

Stickstoffbasierte Kraftstoffe: eine „Power-to-Fuel-to-Power“-Analyse

Alon Grinberg Dana, Oren Elishav, André Bardow, Gennady E. Shter und Gideon S. Grader*

Alternative Kraftstoffe · Chemische Wasserstoffspeicherung · Energieumwandlung · Stickstoff · Stickstoffbasierte Kraftstoffe

1. Einleitung

Fossile Kraftstoffe, die über hunderte Millionen Jahre entstanden sind, bilden die Basis für unsere moderne Zivilisation: Sie ermöglichen den bemerkenswerten Wohlstand unserer Gesellschaft und beeinflussen das Leben von Milliarden Menschen. Doch sie wirken sich auch verheerend auf Umwelt und Klima aus. Der stetig wachsende Abbau und die Verbrennung von fossilen Kraftstoffen führen zu erheblichen Emissionen von CO₂ und anderen Schadstoffen in die Atmosphäre. Der Weltklimarat (Intergovernmental Panel on Climate Change) hat jüngst berichtet, dass anthropogene Ursachen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95–100% für den Klimawandel verantwortlich sind.^[1] So wurde 2015 die höchste mittlere globale Temperatur über Land und Wasser im Zeitraum von 1880–2015 verzeichnet, und damit der bisherige Rekord aus dem Jahr 2014 erneut übertroffen.^[2]

Die Zunahme der globalen Treibhausgas-Emissionen erhöht die Notwendigkeit für die Entwicklung und den Einsatz CO₂-neutraler Energietechnologien. Eine zentrale Herausforderung für unsere Gesellschaft im 21. Jahrhundert ist daher die Etablierung eines sicheren, ökonomischen und nachhaltigen globalen Energiesystems. Die Entwicklung synthetischer Kraftstoffe auf globaler Ebene ist dabei ein Schlüs-

selement für saubere Energietechnologien.^[3,4] Voraussetzung hierfür ist unter anderem die Entwicklung effektiver und kostengünstiger Technologien für die Herstellung von Wasserstoff aus Meerwasser. Sobald diese Technologien verfügbar sind, wird die chemische Speicherung von Wasserstoff notwendig, da Wasserstoff selbst eine sehr niedrige volumetrische Energiedichte hat und zudem Sicherheitsrisiken und hohe Kosten für eine globale Transportinfrastruktur mit sich bringt. Die großtechnische chemische Speicherung von Wasserstoff kann in Form von Kraftstoffen erfolgen, in denen Kohlenstoff oder Stickstoff als Träger für den Wasserstoff dienen. Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich aus CO₂^[5,6] bzw. N₂^[7–9] aus der Atmosphäre herstellen. Während die großtechnische Abtrennung von rund 400 ppm CO₂ aus der Atmosphäre^[10] eine komplexe technische Herausforderung darstellt,^[11] sollte die gute globale Verfügbarkeit von Stickstoff (78.09 Vol.-% in trockener Luft bei Normalnull)^[12] die großtechnische Herstellung von Ammoniak und seinen Düngemittelerivaten als Kraftstoffe ermöglichen, wobei letztere – bildlich gesprochen – auch als Düngemittel für das Energiesystem dienen könnten. Trotz dieses Potenzials fehlten stickstoffbasierte Kraftstoffe in früheren Bewertungen künftiger Energiespeicher.^[13]

Im Folgenden untersuchen wir daher die Frage, wie künftig Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen effizient gespeichert werden könnte. Das Hauptziel ist dabei der Vergleich zweier alternativer Wege der stationären Speicherung von Wasserstoff: Kohlenstoff- und Stickstoffchemie. Für diesen Vergleich wird ein geeignetes Gütemaß beschrieben. Schließlich stellen wir experimentelle Arbeiten zu einem Vertreter der stickstoffbasierten Kraftstoffe vor.^[14–21]

2. Die Methanolwirtschaft

Die Methanolwirtschaft^[5,6,22–28] ist ein exzellenter Vertreter für ein kohlenstoffbasiertes System. Hierbei wird Methanol aus CO₂ und Wasserstoff hergestellt und dient dann zur Energiespeicherung und -distribution. Heute wird Methanol aus Synthesegas mit dem Verhältnis 1CO/2H₂ hergestellt. Die Hydrierung von CO₂ zu CO (die Umkehrung der Wasergas-Shift-Reaktion) verbraucht zusätzlich 1 mol H₂ pro

