C., S. Gelpke, A. Schnabl, R.J. White, J. Full, N. Wiebe, T. Smolinka, A. Schaadt, H.M. Henning, and C. Hebling, *Economics & carbon dioxide avoidance cost of methanol production based on renewable hydrogen and recycled carbon dioxide - power-to-methanol*. Sustainable Energy & Fuels, 2018. **2**(6): p. 1244-1261.
 57. Schemme, S., J.L. Breuer, M. Köller, S. Meschede, F. Walman, R.C. Samsun, R. Peters, and D. stolten, *H2 based synthetic fuels: A techno-economic comparison of alcohol, ether and hydrocarbon production*. International Journal of Hydrogen Energy 2020. **45**(8): p. 5395-5414.
-

58. Bellotti, D., M. Rivarolo, and L. Magistri, *Economic feasibility of methanol synthesis as a method for CO₂ reduction and energy storage*. Innovative Solutions for Energy Transitions, 2019. **158**: p. 4721-4728.
59. Brynolf, S., M. Taljegard, M. Grahn, and J. Hansson, *Electrofuels for the transport sector: A review of production costs*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**(2): p. 1887-1905.
60. Hank, C., A. Sternberg, N. Koppel, M. Holst, T. Smolinka, A. Schaadt, C. Hebling, and H.M. Henning, *Energy efficiency and economic assessment of imported energy carriers based on renewable electricity*. Sustainable Energy & Fuels, 2020. **4**(5): p. 2256-2273.
61. Nyári, J., M. Magdeldin, M. Larimi, M. Järvinen, and A. Santasalo-Aarnio, *Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol CCU-plant*. Journal of CO₂ Utilization, 2020. **39**.
62. Tremel, A., P. Wasserscheid, M. Baldauf, and T. Hammer, *Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(35): p. 11457-11464.
63. Atsonios, K., K.D. Panopoulos, and E. Kakaras, *Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(4): p. 2202-2214.
64. Asif, M., X. Gao, H.J. Lv, X.G. Xi, and P.Y. Dong, *Catalytic hydrogenation of CO₂ from 600 MW supercritical coal power plant to produce methanol: A techno-economic analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(5): p. 2726-2741.
65. Schmidt, P., W. Zittel, W. Weindorf, T. Rakasha, and D. Goericke, *Renewables in transport 2050 – Empowering a sustainable mobility future with zero emission fuels*. 2016: LBST, Ludwig Bölkow Systemtechnik - Forschungsvereinigung Verbrennungsmaschinen e.V.
66. Chen, C., Y.S.Y. Lu, and L. Xing, *Levelling renewable power output using hydrogen-based storage systems: A techno-economic analysis*. Journal of Energy Storage, 2021. **37**.
67. Heuser, P.M., D.S. Ryberg, T. Grube, M. Robinius, and D. Stolten, *Techno-economic analysis of a potential energy trading link between Patagonia and Japan based on CO₂ free hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(25): p. 12733-12747.
68. IRENA, *Hydrogen: A renewable energy perspective*, D. Gielen, E. Taibi, and R. Miranda, Editors. 2019, International Renewable Energy Agency.
69. Fasihi, M. and C. Breyer, *Baseload electricity and hydrogen supply based on hybrid PV-wind power plants*. Journal of Cleaner Production, 2020. **243**.
70. *Path to Hydrogen Competitiveness: A Cost Perspective*. 2020, Hydrogen Council: Brussels, Belgium.
71. Gallardo, F.I., A. Monforti Ferrario, M. Lamagna, E. Bocci, D. Astiaso Garcia, and T.E. Baeza-Jeria, *A Techno-Economic Analysis of solar hydrogen production by electrolysis in the north of Chile and the case of exportation from Atacama Desert to Japan*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(26): p. 13709-13728.

-
72. Schmidt, F., L. Reichelt, and C. Pätzold, *Catalysis of Methanol Conversion to hydrocarbons*. Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, ed. M. Bertau, et al. 2014. 423-591.
 73. Liang Zhang, Hai-Tao Zhang, Wei-Yong Ying, and D.-Y. Fang, *Intrinsic Kinetics of Methanol Dehydration over Al₂O₃ Catalyst*. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2011. **59**.
 74. Keil, F.J., *Methanol-to-hydrocarbons: process technology*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**(1-2): p. 49-66.
 75. Yarulina, I., A.D. Chowdhury, F. Meirer, B.M. Weckhuysen, and J. Gascon, *Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process*. Nature Catalysis, 2018. **1**(6): p. 398-411.
 76. Olsbye, U., S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, and K.P. Lillerud, *Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe: Wie Zeolith-Hohlräume und Porengröße die Produktselektivität bestimmen*. Angewandte Chemie, 2012. **124**(24): p. 5910-5933.
 77. Tian, P., Y.X. Wei, M. Ye, and Z.M. Liu, *Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization*. ACS Catalysis, 2015. **5**(3): p. 1922-1938.
 78. Ilias, S. and A. Bhan, *Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons*. ACS Catalysis, 2012. **3**(1): p. 18-31.
 79. Moshoeshoe, M., M.S. Nadiye-Tabbiruka, and V. Obuseng, *A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites*. American Journal of Materials Science, 2017.
 80. *Structure Commission of the International Zeolite Association - Database of Zeolite Structures*. 02.06.2021]; Available from: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
 81. Müller, S., Y. Liu, M. Vishnuvarthan, X. Sun, A.C. van Veen, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, and J.A. Lercher, *Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins*. Journal of Catalysis, 2015. **325**: p. 48-59.
 82. Teketel, S., W. Skistad, S. Benard, U. Olsbye, K.P. Lillerud, P. Beato, and S. Svelle, *Shape Selectivity in the Conversion of Methanol to Hydrocarbons: The Catalytic Performance of One-Dimensional 10-Ring Zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1*. ACS Catalysis, 2011. **2**(1): p. 26-37.
 83. Jamil, A.K., O. Muraza, K. Miyake, M.H.M. Ahmed, Z.H. Yamani, Y. Hirota, and N. Nishiyama, *Stable Production of Gasoline-Ranged Hydrocarbons from Dimethyl Ether over Iron-Modified ZSM-22 Zeolite*. Energy & Fuels, 2018. **32**(11): p. 11796-11801.
 84. Svelle, S., U. Olsbye, F. Joensen, and M. Bjørgen, *Conversion of methanol to alkenes over medium- and large-pore acidic zeolites: Steric manipulation of the reaction intermediates governs the ethene/propene product selectivity*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(49): p. 17981-17984.
 85. Ruddy, D.A., J.E. Hensley, C.P. Nash, E.C.D. Tan, E. Christensen, C.A. Farberow, F.G. Baddour, K.M. Van Allsburg, and J.A. Schaidle, *Methanol to high-octane gasoline within a market-responsive biorefinery concept enabled by catalysis*. Nature Catalysis, 2019. **2**(7): p. 632-640.
 86. Schaidle, J.A., D.A. Ruddy, S.E. Habas, M. Pan, G.H. Zhang, J.T. Miller, and J.E. Hensley, *Conversion of Dimethyl Ether to 2,2,3-Trimethylbutane over a Cu/BEA*
-