[*] Dr. G. E. Shter, Prof. G. S. Grader

The Wolfson Department of Chemical Engineering, Technion Haifa 3200003 (Israel)
E-Mail: grader@technion.ac.il

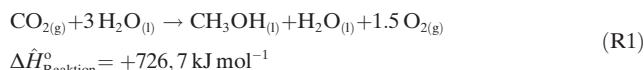
Dr. A. Grinberg Dana, O. Elishav
The Nancy and Stephen Grand Technion Energy Program, Technion Haifa 3200003 (Israel)

Prof. A. Bardow
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen 52062 Aachen (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510618> zu finden.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

1 mol C-Atome. Da H₂ aus Wasser gewonnen wird, ergibt sich der in (R1) dargestellte Gesamtprozess. Hieraus lässt sich zudem der Wasserbedarf ablesen.^[5,27] Methanol kann ohne Zugabe von Additiven^[6,29] oder im Gemisch (z. B. mit Benzin) verbrannt oder in Brennstoffzellen genutzt werden.^[30] Methanol ist zudem ein sehr guter Kraftstoff für die Stromerzeugung in Gasturbinen.^[31,32]



Methanol kann auch weiter in andere Energieträger umgewandelt werden. Ein Beispiel ist seine Dehydrierung zu Dimethylether (DME). DME ist ein exzellenter Dieselsatz, da er weitgehend ohne Rußbildung verbrennt, eine hohe Cetanzahl aufweist und für die Selbstzündung bei niedriger Temperatur geeignet ist.^[33] Aus Methanol lassen sich auch weitere flüssige organische Wasserstoffträger synthetisieren.^[34]



Alon Grinberg Dana erhielt 2010 seinen B.Sc. in Biochemical Engineering am Technion, und 2015 promovierte er bei Prof. Grader im Grand Technion Energy Program (GTEP). Derzeit ist er Postdoc am Massachusetts Institute of Technology (MIT). In seiner Doktorarbeit untersuchte er die Verbrennung stickstoffbasiertes Kraftstoffe, und seine Forschungsinteressen liegen an der Schnittstelle von Chemieingenieurwesen und angewandter Energietechnik, insbesondere auf den Gebieten alternative Kraftstoffe und rechnergestützte Chemie.



Oren Elishav erhielt 2014 seinen B.Sc. in Biochemical Engineering am Technion und begann dann in Prof. Graders Arbeitskreis sein Masterstudium. Er beschäftigt sich mit stickstoffbasierten Kraftstoffen und interessiert sich vor allem für die Charakterisierung des Zündverhaltens und die Herstellung alternativer Kraftstoffe.



André Bardow studierte an der RWTH Aachen und an der Carnegie Mellon University. Seinen Doktortitel erhielt er 2004 von der RWTH. Von 2005 bis 2006 war er Postdoc an der ETH Zürich und danach Assistant und später Associate Professor im Department für Prozesse und Energie der TU Delft. 2010 kehrte er an die RWTH zurück und übernahm den Lehrstuhl für Technische Thermodynamik. Seine Forschung zielt auf die Integration des Lebenszyklusgedankens in den Entwurf nachhaltiger Systeme für die Energie- und Chemietechnik.

3. Die Stickstoffwirtschaft

Die Stickstoffwirtschaft, in der stickstoffbasierte Kraftstoffe als Energiespeicher und zur Erzeugung von Hochdruckgasen dienen, wird als künftiges System vorgeschlagen.

Der einfachste stickstoffbasierte Kraftstoff ist Ammoniak, das die Basis für eine Ammoniakwirtschaft sein könnte.^[7,35,36] Die kommerzielle Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen gelang 1913 im Haber-Bosch-Verfahren.^[37,38] Ammoniak ist heute die weltweit am zweitmeisten hergestellte anorganische Chemikalie.^[39] Dabei werden derzeit etwa 80 % des erzeugten Ammoniaks zur Herstellung von Düngemitteln verwendet, zumeist für Harnstoff und Ammoniumnitrat (AN).^[40]

Die Ammoniaksynthese erfolgt bei Drücken von 7–30 MPa und Temperaturen zwischen 400 und 500 °C.^[39,41] Unter der Annahme, dass künftig H₂ aus Wasser gewonnen wird, ergibt sich für die Ammoniakherstellung der in (R2) dargestellte Gesamtprozess.^[39,41] Ammoniak eignet sich mit geringen Anpassungen als Brennstoff in Benzin- und Dieselmotoren^[42–44] sowie in Gasturbinen^[45,46] und Raketenantrieben.^[47]



Die Herstellung von Ammoniak mithilfe nicht konstant verfügbarer erneuerbarer Energien ist mit heutigen Verfahren bereits möglich.^[48,49] Darüber hinaus wurde auch schon die Umwandlung von Ammoniak in eine Reihe weiterer stickstoffbasierten Kraftstoffe wie AN und AN-basierte Mi-



Gennady E. Shter studierte am Kuibyshev Polytechnischen Institut, heute Staatliche Technische Universität Samara (Russland), und promovierte 1977 am Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry der Russischen Akademie der Wissenschaften. Ab 1979 war er Associate Professor an der Kuibyshev Medizinischen Universität. Seit 1991 ist er Senior Research Fellow am Chemical Engineering Department des Technion.



Gideon S. Grader studierte in Berkeley und promovierte 1986 am Caltech. Danach war er technischer Mitarbeiter bei den Bell Laboratories. 1989 ging er ans Technion, an dem er seit 2000 Professor für Chemieingenieurwesen ist. Von 2007 bis 2015 leitete er das GTEP. Seit 2016 ist er Dekan des Wolfson Department of Chemical Engineering am Technion. In seiner Forschung beschäftigt er sich mit Sol-Gel-Keramiken als Katalysatoren und der Verbrennung alternativer Kraftstoffe.

schungen,^[50–56] wässriges Hydroxylammoniumnitrat,^[57,58] Ammoniumdinitramid^[59–62] und wässriges AN gemischt mit Ammoniumhydroxid oder Harnstoff^[14] vorgeschlagen. Während die Methanolwirtschaft für die Bereiche Energieerzeugung und Chemie im breiteren Sinn interessant ist,^[63,64] ist es die Stickstoffwirtschaft für die Energieerzeugung und die Düngemittelindustrie. Im Rahmen dieses Essays wird allerdings nur der Energiesektor betrachtet.

4. Vergleich von kohlenstoff- und stickstoffbasierten Kraftstoffen

4.1. Rohstoffe

Die Reaktionen (R1) und (R2) sind insofern vergleichbar, als in beiden Fällen 3 mol Wasser pro 1 mol Edukt (CO_2 bzw. N_2) benötigt werden. Doch landen bei der Umwandlung von 1 mol CO_2 in 1 mol Methanol nur 2/3 des Wasserstoffs im Produkt. Dagegen erhält man 2 mol Ammoniak pro 1 mol N_2 , ohne dass Wasserstoff verloren geht.

Das für die Herstellung der kohlenstoffbasierten Kraftstoffe benötigte CO_2 kann aus der Atmosphäre oder aus anthropogenen Quellen gewonnen werden. Anthropogene Quellen haben höhere CO_2 -Anteile, mit typischen Werten von 5–15 Vol.-% CO_2 .^[27,65] Da die direkte Gewinnung von CO_2 aus Milliarden kleiner, dezentraler Einheiten wie Autos unpraktikabel scheint,^[66] sind die zwei aussichtsreichsten CO_2 -Quellen Abgase (aus der Industrie und von Kraftwerken) und die Atmosphäre.^[67] Die Atmosphäre ist eine große, aber zugleich herausfordernde CO_2 -Quelle. Sie ermöglicht den Zugang zu den Emissionen aus allen großen und kleinen Quellen („direct air capture“).^[5,6,65–69]

Um die chemischen Speicher auf gleicher Basis zu vergleichen, betrachten wir hier vorrangig die Abtrennung von CO_2 und N_2 aus der Atmosphäre. Die Abtrennung von CO_2 aus anthropogenen Quellen, d.h. aus Abgasen, wird aber auch kurz angesprochen werden.