-
- Catalyst: Role of Cu Sites in Hydrogen Incorporation.* ACS Catalysis, 2015. **5**(3): p. 1794–1803.
87. Bertau, M., K. Räuchle, and H. Offermanns, *Methanol -dieBasischemikalie*. Chemie in unserer Zeit, 2015. **49**(5): p. 312-329.
 88. Schiffer, L., J. Appelt, H. Gutte, B. Meyer, L.-E. Gärtner, M. Bertau, C. Pätzold, K. Räuchle, P. Seifert, R. Stahlschmidt, M. Kuschel, and J. Engelmann, *Stoffgeführte Veredlungsketten*, in *Stoffliche Nutzung von Braunkohle*, S. Krzack, H. Gutte, and B. Meyer, Editors. 2018, Springer: Berlin, Heidelberg. p. 607-664.
 89. Tan, E.C., M. Talmadge, A. Dutta, J. Hensley, J. Schaidle, M. Biddy, D. Humbird, L.J. Snowden-Swan, J. Ross, and D. Sexton, *Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbons via Indirect Liquefaction. Thermochemical Research Pathway to High-Octane Gasoline Blendstock Through Methanol/Dimethyl Ether Intermediates*. 2015, National Renewable Energy Lab.
 90. Pérez-Uriarte, P., A. Ateka, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, and J. Bilbao, *Kinetic model for the reaction of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2016. **302**: p. 801-810.
 91. Xu, X.Y., Y. Liu, F. Zhang, W. Di, and Y.L. Zhang, *Clean coal technologies in China based on methanol platform*. Catalysis Today, 2017. **298**: p. 61-68.
 92. Edwards, M. and A. Avidan, *Conversion model aids scale-up of mobil's fluid-bed MTG process*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(4): p. 829-835.
 93. Grimmer, H.R., N. Thiagarajan, and E. Nitschke, *Conversion of Methanol to Liquid Fuels by the Fluid Bed Mobil Process (A commercial concept)*, in *Methane Conversion, Proceedings of a Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas*, D.M. Bibby, et al., Editors. 1988, Elsevier. p. 273-291.
 94. Yurchak, S., *Development of Mobil's Fixed-Bed Methanol-to-Gasoline (MTG) Process*, in *Methane Conversion, Proceedings of a Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas*, D.M. Bibby, et al., Editors. 1988, Elsevier. p. 251-272.
 95. Topp-Jørgensen, J., *Topsøe Integrated Gasoline Synthesis – The Tigas Process*, in *Methane Conversion, Proceedings of a Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas*, D.M. Bibby, et al., Editors. 1988, Elsevier. p. 293-305.
 96. *Siemens Energy and Porsche, with partners, advance climate-neutral e-fuel development*. 02.12.2020 30.04.2021]; Available from: <https://press.siemens-energy.com/global/en/pressrelease/siemens-energy-and-porsche-partners-advance-climate-neutral-e-fuel-development>.
 97. Jung, C., P. Seifert, F. Mehlhose, C. Hahn, D. Schröder, C. Wolfersdorf, S. Kureti, and B. Meyer, *Ottokraftstoffe aus erneuerbarem Methanol*. Chemie Ingenieur Technik, 2020. **92**(1-2): p. 100-115.
 98. Baitalow, F., R. Stahlschmidt, P. Seifert, R. Pardemann, B. Meyer, and J. Engelmann. *Production of gasoline from coal based on the STF process*. in *XVIII International Coal Preparation Congress*. 2016. Cham: Springer International Publishing.
 99. CAC. *CAC-Synfuel - Synthetischer Kraftstoff aus Strom, Wasser und CO₂*. 2021 23.04.2021]; Available from: <https://www.cac-synfuel.com/de/>.
 100. Seifert, P., B. Meyer, M. Kuschel, and J. Engelmann, *Entwicklung einer neuen Technologie zur Herstellung von hochoktanigem Benzin aus Synthesegas*.
-

- ACAMONTA – Zeitschrift für Freunde und Förderer der TU Bergakademie Freiberg, 2013.
101. Stahlschmidt, R., *Technisch-wirtschaftliche Bewertung von Prozessketten zur Synthese von Otto-Kraftstoff*. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2017.
 102. Tan, E.C.D., M. Talmadge, A. Dutta, J. Hensley, L.J. Snowden-Swan, D. Humbird, J. Schaidle, and M. Biddy, *Conceptual process design and economics for the production of high-octane gasoline blendstock via indirect liquefaction of biomass through methanol/dimethyl ether intermediates*. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofr, 2016. **10**(1): p. 17-35.
 103. Tan, E.C.D., D. Ruddy, C.P. Nash, D.P. Dupuis, K. Harris, A. Dutta, D. Hartley, and H. Cai, *High-Octane Gasoline from Lignocellulosic Biomass via Syngas and Methanol/Dimethyl Ether Intermediates: 2019 State of Technology*. 2020.
 104. Tan, E.C.D., D. Ruddy, C.P. Nash, D.P. Dupuis, A. Dutta, D. Hartley, and H. Cai, *High-Octane Gasoline from Lignocellulosic Biomass via Syngas and Methanol/Dimethyl Ether Intermediates: 2018 State of Technology and Future Research*. 2018, National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States).
 105. Hennig, M. and M. Haase, *Techno-economic analysis of hydrogen enhanced methanol to gasoline process from biomass-derived synthesis gas*. Fuel Processing Technology, 2021. **216**.
 106. Chang, C., *The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts*. Journal of Catalysis, 1977. **47**(2): p. 249-259.
 107. Hindman, M., *ExxonMobil methanol to gasoline (MTG)*, in *Syngas Technology Conference*. 2017: Colorado Springs, CO.
 108. Ndaba, B., I. Chiyanzu, and S. Marx, *n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review*. Biotechnol Rep (Amst), 2015. **8**: p. 1-9.
 109. Bahrmann, H. and H. Bach, *Oxo Synthesis*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
 110. *Johnson Matthey Oxo alcohols process*. 2021 [19.04.2021]; Available from: <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/licensed-processes/oxo-alcohols-process>.
 111. Tuta, E.-F. and G. Bozga, *Kinetics of Propylene Hydroformylation in the Presence of Modified Rhodium Triphenylphosphine Catalyst* U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 74, Iss. 4, 2012.
 112. Hahn, H.-D., G. Dämbkes, N. Rupprich, H. Bahl, and G.D. Frey, *Butanols*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
 113. Falbe, J., H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, and Frey, *Alcohols, Aliphatic*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
 114. Beller, M., J. Seayad, A. Tillack, and H. Jiao, *Catalytic Markovnikov and anti-Markovnikov functionalization of alkenes and alkynes: recent developments and trends*. Angew Chem Int Ed Engl, 2004. **43**(26): p. 3368-3398.
 115. Petre, D.-L., *Kinetic Investigation on Direct Hydration of n-Butene in a Multiphase Reactor* 2006, Technischen Universität Clausthal.