Der Mindestenergiebedarf für die Trennung eines Gasgemisches, W_{\min} , lässt sich aus einer Entropiebilanz mithilfe des Stoffmodells des idealen Gases berechnen. Gleichung (G1) zeigt die vereinfachte Formel für den Fall, dass

$$W_{\min} = -\frac{RT}{yM} [y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] \quad (\text{G1})$$

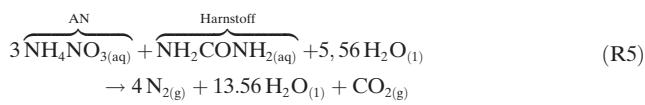
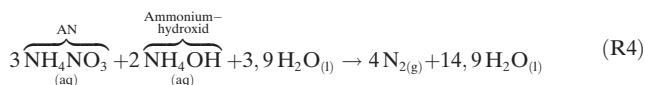
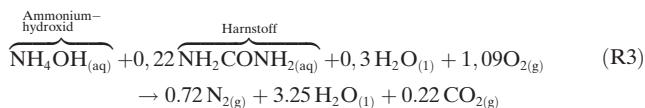
ein reines Gas vollständig abgetrennt wird (R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, y der Stoffmengenanteil des abzutrennenden Gases im Gemisch und M das Molgewicht dieses Gases).^[70] Der Mindestenergiebedarf für die Gewinnung von N_2 aus der Luft beträgt nur etwa 12% des Wertes für die Gewinnung derselben Menge CO_2 (0.060 GJ pro Tonne N_2 bzw. 0.497 GJ pro Tonne CO_2).

Eine Abschätzung der praktisch notwendigen Energie menge für die Gewinnung von CO_2 aus der Atmosphäre ermöglichen energetische Analysen und Technologiestudien; dabei wurden kürzlich 6.6 GJ pro Tonne CO_2 ermittelt (Wert aus der Literatur^[70] und mithilfe von Gleichung (SE1) in den Hintergrundinformationen in Arbeitsäquivalente umgerech-

net). Der Energieaufwand für die kryogene Luftzerlegung wird dagegen auf 0.22 GJ pro Tonne N_2 geschätzt.^[12] Hierbei ist bemerkenswert, dass der für die praktische Abtrennung von N_2 aus der Luft berechnete Energieaufwand sogar niedriger ist als der theoretische Mindestenergiebedarf für die Abtrennung von CO_2 aus der Luft.

4.2. Untersuchte Kraftstoffe

Im Folgenden diskutieren wir sieben synthetische Kraftstoffe: Methan, Methanol, DME, Ammoniak sowie wässrige Lösungen von Ammoniumhydroxid und Harnstoff (AHU), Ammoniumhydroxid und Ammoniumnitrat (AAN) und Harnstoff und Ammoniumnitrat (UAN). Die ersten drei Kraftstoffe sind kohlenstoffbasiert, Ammoniak und AAN sind stickstoffbasiert, und AHU und UAN sind stickstoffbasierte Kraftstoffe mit geringem Kohlenstoffanteil. Die Zusammensetzungen der Kraftstoffe AHU, AAN und UAN sind zusammen mit den erwünschten Verbrennungsreaktionen in den Reaktionen (R3)–(R5) dargestellt.



Methan kann über die Sabatier-Reaktion hergestellt werden.^[71] Es ist die einfachste Form eines kohlenstoffbasierten Kraftstoffs, d.h. das kleinste Molekül mit den kleinsten funktionellen Einheiten. Die einfachste oxidierte Variante von Methan, Methanol, wurde bereits sehr gut untersucht und ist ein wichtiger alternativer Kraftstoff. Es ist der einfachste kohlenstoffbasierte Kraftstoff, der bei Umgebungsbedingungen flüssig vorliegt. DME ist wiederum der einfachste Ether, der aus MeOH gewonnen werden kann. Sowohl MeOH als auch DME wurden – wie oben erwähnt – bereits als alternative Kraftstoffe für eine Reihe von Anwendungen vorgeschlagen.