116. Neier, W., W. Webers, R. Ruckhaber, G. Osterburg, and W.J. Ostwald, *Process for the continuous production of secondary butyl alcohol*. 1984.
117. *Anthropogene Luftemissionen - 2000 bis 2018*. 2020, Statistisches Bundesamt (Destatis)
118. Petitjean, H., H. Guesmi, H. Lauron-Pernot, G. Costentin, D. Loffreda, P. Sautet, and F. Delbecq, *How Surface Hydroxyls Enhance MgO Reactivity in Basic Catalysis: The Case of Methylbutynol Conversion*. ACS Catal., 2014. **4**(11): p. 4004–4014.
119. Muntean, M., D. Guizzardi, E. Schaaf, M. Crippa, E. Solazzo, J. Olivier, and E. Vignati, *Fossil CO₂ Emissions of All World Countries-2018 Report*. 2018, Scientific and Technical Research Reports, European Union. .
120. Umweltbundesamt, *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2018*. 2018.
121. Khadzhiev, S.N., M.V. Magomedova, and E.G. Peresyphkina, *Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review*. Petroleum Chemistry, 2014. **54**(4): p. 245–269.
122. Lefevre, J., S. Mullens, V. Meynen, and J. van Noyen, *Structured catalysts for methanol-to-olefins conversion: a review*. Chemical Papers, 2014. **68**(9): p. 1143–1153.
123. Lopez-Ruiz, J.A. and R.J. Davis, *Decarbonylation of heptanoic acid over carbon-supported platinum nanoparticles*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 683–694.
124. V.D.Z., *Umweltdaten der deutschen Zementindustrie*. 2018: Düsseldorf.
125. Fishedick, M., *CO₂ : Abtrennung, Speicherung, Nutzung : ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. 2015, Berlin: Springer Vieweg. XXXII, 855 S.
126. Wilms, S., V. Lerm, S. Schäffer-Stradowsky, J. Seandén, P. Jahnke, and G. Taubert, *Heutige Einsatzgebiete für Power Fuels*. 2018, Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena).
127. Otto, A., M. Robinus, T. Grube, S. Schiebahn, A. Praktiknjo, and D. Stolten, *Power-to-Steel: Reducing CO₂ through the Integration of Renewable Energy and Hydrogen into the German Steel Industry*. Energies, 2017. **10**(4).
128. Vogl, V., M. Ahman, and L.J. Nilsson, *Assessment of hydrogen direct reduction for fossil-free steelmaking*. Journal of Cleaner Production, 2018. **203**: p. 736-745.
129. Taube, K., Verfasser, *Stahlerzeugung kompakt : Grundlagen der Eisen- und Stahlmetallurgie*. Vieweg Technik, 1998.
130. Jakobs, S. *Hüttengase der Stahlindustrie - Menge und Verteilung in Deutschland und Europa*. in *Expertengruppe "Power to Gas"*. 2017. Jülich.
131. *Treibhausgasemissionen 2018 - Emissionshandelspflichtige stationäre Anlagen und Luftverkehr in Deutschland (VET-Bericht 2018)*. 2019, Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt: Berlin.
132. Kuramochi, T., A. Ramirez, W. Turkenburg, and A. Faaij, *Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(1): p. 87-112.

-
133. Keith, D.W., G. Holmes, D. St. Angelo, and K. Heidel, *A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere*. Joule, 2018. **2**(8): p. 1573-1594.
 134. Ruppert, J., *CO₂-Abscheidung bei der Zementherstellung*, in *Workshop CO₂-Infrastruktur in NRW*. 2019: Düsseldorf.
 135. Ulbrich, A.H.D.P.S., A.J.L.S. Milani, A.P.R. Livotto, J.F. Carpentier, and O.L. Casagre, *Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of chromium complexes bearing imino-furfural ligands*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014. **25**(12): p. 2466–2474.
 136. Carrasco, F., S. Grathwohl, J. Maier, J. Ruppert, and G. Scheffknecht, *Experimental investigations of oxyfuel burner for cement production application*. Fuel, 2019. **236**: p. 608-614.
 137. Albrecht, F.G. and R.-U. Dietrich, *PtX für nachhaltig erzeugtes Kerosin*. 2017, Expertengruppe Power-to-Gas: Jülich.
 138. Moser, P., S. Schmidt, S. Wallus, T. Ginsberg, G. Sieder, I. Clausen, J.G. Palacios, T. Stoffregen, and D. Mihailowitsch, *Enhancement and long-term testing of optimised post-combustion capture technology - Results of the second phase of the testing programme at the Niederaussem pilot plant*. Ghgt-11, 2013. **37**: p. 2377-2388.
 139. Wang, Y., L. Zhao, A. Otto, M. Robinus, and D. Stolten, *A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants*. Energy Procedia, 2017. **114**: p. 650-665.
 140. Moser, P., S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia, T. Stoffregen, and V. Stamatov, *The post-combustion capture pilot plant Niederaussem—Results of the first half of the testing programme*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 1310-1316.
 141. Luhr, S., *Konzeption von Membranmodulen zur effizienten Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 334. 2016, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. VI, 231 Seiten.
 142. IEA, *CCUS in Clean Energy Transitions*. 2020: Paris.
 143. Mathieu, P., M. Thambimuthu, J. Soltanieh, and R. Abanades, *The IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. ECOS 2006: Proceedings of the 19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2006: p. 1611-1617.
 144. Flø, N.E., H.M. Kvamsdal, and M. Hillestad, *Dynamic simulation of post-combustion CO₂ capture for flexible operation of the Brindisi pilot plant*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. **48**: p. 204-215.
 145. Stolten, D., *Efficient carbon capture for coal power plants*. Chemical Engineering & Technology, 2012. **35**(3): p. 407-407.
 146. Telikapalli, V., F. Kozak, J. Francois, B. Sherrick, J. Black, D. Muraskin, M. Cage, M. Hammond, and G. Spitznogle, *CCS with the Alstom chilled ammonia process development program—Field pilot results*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 273-281.
 147. Ho, M. and D. Wiley, *Liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture in industrial processes*, in *Absorption-based post-combustion capture of carbon dioxide*. 2016, Elsevier. p. 711-756.
-

148. Bjerger, L.-M. and P. Brevik, *CO₂ capture in the cement industry, Norcem CO₂ capture project (Norway)*. Energy Procedia, 2014. **63**: p. 6455-6463.
149. Pérez-Calvo, J.-F., D. Sutter, M. Gazzani, and M. Mazzotti, *Application of a chilled ammonia-based process for CO₂ capture to cement plants*. Energy Procedia, 2017. **114**: p. 6197-6205.
150. von der Assen, N., L.J. Muller, A. Steingrube, P. Voll, and A. Bardow, *Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves*. Environ Sci Technol, 2016. **50**(3): p. 1093-1101.
151. Gjernes, E., S. Pedersen, T. Cents, G. Watson, B.F. Fostås, M.I. Shah, G. Lombardo, C. Desvignes, N.E. Flø, and A.K. Morken, *Results from 30 wt% MEA performance testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad*. Energy Procedia, 2017. **114**: p. 1146-1157.
152. Brigman, N., M.I. Shah, O. Falk-Pedersen, T. Cents, V. Smith, T. De Cazenove, A.K. Morken, O.A. Hvidsten, M. Chhaganlal, and J.K. Feste, *Results of amine plant operations from 30 wt% and 40 wt% aqueous MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad*. Energy Procedia, 2014. **63**: p. 6012-6022.
153. Watter, H., *Regenerative Energiesysteme*. Vol. 4. 2015: Springer Vieweg.
154. Association, W.B., *WBA Global Bioenergy Statistics*. World Bioenergy Association: Stockholm, Sweden, 2017.
155. *Global CO₂-Emissions - EDGAR - Emissions Database for Global Atmospheric Research* 21.07.2019]; Available from: <https://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=booklet2018&dst=CO2emi>.
156. Kheshgi, H.S. and R.C. Prince, *Sequestration of fermentation CO₂ from ethanol production*. Energy, 2005. **30**(10): p. 1865-1871.
157. Zhang, Q.G., Nurhayati, C.L. Cheng, D. Nagarajan, J.S. Chang, J.J. Hu, and D.J. Lee, *Carbon capture and utilization of fermentation CO₂: Integrated ethanol fermentation and succinic acid production as an efficient platform*. Applied Energy, 2017. **206**: p. 364-371.
158. Mansell, S.M., *Catalytic applications of small bite-angle diphosphorus ligands with single-atom linkers*. Dalton Transactions, 2017. **46**(44): p. 15157–15174.
159. Billig, E., M. Decker, W. Benzinger, F. Ketelsen, P. Pfeifer, R. Peters, D. Stolten, and D. Thran, *Non-fossil CO₂ recycling-The technical potential for the present and future utilization for fuels in Germany*. Journal of Co₂ Utilization, 2019. **30**: p. 130-141.
160. Scheftelowitz, M. and D. Thrän, *Biomasse im EEG 2016 - Hintergrundpaier zur Situiom der Bestandsanlagen in den verschiedenen Bundesländern*. 2016, Deutsches Biomasseforschungszentrum.
161. Fricke, K., *Energieeffizienz kommunaler Kläranlagen*. Hintergrund. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2009.
162. Newland, R.J., M.F. Wyatt, R.L. Wingad, and S.M. Mansell, *A ruthenium(II) bis(phosphinophosphinine) complex as a precatalyst for transfer-hydrogenation and hydrogen-borrowing reactions*. Dalton Transactions, 2017. **46**(19): p. 6172–6176.
163. Riittonen, T., T. Salmi, J.P. Mikkola, and J. Wärnå, *Direct Synthesis of 1-Butanol from Ethanol in a Plug Flow Reactor*. Topics in Catalysis, 2014. **57**(17): p. 1425-1429.

-
164. Enkern. *Technology - Exclusive thermochemical process*. 06.08.2019; Available from: <https://enkern.com/about-us/technology/>.
 165. Liu, Q., G.Q. Xu, Z.D. Wang, X.R. Liu, X.C. Wang, L.L. Dong, X.D. Mu, and H.Z. Liu, *Iridium Clusters Encapsulated in Carbon Nanospheres as Nanocatalysts for Methylation of (Bio)Alcohols*. *Chemsuschem*, 2017. **10**(23): p. 4748–4755.
 166. Makume, B.F., M.C. Maumela, C.W. Holzapfel, and J.T. Dixon, *Homo- and heteroditopic sulfur-based bidentate ligands towards selective ethylene oligomerisation: The critical influence of ligand structure on product profile*. *Applied Catalysis A: General*, 2017. **542**: p. 262–270.
 167. *German Bioethanol Market Data 2018*. Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft e.V, 2019.
 168. Viebahn, P., J. Horst, A. Scholz, and O. Zelt, *Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft*. 2018: Wuppertal Institut, ISI, IZES.
 169. Adler, P., E. Billig, André Brosowski, Jaqueline Daniel-Gromke, Iris Falke, Erik Fischer, Johan Grope, Uwe Holzhammer, Jan Postel, Jörn Schnutenhaus, Kitty Stecher, Gabor Szomszed, Marcus Trommler, and W. Urban, *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung*. 2014, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR).
 170. *Carbotech Gas Systems GmbH- Gasaufbereitung*. 2019 [cited 11.01.2019; Available from: <http://www.carbotech.info/de/Produkte/Gasaufbereitung.html>].
 171. Cao, A., J. Schumann, T. Wang, L. Zhang, J. Xiao, P. Bothra, Y. Liu, F. Abild-Pedersen, and J.K. Noerskov, *Mechanistic Insights into the Synthesis of Higher Alcohols from Syngas on CuCo Alloys*. *ACS Catal.*, 2018. **8**(11): p. 10148–10155.
 172. Angelidaki, I., L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, and P.G. Kougias, *Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives*. *Biotechnol Adv*, 2018. **36**(2): p. 452-466.
 173. Lohrengel, B., *Einführung in die thermischen Trennverfahren : Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen*. 2., überarb. Aufl ed. 2012, München: Oldenbourg. XII, 428 S.
 174. Scholz, M., T. Melin, and M. Wessling, *Transforming biogas into biomethane using membrane technology*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. **17**: p. 199-212.
 175. Bauer, F., T. Persson, C. Hultberg, and D. Tamm, *Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future*. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2013. **7**(5): p. 499-511.
 176. Krassowski, J. and S. Strauch, *Technical Evaluation of the Pentair Haffmans Biogas Upgrading Plant*. 2011, Fraunhofer Umsicht.
 177. Möllersten, K., J. Yan, and J. R. Moreira, *Potential market niches for biomass energy with CO₂ capture and storage—Opportunities for energy supply with negative CO₂ emissions*. *Biomass and Bioenergy*, 2003. **25**(3): p. 273-285.
 178. Fuss, S., W.F. Lamb, M.W. Callaghan, J. Hilaire, F. Creutzig, T. Amann, T. Beringer, W.D. Garcia, J. Hartmann, T. Khanna, G. Luderer, G.F. Nemet, J. Rogelj, P. Smith, J.L.V. Vicente, J. Wilcox, M.D.Z. Dominguez, and J.C. Minx, *Negative emissions-Part 2: Costs, potentials and side effects*. *Environmental Research Letters*, 2018. **13**(6).
-

179. Wernicke, H.J. and W. Reschetilowski, *CO₂ and H₂ for Methanol Production*, in *Methanol : The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, M. Bertau, Editor. 2014, Springer.
180. Corma, A., J. Navas, and M.J. Sabater, *Advances in One-Pot Synthesis through Borrowing Hydrogen Catalysis*. Chemical reviews, 2018. **118**(4): p. 1410–1459.
181. Goeppert, A., M. Czaun, G.K.S. Prakash, and G.A. Olah, *Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(7): p. 7833-7853.
182. Socolow, R., M. Desmond, R. Aines, J. Blackstock, O. Bolland, T. Kaarsberg, N. Lewis, M. Mazzotti, A. Pfeffer, and K. Sawyer, *Direct air capture of CO₂ with chemicals: a technology assessment for the APS Panel on Public Affairs*. 2011, American Physical Society.
183. Schiebahn, S., T. Grube, M. Robinus, L. Zhao, A. Otto, B. Kumar, M. Weber, and D. Stolten, *Power to Gas*, in *Transition to Renewable Energy Systems*. 2013, Wiley-VCH. p. 813-848.
184. House, K.Z., A.C. Baclig, M. Ranjan, E.A. van Nierop, J. Wilcox, and H.J. Herzog, *Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2011. **108**(51): p. 20428-20433.
185. Krekel, D., R.C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten, *The separation of CO₂ from ambient air – A techno-economic assessment*. Applied Energy, 2018. **218**: p. 361-381.
186. Ping, E., M. Sakwa-Novak, and P. Eisenberger. *Global thermostat low cost direct air capture technology*. in *International Conference on Negative CO₂ Emissions, Gothenburg, May 22-24*. 2018.
187. AG, W.S. *Axialventilatoren - Produktbeschreibung 160 Pa Klasse*. 2021 28.04.2021]; Available from: https://www.wittfan.de/files/pdf/Produkte/60%20Hz/02_a60-0160.pdf.
188. Broehm, M., J. Streffer, and N. Bauer, *Techno-economic review of direct air capture systems for large scale mitigation of atmospheric CO₂*. 2015, Potsdam Institute for Climate Impact Research.
189. CarbonEngineering. 03.01.2019]; Available from: <http://carbonengineering.com/>.
190. Roestenberg, T., R. Moene, T. Nisbet, S. Marinić, and P. O'Connor, *Design Study Report–ANTECY solar fuels development*. Antecy, Hoevelaken, the Netherlands, 2016.
191. Choi, S., J.H. Drese, and C.W. Jones, *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. ChemSusChem, 2009. **2**(9): p. 796-854.
192. Gebald, C., J.A. Wurzbacher, P. Tingaut, T. Zimmermann, and A. Steinfeld, *Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO(2) capture from air*. Environ Sci Technol, 2011. **45**(20): p. 9101-9108.
193. Gebald, C., N. Repond, and J.A. Wurzbacher, *Steam assisted vacuum desorption process for carbon dioxide capture*. 2017, Climeworks AG, Zurich (CH).
194. Zaccheria, F., N. Scotti, and N. Ravasio, *The Role of Copper in the Upgrading of Bioalcohols*. Chemcatchem, 2018. **10**(7): p. 1526–1535.
195. Chichilnisky, G., *Carbon Negative Power Plants And Their Impact On Environment*, in *Earth Dialogues*. 2018: Puerto Madryn, Argentina.