Ammoniak ist die einfachste Form eines stickstoffbasierten Kraftstoffs und zugleich der Ausgangsstoff für viele weitere stickstoffbasierte Verbindungen. Durch Oxidation von Ammoniak nach dem Ostwald-Verfahren^[72] lässt sich Salpetersäure herstellen, die wiederum mit Ammoniak zu AN reagiert. Jährlich werden Millionen Tonnen AN hergestellt, das vor allem als Düngemittel eingesetzt wird.^[73] Wichtig ist die Tatsache, dass wässrige Lösungen von AN chemisch stabil und nichtexplosiv sind und sich somit sicher transportieren, verladen und lagern lassen.^[15,74]

Die beiden auf AN basierenden wässrigen Kraftstoffe AAN und UAN sind Monotreibstoffe, da sie das Oxidations- und das Reduktionsmittel enthalten. Daher ist kein zusätzli-

ches Oxidationsmittel wie Luft für ihre Verbrennung erforderlich [Reaktionen (R4) und (R5)]. Im Kraftstoff AAN ist Ammoniumhydroxid das Reduktions- und AN das Oxidationsmittel, während bei UAN Harnstoff das Reduktionsmittel ist. Harnstoff ist eine stickstoffhaltige organische Verbindung, die jährlich im Millionen-Tonnen-Maßstab produziert und ebenfalls hauptsächlich (> 90 %) als Düngemittel eingesetzt wird.^[75] AHU ist hingegen kein Monotreibstoff, da er nur das Reduktionsmittel enthält; hier wird also ein externes Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff für die Verbrennung benötigt [Reaktion (R3)].

Es lassen sich weitere synthetische stickstoffbasierte Kraftstoffe vorschlagen, z.B. wässrige Lösungen von Ammoniumcarbonat, Ammoniumacetat, Ammoniumcarbamat, Ammoniumformiat, Harnstoff oder Methylamin. Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränken wir uns hier auf die zuvor genannten Kraftstoffe.

4.3. Bewertung der Kraftstoffe

Für den Vergleich der Kraftstoffe hinsichtlich ihres energetischen Wirkungsgrads wurde ein Power-to-Fuel-to-Power (PFP)-Index definiert. Er berechnet sich aus dem Verhältnis der Energie, die aus der Verbrennung des Kraftstoffs zur Verfügung steht, zu der Energie, die in die Gesamtstrecke der Herstellung des Kraftstoffs geflossen ist, d.h. von der Wasserspaltung und der Luftzerlegung über die eigentliche Kraftstoffherstellung bis zum Transport. Der PFP^{Atm}-Index ist in Gleichung (G2) definiert. Hier ist $\eta_{\text{Verbrennung}}$ der Wir-

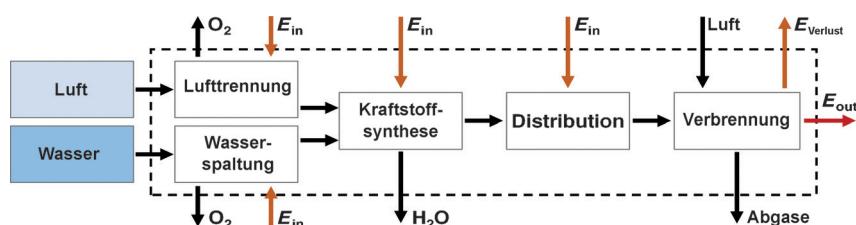


Abbildung 1. Stoff- und Energieflüsse des PFP-Systems. Systemgrenzen sind durch die gestrichelten Linien markiert.

Kraftstoffherstellung und den Abgasen der Verbrennung (Abbildung 1).

Für die Analyse wurde eine Reihe sinnvoller Annahmen getroffen, die in Tabelle S1 erläutert werden. Alle Energiegrößen wurden in äquivalente Arbeit umgerechnet, um einen konsistenten Vergleich unterschiedlicher Energiegrößen zu ermöglichen [Gl. (SE1)]. Der Wirkungsgrad der Verbrennung wurde für alle Kraftstoffe anhand des Wertes von Methan abgeschätzt, da Methan ein etablierter und optimierter Kraftstoff für Gasturbinen ist (Tabelle S2). Der Energiebedarf für die Verteilung der Kraftstoffe wurde für eine Strecke von 1600 km berechnet (Tabelle S3). Arbeiten zur CO₂- Nutzung legen nahe, dass eine solche Strecke eher eine Obergrenze repräsentiert.^[67, 76, 77] Doch selbst für diese Obergrenze ist der Einfluss der Verteilung auf den Gesamtwirkungsgrad gering (siehe unten).