-
196. Fasihi, M., O. Efimova, and C. Breyer, *Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants*. Journal of Cleaner Production, 2019. **224**: p. 957-980.
 197. Ishimoto, Y., M. Sugiyama, E. Kato, R. Moriyama, K. Tsuzuki, and A. Kurosawa, *Putting Cost of Direct Air Capture in Context*. FCEA Working Paper Series: 002, 2017.
 198. Sanz-Perez, E.S., C.R. Murdock, S.A. Didas, and C.W. Jones, *Direct Capture of CO₂ from Ambient Air*. Chem Rev, 2016. **116**(19): p. 11840-11876.
 199. Gertner, J., *The Tiny Swiss Company That Thinks It Can Help Stop Climate Change*. The New York Times Magazine, 2019(Feb. 12).
 200. Ping, E., M. Sakwa-Novak, and P. Eisenberger, *Lowering the Cost of Direct Air Capture*, in *International Conference on Negative CO₂ Emissions*. 2018: Gothenburg.
 201. *Climeworks, Carbon Engineering & Global Thermostat - Direct air capture explained*. 08.09.2020, Direct Air Capture Summit
 202. Evans, S. *The Swiss company hoping to capture 1% of global CO₂ emissions by 2025*. 2017 15.07.2019]; Available from: <https://www.carbonbrief.org/swiss-company-hoping-capture-1-global-co2-emissions-2025>.
 203. Lackner, K.S. and H. Azarabadi, *Buying down the Cost of Direct Air Capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021. **60**(22): p. 8196-8208.
 204. Mergel, J., M. Carmo, and D. Fritz, *Status on technologies for hydrogen production by water electrolysis*, in *Transition to renewable energy systems*, D. Stolten and V. Scherer, Editors. 2013, WILEY-VCH. p. 425-450.
 205. Sterner, M., *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Vol. 2. 2017: Springer Vieweg.
 206. Kurzweil, P. and O.K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher : Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*. Lehrbuch. 2015, Wiesbaden: Springer Vieweg. XIX, 579 Seiten.
 207. Töpler, J., *Wasserstoff und Brennstoffzelle : Technologien und Marktperspektiven*. 2017: Ed.: 2., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Germany : Springer Vieweg. 2017.
 208. Verdegaal, W.M., S. Becker, and C.v. Olshausen, *Power-to-Liquids: Synthetisches Rohöl aus CO₂, Wasser und Sonne*. Chemie Ingenieur Technik, 2015. **87**(4): p. 340-346.
 209. Buttler, A. and H. Spliethoff, *Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018. **82**: p. 2440-2454.
 210. Carmo, M., D.L. Fritz, J. Merge, and D. Stolten, *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.
 211. Brinner, A., M. Schmidt, S. Schwarz, L. Wagener, and U. Zuberbühler, *4.1 Power-to-gas (Wasserstoff) innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende*. 2018, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden Württemberg.
 212. Albrecht, F.G., D.H. König, N. Baucks, and R.-U. Dietrich, *A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study*. Fuel, 2017. **194**: p. 511-526.
-

213. *FUEL CELLS and HYDROGEN 2 JOINT UNDERTAKING - Addendum to the Multi - Annual Work Plan 2014 - 2020*. 2017, European Commission: Brussels.
214. Kulkarni, N.V., W.W. Brennessel, and W.D. Jones, *Catalytic Upgrading of Ethanol to n-Butanol via Manganese-Mediated Guerbet Reaction*. ACS Catalysis, 2018. **8**(2): p. 997–1002.
215. *SUNFIRE - HYLINK*. 11.02.2019]; Available from: <https://www.sunfire.de/en/products-and-technology/sunfire-hylink>.
216. Smolinka, T., M. Günther, and J. Garche, *Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien*. 2011, NOW.
217. Kopp, M., D. Coleman, C. Stiller, K. Scheffer, J. Aichinger, and B. Scheppat, *Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(19): p. 13311-13320.
218. Khoury, C. and O.M. Gazit, *Self-Organized Porous Titanium-Chitosan Hybrid Materials with Tunable Functions*. Chemnanomat, 2018. **4**(4): p. 353–360.
219. Saba, S.M., M. Müller, M. Robinus, and D. Stolten, *The investment costs of electrolysis – A comparison of cost studies from the past 30 years*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(3): p. 1209-1223.
220. Stolten, D., L. Blum, R. Peters, W. Lehnert, M. Müller, J. Mergel, and C. Korte, *IEK-3 report 2013: langlebige elektrochemische Verfahrenstechnik*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 172. 2013, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. 181 S.
221. Bertuccioli, L., A. Chan, D. Hart, F. Lehner, B. Madden, and E. Standen, *Development of water electrolysis in the European Union, in Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*. 2014.
222. Stolten, D., *Transition to renewable energy systems 2013*, Weinheim: Wiley-VCH. XXXVI, 969 S.
223. *Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan*. 12.02.2019]; Available from: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-production-electrolysis>.
224. Edwards, R., J. Larive, D. Rickeard, and W. Windorf, *JRC Technical Reports - JEC Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context (Appendix 1- version 4a, Conversion factors and fuel properties)*. 2014.
225. Hu, R., N. Zhao, J. Li, M. Zhang, J. Li, H. Su, and X. Gu, *β -Mo₂C catalysts supported on Ni modified mesoporous carbon prepared by different methods and their application in CO hydrogenation to synthesize mixed alcohol*. Shiyong Xuebao, Shiyong Jiagong, 2018. **34**(4): p. 825–834.
226. Pontzen, F., W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, and B. Ahlers, *CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production*. Catalysis Today, 2011. **171**(1): p. 242-250.
227. Newland, R.J., M.P. Delve, R.L. Wingad, and S.M. Mansell, *Two isomers of a bis(diphenylphosphino)-phosphinine, and the synthesis and reactivity of Ru arene/Cp**

- phosphinophosphinine complexes*. New Journal of Chemistry, 2018. **42**(24): p. 19625–19636.
228. Pérez-Fortes, M., J.C. Schöneberger, A. Boulamanti, and E. Tzimas, *Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment*. Applied Energy, 2016. **161**: p. 718-732.
229. Sun, K., X. Gao, Y. Bai, M. Tan, G. Yang, and Y. Tan, *Synergetic catalysis of bimetallic copper–cobalt nanosheets for direct synthesis of ethanol and higher alcohols from syngas*. Catalysis Science & Technology, 2018. **8**(15): p. 3936–3947.
230. Porosoff, M.D., B. Yan, and J.G. Chen, *Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities*. Energy & Environmental Science, 2016. **9**(1): p. 62-73.
231. Noothout, P., F. Wiersma, O. Hurtado, D. Macdonald, J. Kemper, and K. van Alphen, *CO₂ Pipeline Infrastructure – Lessons Learnt*. Energy Procedia, 2014. **63**: p. 2481-2492.
232. *Methanol Reference Specification*. 2015, International Methanol Producers & Consumers Association: Brüssel.
233. Turton, R., R. C. Bailie, W. B. Whiting, and J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. 3rd ed. 2009, Boston: Pearson Education, Inc.
234. Hemptinne, J.-C., J.-M. Ledanois, P. Mougin, and A. Barreau, *Select thermodynamic models for process simulation : a practical guide using a three steps methodology*. IFP energies nouvelles. 2012, Paris: Editions Technip;.
235. Soave, G., *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*. Chemical Engineering Science, 1972. **27**(6): p. 1197-&.
236. Fredenslund, A., R.L. Jones, and J.M. Prausnitz, *Group-Contribution Estimation of Activity-Coefficients in Nonideal Liquid-Mixtures*. Aiche Journal, 1975. **21**(6): p. 1086-1099.
237. VDI, *VDI-Wärmeatlas*. 11. bearb. und erw. Aufl. ed. VDI-Buch. 2013, Berlin: Springer Vieweg. 1650 Seiten.
238. Woods, D.R., *Rules of thumb in engineering practice*. 2007.
239. Gil Chaves, I.D., J.R.G. López, J.L. García Zapata, A. Leguizamón Robayo, and G. Rodríguez Niño, *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering*. 1st ed. 2016. ed. 2016, Cham: Springer. XVIII, 523 p. 498 illus., 426 illus. in color. online resource.
240. Biegler, L.T., Verfasser, *Systematic methods of chemical process design*. Prentice Hall international series in the physical and chemical engineering sciences, 1997.
241. Christensen, P., L.R. Dysert, J. Bates, D. Burton, R. Creese, and J. Hollmann, *Cost Estimate Classification system-as applied in engineering, procurement, and construction for the process industries*. AACE, Inc, 2005. **2011**.
242. Guthrie, K.M., *Process Plant Estimating, Evaluation and Control*. 1974: Solana Beach, CA, Craftsman Book Company of America.
243. Ulrich, G.D., *Chemical engineering : process design and economics; a practical guide*. 2004.

-
244. Navarrete, P.F., *Planning, Estimating, and Control of Chemical Construction Projects*. Vol. 29. 2001: Ed.: 2nd ed. rev. and expanded. New York : CRC Press. 2001.
 245. Peters, M.S., K.D. Timmerhaus, and R.E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*. Fifth edition ed. McGraw-Hill chemical engineering series. 2004, Boston, Mass.: McGraw-Hill. XVII, 988 Seiten.
 246. Turton, R. *Capcost Software*. 2017 [04.05.2021]; Available from: <https://richardturton.faculty.wvu.edu/publications/analysis-synthesis-and-design-of-chemical-processes-5th-edition>.
 247. Engineering, C. *2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average*. 2020 [cited 2020 24.10.]; Available from: <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>.
 248. Statista. *Jährliche Entwicklung des Wechselkurses des Euro gegenüber dem US-Dollar von 1999 bis 2019*. [cited 2020 15.10.]; Available from: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/200194/umfrage/wechselkurs-des-euro-gegenueber-dem-us-dollar-seit-2001/>.
 249. Towler, G. and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design : Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 2012, Oxford, UNITED KINGDOM: Elsevier Science & Technology.
 250. Alkhayat, W. and A. Gerrard, *Estimating manning levels for process plants*. AACE Transactions, I, 1984.
 251. Azizi, Z., M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, and M.R. Rahimpour, *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. Chemical Engineering and Processing, 2014. **82**: p. 150-172.
 252. Otto, A., *Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie [E-Book]*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 268. 2015, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek.
 253. Omari, A., B. Heuser, S. Pischinger, and C. Rudinger, *Potential of long-chain oxymethylene ether and oxymethylene ether-diesel blends for ultra-low emission engines*. Applied Energy, 2019. **239**: p. 1242-1249.
 254. Burger, J., *A novel process for the production of diesel fuel additives by hierarchical design*. 2012, Techn. Univ.:: Kaiserslautern.
 255. Ouda, M., G. Yarce, R.J. White, M. Hadrich, D. Himmel, A. Schaadt, H. Klein, E. Jacob, and I. Krossing, *Poly(oxymethylene) dimethyl ether synthesis - a combined chemical equilibrium investigation towards an increasingly efficient and potentially sustainable synthetic route*. Reaction Chemistry & Engineering, 2017. **2**(1): p. 50-59.
 256. Burger, J., E. Strofer, and H. Hasse, *Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(39): p. 12751-12761.
 257. Burger, J., M. Siegert, E. Strofer, and H. Hasse, *Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3315-3319.
-

-
258. Peters, R., *Identification and thermodynamic analysis of reaction pathways of methylal and OME-n formation*. Energy, 2017. **138**: p. 1221-1246.
259. Schmitz, N., E. Strofer, J. Burger, and H. Hasse, *Conceptual Design of a Novel Process for the Production of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(40): p. 11519-11530.
260. Schmitz, N., J. Burger, and H. Hasse, *Reaction Kinetics of the Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol in Aqueous Solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(50): p. 12553-12560.
261. Oestreich, D., L. Lautenschütz, U. Arnold, and J. Sauer, *Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde*. Chemical Engineering Science, 2017. **163**: p. 92-104.
262. Franz, A., H. Kronmayer, D. Pfeiffer, R. Pilz, G. Reuss, W. Disteldorf, A.O. Gamer, and A. Hilt, *Formaldehyde*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
263. Pelaez, R., P. Marin, and S. Ordonez, *Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst*. Applied Catalysis a-General, 2016. **527**: p. 137-145.
264. Panzer, E. and G. Emig, *Verfahrensoptimierung der technischen Formaldehydsynthese am Silberkatalysator*. Lehrstuhl für technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg.
265. Grutzner, T., H. Hasse, N. Lang, M. Siegert, and E. Strofer, *Development of a new industrial process for trioxane production*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(18-20): p. 5613-5620.
266. Maurer, G., *Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde-and water-containing multicomponent mixtures*. AIChE Journal, 1986. **32**(6): p. 932-948.
267. Schemme, S., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich . Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment 2020*, RWTH Aachen University: Jülich. p. 357.
268. Weidert, J.O., J. Burger, M. Renner, S. Blagov, and H. Hasse, *Development of an Integrated Reaction-Distillation Process for the Production of Methylal*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(2): p. 575-582.
269. Drunsel, J.O., *Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Methylal und Ethylal*. 2012: Tech. Univ., Laboratory of Engineering Thermodynamics.
270. Oestreich, D., L. Lautenschütz, U. Arnold, and J. Sauer, *Production of oxymethylene dimethyl ether (OME)-hydrocarbon fuel blends in a one-step synthesis/extraction procedure*. Fuel, 2018. **214**: p. 39-44.
271. Burger, J., E. Strofer, and H. Hasse, *Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth*. Chemical Engineering Research & Design, 2013. **91**(12): p. 2648-2662.
-