Die berechneten PFP^{Atm}-Indices liegen im Bereich von 12 bis 35 % (Tabelle 1). Die für die Berechnung in Gleichung (G2) benötigten Energiemengen sind in Tabelle 1 dimensionslos angegeben, um den Vergleich zwischen den Kraftstoffen zu vereinfachen. Die dimensionsbehafteten Größen finden sich in Tabelle S4 (d.h., in GJ pro Tonne Kraftstoff). Für die dimensionslosen Größen wurde durch die Energiedichte des jeweiligen Kraftstoffs dividiert. Dividiert man Zähler und Nenner in Gleichung (G2) ebenfalls durch die Energiedichte des Kraftstoffs, zeigt sich, dass der PFP^{Atm}-Index das Verhältnis des Verbrennungswirkungsgrads zur Summe der dimensionslosen Energiemengen darstellt.

Der dimensionslose Energiebedarf für die Luftzerlegung ist für kohlenstoffbasierte Kraftstoffe wegen der aufwendigen Gewinnung von CO₂ aus der Atmosphäre relativ hoch. Der dimensionslose Energieaufwand für die Wasserelektrolyse ist wiederum besonders hoch für die zwei wässrigen AN-ba-

$$\text{PFP}^{\text{Atm}} = \frac{(\text{Energiedichte}) \cdot \eta_{\text{Verbrennung}}}{(\text{Wasserspaltung}) + (\text{Lufttrennung}) + (\text{Synthese}) + (\text{Distribution})} \quad (\text{G2})$$

kungsgrad der Verbrennung, d.h. der Anteil des Brennwerts, der in Strom umgewandelt wird. Als Rohstoffquelle für N₂ und CO₂ dient die Atmosphäre. Somit bestehen die eingehenden Stoffströme aus Wasser und Luft, die ausgehenden aus dem Sauerstoff der Wasserelektrolyse, den Nebenprodukten der Luftzerlegung sowie gebildetem Wasser aus der

Tabelle 1: PFP^{Atm}-Indices der sieben untersuchten alternativen Kraftstoffe.

Kraftstoff	Luftzerlegung ^[a,b]	Wasserspaltung ^[a,c]	Energie für die Synthese ^[a,d]	Transport ^[a,e]	Energiedichte ^[f] (GJ t ⁻¹)	$\eta_{\text{Verbrennung}}$ ^[g]	PFP ^{Atm} ^[h]
Methan	0.326	1.64	0.022 ^[80]	0.027	55.5	54.1 % ^[82-85]	27 %
MeOH	0.382	1.44	0.202 ^[81]	0.005	23.7	54 %	27 %
DME	0.398	1.50	0.274 ^[i]	0.005	31.7	50 %	23 %
Ammoniak	0.008	1.43	0.071 ^[j]	0.008	22.5	53 %	35 %
AHU	0.138	1.58	0.162 ^[i]	0.011	9.2	50 %	27 %
AAN	0.018	3.12	0.235 ^[i]	0.023	3.7	47 %	14 %
UAN	0.235	3.27	0.376 ^[i]	0.022	3.3	48 %	12 %

[a] Die Energien sind in äquivalente Arbeit überführt. [b] Für die Abtrennung von N₂, CO₂ oder beiden aus der Atmosphäre benötigte Energie.^[12, 70] [c] Auf Basis von Vorhersagen für die Leistung eines künftigen Elektrolyseurs mit 180.72 GJ pro Tonne H₂.^[86] [d] Werte repräsentieren den Stand der Technik für die jeweilige Herstellung. [e] Berechnet wie in Tabelle S3 dargelegt. [f] Brennwert. [g] Berechnet wie in Tabelle S2 dargelegt. [h] Berechnet nach Gleichung (G2). [i] Details der Berechnung in den Abschnitten 8 und 9 der Hintergrundinformationen. [j] Durchschnittswerte aus der Literatur.^[48, 49, 87]

sierten Kraftstoffe. Dies ist eine Folge der stöchiometrisch bedingten hohen Verluste an Wasserstoff in der Kraftstoffsynthese (Tabelle S5). Die Ammoniumkomponente in den wässrigen AN-basierten Kraftstoffen ist ein hervorragender chemischer Wasserstoffspeicher, da ihre N-H-Bindungen denen in Ammoniak ähnlich sind und die Flüssigkeit zugleich sicher gehandhabt werden kann.^[15,74] Allerdings ist zu berücksichtigen, dass in der großtechnischen Herstellung Nitrate aus ammoniakbasierter HNO₃ entstehen.^[72] Somit werden auch Wasserstoffatome für die Herstellung der Nitrate verbraucht, stehen also nicht mehr für den eigentlichen Kraftstoff zur Verfügung. Für AN ergibt sich, dass 67 % des Wasserstoffs im Kraftstoff landen, für AAN und UAN sind es 75 bzw. 67 % (Tabelle S5).