-
272. Haltenort, P., K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, and J. Sauer, *Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane*. Catalysis Communications, 2018. **109**: p. 80-84.
 273. ASG, *Internes Dokument: Lieferspezifikation OME (Prüfbericht: 2602506-1, 04.04.2018)*. 2018, ASG Analytik-Service GmbH
 274. Robert, E., H. Heinz, L. Jean-Francois, L. Laura, M. Heiko, and R. David, *WELL-TO-WHEELS Report version 4.a : JEC WELL-TO-WHEELS ANALYSIS*. 2014.
 275. Luk, H.T., C. Mondelli, D.C. Ferre, J.A. Stewart, and J. Perez-Ramirez, *Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas*. Chem Soc Rev, 2017. **46**(5): p. 1358-1426.
 276. Atsonios, K., K.D. Panopoulos, and E. Kakaras, *Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(2): p. 792-806.
 277. Riittonen, T., T. Salmi, J.P. Mikkola, and J. Wärnå, *Direct Synthesis of 1-Butanol from Ethanol in a Plug Flow Reactor: Reactor and Reaction Kinetics Modeling*. Topics in Catalysis, 2014. **57**(17): p. 1425–1429.
 278. Wang, Y. and F. Wei, *Methanol to lower Olefins and Methanol to Propylene*. Multiphase Reactor Engineering for Clean and Low-Carbon Energy Applications, ed. Y. Cheng, F. Wei, and Y. Jin. 2017: WILEY. 271-294.
 279. Birke, G. and H. Bach, *Verfahren und Anlage zur Herstellung von niedermolekularen Olefinen*. 2012.
 280. Vivien, T., V. Coupard, F. Hugues, and R. Huyghe, *Process for the production of kerosene from butanols*. 2017.
 281. Häusler, J., J. Pasel, F. Woltmann, A. Everwand, M. Meledina, H. Valencia, M. Lipińska-Chwałek, J. Mayer, and R. Peters, *Elucidating the Influence of the d-Band Center on the Synthesis of Isobutanol*. Catalysts, 2021. **11**(3): p. 406.
 282. Pasel, J., J. Häusler, D. Schmitt, H. Valencia, M. Meledina, J. Mayer, and R. Peters, *Ethanol Dehydrogenation: A Reaction Path Study by Means of Temporal Analysis of Products*. Catalysts, 2020. **10**(10): p. 1151.
 283. Häusler, J., *Synthese von höheren Alkoholen als zukünftige Kraftstoffe für den Verkehrssektor (Synthesis of higher alcohols as future fuels for the transport sector)*, in *Fakultät für Maschinenwesen*. 2022, RWTH Aachen University: PhD Thesis in Preparation.
 284. Suh, Y.W. and C.W. Jeong, *Catalyst comprising Cu/ZnO/Al₂O₃ for the production of dimethyl ether from syngas*. 2018, EndNoteID 171 Notes: CAPLUS AN 2018:959365(Patent).
 285. Biswas, S., R. Katiyar, B.R. Gurjar, and V. Pruthi, *Role of Different Feedstocks on the Butanol Production Through Microbial and Catalytic Routes*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2018. **16**(1).
 286. Kosaric, N., Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahm, S. Bringer-Meyer, O. Goebel, and D. Mayer, 2011.
 287. *Guerbet Condensation*, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Z. Wang, Editor. 2010, John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA.
-

-
288. Chakraborty, S., P.E. Piszal, C.E. Hayes, R.T. Baker, and W.D. Jones, *Highly Selective Formation of n-Butanol from Ethanol through the Guerbet Process*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(45): p. 14264-14267.
289. Li, X.N., S.S. Peng, L.N. Feng, S.Q. Lu, L.J. Ma, and M.B. Yue, *One-pot synthesis of acidic and basic bifunctional catalysts to promote the conversion of ethanol to 1-butanol*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **261**: p. 44–50.
290. Kozlowski, J.T. and R.J. Davis, *Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols*. ACS Catalysis, 2013. **3**(7): p. 1588–1600.
291. Gianfranco, P. and G. Guglielmo, *Process for the dimerization of primary and secondary alcohols*: 9, M.E. S.p.A., Editor. 1970.
292. Carter, C.A., *Condensation of alcohols*: 14, C.a.c.C. Corp., Editor. 1949.
293. Pruett, R.L., D.A. Young, C.B. Duncan, and E.J. Mozeleski, *Process for the condensation of alcohols*, E.C.P. Inc., Editor. 1989.
294. Matsuda, M. and M. Horio, *Process for Preparation of Guerbet Alcohols: United States Patent*, T. Kao Corporation, Japan, Editor. 1983.
295. Operations, S.N.A. *Guerbet and Ziegler Alcohol Units - Sasol North American Operations*. 03.02.2022 03.02.2022]; Available from: <https://www.sasolnorthamerica.com/guerbet-ziegler-alcohol-units/>.
296. Brückner, R., *Reaktionsmechanismen*. 2004, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
297. Kollar, J. and J.G.D. Schulz, *Condensation of alcohols*: 9, G.R.D. Company, Editor. 1964.
298. Liang, Z., D. Jiang, G. Fang, W. Leng, P. Tu, Y. Tong, L. Liu, J. Ni, and X. Li, *Catalytic Enhancement of Aldol Condensation by Oxygen Vacancy on CeO₂ Catalysts*. ChemistrySelect, 2019. **4**(14): p. 4364–4370.
299. Zhang, J., K. Shi, Z. An, Y. Zhu, X. Shu, H. Song, X. Xiang, and J. He, *Acid–Base Promoted Dehydrogenation Coupling of Ethanol on Supported Ag Particles*. Ind. Eng. Chem. Res., 2020.
300. Cimino, S., J. Apuzzo, and L. Lisi, *MgO Dispersed on Activated Carbon as Water Tolerant Catalyst for the Conversion of Ethanol into Butanol*. Applied Sciences, 2019. **9**(7): p. 1371.
301. Hui, X., K.E. Niemeyer, K.B. Brady, and C.-J. Sung, *Reduced Chemistry for Butanol Isomers at Engine-Relevant Conditions*. Energy & Fuels, 2017. **31**(1): p. 867–881.
302. Ndou, A., N. Plint, and N.J. Coville, *Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts*. Applied Catalysis a-General, 2003. **251**(2): p. 337–345.
303. Wouters, C., B. Lehrheuer, B. Heuser, and S. Pischinger, *Ottomischkraftstoffe mit Methanol, Ethanol und Butanol*. MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 2020. **81**(3): p. 16–23.
304. Siddiki, S.M.A.H., A.S. Touchy, M.A.R. Jamil, T. Toyao, and K.-i. Shimizu, *C-Methylation of Alcohols, Ketones, and Indoles with Methanol Using Heterogeneous Platinum Catalysts*. ACS Catalysis, 2018. **8**(4): p. 3091–3103.
-

305. Wingad, R.L., E.J.E. Bergström, M. Everett, K.J. Pellow, and D.F. Wass, *Catalytic conversion of methanol/ethanol to isobutanol: -a highly selective route to an advanced biofuel*. Chemical Communications, 2016. **52**(29): p. 5202–5204.
306. Cheng, F., H. Guo, J. Cui, B. Hou, H. Xi, L. Jia, and D. Li, *Coupling of methanol and ethanol over CuMgAlOx catalysts: the roles of copper species and alkalinity*. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2019. **126**(1): p. 119–136.
307. Fuchs, O. and W. Querfurth, *Process for the production of higher alcohols from a mixture of ethyl alcohol and methyl alcohol*: 22. p. 1.
308. Tsuchida, T., S. Sakuma, T. Yoshioka, and J. Kubo, *Method of synthesizing chemical industry raw materials and fuel compositions*: 19, S.C. Ltd, Editor.
309. Antolin, R.A., J.L. Sanz Yagüe, A.C. Canos, and M.E. Domine, *Catalyst and its preparation process for obtaining higher alcohols*: 12, A.B. Nuevas, Editor. 11.11.2020.
310. Batchu, R., Galvita, V. V., Alexopoulos, K., Glazneva, T. S., Poelman, H., Reyniers, M. F., & Marin, G. B, *Ethanol dehydration pathways in H-ZSM-5: Insights from temporal analysis of products*. Catalysis Today, 2020. **355**: p. 822–831.
311. Xie, Y., Y. Ben-David, L.J.W. Shimon, and D. Milstein, *Highly Efficient Process for Production of Biofuel from Ethanol Catalyzed by Ruthenium Pincer Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(29): p. 9077–9080.
312. Cimino, S., L. Lisi, and S. Romanucci, *Catalysts for conversion of ethanol to butanol: Effect of acid-base and redox properties*. Catalysis Today, 2018. **304**: p. 58–63.
313. Ruban, A., B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, and J.K. Nørskov, *Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals*1Communication presented at the First Francqui Colloquium, Brussels, 19–20 February 1996.1. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. **115**(3): p. 421–429.
314. Nwaokorie, C.F. and M.M. Montemore, *Alloy Catalyst Design beyond the Volcano Plot by Breaking Scaling Relations*. Journal of Physical Chemistry C, 2022.
315. Biermann, M., H. Größ, W. Hummel, and H.J.C. Gröger, *Guerbet alcohols: from processes under harsh conditions to synthesis at room temperature under ambient pressure*. ChemCatChem, 2016. **8**(5): p. 895–899.
316. Ashok, B., K. Nanthagopal, V. Anand, K.M. Aravind, A.K. Jeevanantham, and S. Balusamy, *Effects of n-octanol as a fuel blend with biodiesel on diesel engine characteristics*. Fuel, 2019. **235**: p. 363–373.
317. Zhang, J.F., Z.M. Wang, Y.J. Lyu, H. Xie, T. Qi, Z.B. Si, L.J. Liu, H.Q. Yang, and C.W. Hu, *Synergistic Catalytic Mechanism of Acidic Silanol and Basic Alkylamine Bifunctional Groups Over SBA-15 Zeolite toward Aldol Condensation*. Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(8): p. 4903–4913.
318. Zhang, J.-F., Z.-M. Wang, Y.-J. Lyu, H. Xie, T. Qi, Z.-B. Si, L.-J. Liu, H.-Q. Yang, and C.-W. Hu, *Synergistic Catalytic Mechanism of Acidic Silanol and Basic Alkylamine Bifunctional Groups Over SBA-15 Zeolite toward Aldol Condensation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(8): p. 4903–4913.
319. Lauwaert, J., E. Canck, D. Esquivel, P. van der Voort, J.W. Thybaut, and G.B. Marin, *Effects of amine structure and base strength on acid–base cooperative aldol condensation*. Catalysis Today, 2015. **246**: p. 35–45.