Die Wasserstoffnutzung ist bei Methan und DME mit 50 % am geringsten, da in der Sabatier-Reaktion 8 Wasserstoffatome pro CH₄-Molekül verbraucht werden (Tabelle S5). Die relativ hohe Energiedichte dieser beiden Kraftstoffe führt trotzdem dazu, dass der dimensionslose Energieaufwand für die Wasserstoffherstellung niedriger ist als bei den AN-basierten Kraftstoffen (Tabelle 1). Ammoniak ist unter den betrachteten Kraftstoffen der einzige, der wegen der hervorragenden Effizienz des Haber-Bosch-Verfahrens^[39] 100 % des Wasserstoffs nutzt (Tabelle S5). Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass der Energiebedarf für den Transport der Kraftstoffe nur einen geringen Einfluss auf die Berechnung des PFP-Index hat.

Der PFP^{Atm}-Index ist für Ammoniak am höchsten (35 %), gefolgt von Methan, MeOH und AHU, die alle einen Wert von 27 % erzielen. DME hat einen Index von 23 %, und AAN und UAN erreichen Indices von 14 bzw. 12 % (Tabelle 1). Hierbei muss beachtet werden, dass der PFP^{Atm}-Index direkt vom Wirkungsgrad der Verbrennung abhängt [Gl. (G2)]. Dies gilt zwar für alle Kraftstoffe, ist aber besonders relevant für die AN-basierten Monotreibstoffe, für die der verwendete Wirkungsgrad für die Verbrennung konservativ angesetzt wurde, da für die Verbrennung keine Gaskompression notwendig und eine Verbrennung bei hohen Drücken in der Größenordnung von 10 MPa möglich ist.^[14,16] Dennoch wäre der PFP^{Atm}-Index dieser Kraftstoffe nur konkurrenzfähig zu denen der kohlenstoffbasierten Kraftstoffe, wenn die Verbrennung den Bereich des Carnot-Grenzwerts erreichte (Abbildung S1 d). Weitere Forschung zur genaueren Bestimmung der Verbrennungswirkungsgrade dieser Kraftstoffe ist daher notwendig.

Neben der Abtrennung von CO₂ und N₂ aus der Atmosphäre (Abbildung 1) wurde alternativ auch die Abtrennung von CO₂ aus Abgasen betrachtet. Auf Basis des geänderten Energieaufwands für die Trennung wurde ein neuer Index PFP^{Abgas} anhand von Gleichung (G3) berechnet (Tabelle 2).

$$\text{PFP}^{\text{Abgas}} = \frac{(\text{Energiedichte}) \cdot \eta_{\text{Verbrennung}}}{(\text{Wasserspaltung}) + (\text{Trennung von Luft und Abgas}) + (\text{Synthese}) + (\text{CO}_2\text{-Transport}) + (\text{Distribution})} \quad (G3)$$

Als Energiebedarf der CO₂-Abtrennung aus Abgasen mit 13.3 Vol.-% CO₂ wurde ein Wert von 0.74 GJ t⁻¹ angesetzt.^[78,79] Darüber hinaus wurde ein Energiebedarf für den Transport des abgetrennten CO₂ von dezentralen Quellen zu einer zentralen Anlage zur Herstellung der synthetischen

Tabelle 2: PFP^{Abgas}-Indices der sieben untersuchten alternativen Kraftstoffe.

Kraftstoff	Trennung ^[a]	CO ₂ -Transport ^[b]	PFP ^{Abgas} ^[c]
Methan	0.037	0.006	31 %
MeOH	0.043	0.007	32 %
DME	0.045	0.007	28 %
Ammoniak	0.008	–	35 %
AHU	0.023	0.002	28 %
AAN	0.018	–	14 %
UAN	0.043	0.004	13 %

[a] Energieaufwand für die Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksabgasen^[78,79] und von N₂ aus der Atmosphäre.^[12] [b] Berechnet wie in Tabelle S3 dargelegt. [c] Berechnet mit Gleichung (G3), mit Daten aus Tabelle 1.