-
320. Schorn, F., J.L. Breuer, R.C. Samsun, T. Schnorbus, B. Heuser, R. Peters, and D. Stolten, *Methanol as a renewable energy carrier: An assessment of production and transportation costs for selected global locations*. Advances in Applied Energy, 2021. **3**.
321. *Methanex posts regional contract methanol prices for North America, Europe and Asia*. 14.09.2020]; Available from: https://www.methanex.com/sites/default/files/MxAvgPrice%20Aug%2031%202020_0.pdf.
322. *National Academies of Sciences, Engineering, Medicine - Negative Emissions Technologies and Reliable Sequestration: A Research Agenda*. 2019: p. 510.
323. *European Commission - Energy prices and costs in Europe - Commission staff working document - Accompanying the document 2/6*. 2020.
324. Decker, M., F. Schorn, R.C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten, *Off-grid power-to-fuel systems for a market launch scenario - A techno-economic assessment*. Applied Energy, 2019. **250**: p. 1099-1109.
325. Pfennig, M., Norman Gerhardt, Dr. Carsten Pape, and D. Böttger, *Mittel- und langfristige Potenziale von PtL- und H₂-Importen aus internationalen EE-Vorzugsregionen*. 2017, Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik.
326. Schemme, S., J.L. Breuer, R.C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten, *Promising catalytic synthesis pathways towards higher alcohols as suitable transport fuels based on H₂ and CO₂*. Journal of Co₂ Utilization, 2018. **27**: p. 223-237.
327. Reinholz, T. and K. Völler, *Branchenbarometer Biomethan 2021*. 2021, dena.
328. De Rose, A., M. Buna, C. Strazza, N. Olivieri, T. Stevens, and L. Peeters, *Technology Readiness Level: Guidance Principles for Renewable Energy technologies*. 2017, European Commission.
329. Zhao, T.X., X.B. Hu, D.S. Wu, R. Li, G.Q. Yang, and Y.T. Wu, *Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol at Room Temperature Using Imidazolium Hydrogen Carbonate Ionic Liquid as a Recyclable Catalyst and Dehydrant*. Chemsuschem, 2017. **10**(9): p. 2046-2052.
330. *VDI-Wärmeatlas VDI-Buch*. Vol. 11. 2013, Düsseldorf: Springer Vieweg. XXIII, 1760.
331. Hackbarth, K., P. Haltenort, U. Arnold, and J. Sauer, *Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. **90**(10): p. 1520-1528.
332. *Statistical Review of World Energy 2021*. BP.
-

Band / Volume 572

Developing an integrated value-based institutional framework for analyzing nexus governance challenges – the case study of Germany

C. Märker (2022), 290 pp

ISBN: 978-3-95806-617-5

Band / Volume 573

Ecological sanitation via thermophilic co-composting of humanure and biochar as an approach to climate-smart agriculture

D. Castro Herrera (2022), XVIII, 127 pp

ISBN: 978-3-95806-622-9

Band / Volume 574

Towards 3D crosshole GPR full-waveform inversion

A. Mozaffari (2022), viii, 122 pp

ISBN: 978-3-95806-623-6

Band / Volume 575

Investigations of the atmospheric OH, HO₂ and RO₂ radical chemical budgets and their impact on tropospheric ozone formation in a rural area in West-Germany in the JULIAC 2019 campaign

C. Cho (2022), 182 pp

ISBN: 978-3-95806-625-0

Band / Volume 576

Thermochemische Beständigkeit von Carbonat-Keramik-Membranen für die CO₂-Abtrennung in Wassergas-Shift-Reaktoren

U. Gude (2022), X, 176, LXIII pp

ISBN: 978-3-95806-626-7

Band / Volume 577

Neue Ziele auf alten Wegen?

Strategien für eine treibhausgasneutrale Energieversorgung bis zum Jahr 2045

D. Stolten, P. Markewitz, T. Schöb, F. Kullmann, S. Risch, T. Groß, M. Hoffmann, D. Franzmann, T. Triesch, S. Kraus, R. Maier, B. Gillissen, H. Heinrichs, N. Pflugradt, T. Grube, J. Linssen, L. Kotzur (2022), VI, 81 pp

ISBN: 978-3-95806-627-4

Band / Volume 578

Improving stationary and mobile cosmic ray neutron soil moisture measurements

Assessment of the cosmic ray neutron uncertainty
and the potential of the thermal neutron signal

J. C. Jakobi (2022), xxiii, 137 pp

ISBN: 978-3-95806-628-1

Band / Volume 579

**Application-Specific Calibration of Condensation Particle Counters
under Low Pressure Conditions**

O. B. F. Bischof (2022), ix, 137 pp

ISBN: 978-3-95806-629-8

Band / Volume 580

**Konzepte und Potenziale von Demonstrationsanlagen für die Produktion
von erneuerbarem synthetischen Flugzeugtreibstoff als Beitrag zur
Transformation der Reviere in NRW – Abschlussbericht**

S. Weiske, F. Schorn, J. L. Breuer, L. Becka, N. Beltermann, N. Wegener,
R. C. Samsun, P. Moser, S. Schmidt, C. Götte, E. Rietmann, U. Balfanz, A.
Spieckermann, D. Beckmann, J. Edler-Krupp, F. Steffen und R. Peters
(2022), 167 pp

ISBN: 978-3-95806-630-4

Band / Volume 581

Schlussbericht

**Accelerating Low- carbon Industrial Growth through
CCUS (ALIGN-CCUS)**

S. Weiske, S. Schemme, R. C. Samsun, R. Peters, S. Troy, S. Morgenthaler,
D. Schumann, P. Zapp (2022), 216 pp

ISBN: 978-3-95806-632-8

Band / Volume 582

Closed Carbon Cycle Mobility –

Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft

F. Schorn, J. Häusler, J. L. Breuer, S. Weiske, J. Pasel, R. C. Samsun, R.
Peters (2022), 220 pp

ISBN: 978-3-95806-636-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.wzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 582
ISBN 978-3-95806-636-6