Kraftstoffe in der Berechnung berücksichtigt [Gl. (G3)]. Da CO₂ bei 10 MPa und Umgebungstemperatur flüssig ist, wurde der Energiebedarf für den CO₂-Transport genauso berechnet wie für die flüssigen Kraftstoffe (Tabelle S3). Die Energiewerte in Tabelle 2 sind wieder dimensionslos, während die dimensionsbehafteten Werte in Tabelle S6 angegeben sind.

Bei allen kohlenstoffhaltigen Kraftstoffen ist der PFP^{Abgas}-Index höher als der PFP^{Atm}-Index (vgl. Tabelle 1 und 2), wobei die Verbesserung maximal moderat ist (4–5 Prozentpunkte). Bei AHU und UAN ist sie geringer, da diese Kraftstoffe nur wenig Kohlenstoff enthalten (ca. 5 bzw. 3 Gew.-%). Die Indices von Ammoniak und AAN sind unverändert.

In einer Sensitivitätsstudie wurde die Signifikanz der gefundenen Unterschiede in den PFP-Indices untersucht (Tabelle S7, Abbildung S1). Die Werte für Methan, MeOH und DME hängen stärker vom Energiebedarf für die CO₂-Abtrennung ab als die für AHU und UAN, da sich der Kohlenstoffgehalt deutlich unterscheidet. Alle stickstoffbasierten Kraftstoffe zeigen eine ähnliche Abhängigkeit vom Energiebedarf für die N₂-Abtrennung aus der Atmosphäre. Der PFP-Index stickstoffbasierter Kraftstoffe hängt stärker vom Energiebedarf für die Wasserelektrolyse ab als der kohlenstoffbasierten Kraftstoffe, wobei jedoch für Methan ebenfalls eine starke Abhängigkeit gefunden wurde. Daher werden künftige Effizienzsteigerungen bei der Wasserelektrolyse zu einem relativen Vorteil von stickstoffbasierten Kraftstoffen führen, denn Methan und AHU dürften dann ähnliche PFP-Indices erreichen, die höher sind als der für MeOH (Abbildung S1 e).

Mit einer einzigen Ausnahme ändert sich die Reihenfolge der sieben ausgewählten Kraftstoffe nicht, wenn die eingesetzten Parameter variiert werden (Abbildung S1). Diese Ausnahme ist der Energieaufwand für die Abtrennung von CO₂ aus der Luft: Wenn dieser von heutigen 6.6 auf Werte unter 6.3 GJ pro Tonne CO₂ sinken würde, stiegen die

PFP^{Atm}-Indices von Methan und MeOH auf bei nahe 30 %, wäh-

rend der Wert für AHU bei 27 % bliebe (Abbildung S1 a).

Neben dem im PFP-Index erfassten Wirkungsgrad der Umwandlung sind natürlich weitere Faktoren für die Bewertung synthetischer Kraftstoffe wichtig und müssen bei der Auswahl berücksichtigt werden. Solche Faktoren sind z.B. die

technisch-ökonomische und ökologische Bewertung der Kraftstoffe über ihren Lebenszyklus sowie Aspekte der Infrastruktur, der Wechselwirkung und Kompatibilität mit anderen Sektoren (Chemie- und Düngemittelindustrie), der Toxizität, der Sicherheit und der chemischen Stabilität.

5. Das Schließen des Kreislaufs

Forschungsarbeiten der jüngeren Zeit zu wässrigen UAN-Lösungen, einem stickstoffbasierten Modulkraftstoff, wurden ausführlich in einer Übersichtarbeit vorgestellt.^[88] Die Umsetzbarkeit der kontinuierlichen Verbrennung von UAN wurde nachgewiesen.^[14–16] Es wurde gezeigt, dass der Kraftstoff sicher gehandhabt und gelagert werden kann und bei Umgebungsbedingungen chemisch stabil ist.^[15] Die thermischen Eigenschaften des Kraftstoffs wurden sowohl bei Umgebungsdruck wie auch unter Hochdruckbedingungen untersucht,^[17,18] und seine Verbrennungsschemie wurde aufgeklärt.^[14,17–20] Eine Reihe von Katalysatoren wurde zur Abgasnachbehandlung vorgeschlagen und charakterisiert.^[89] Des Weiteren wurden die Korrosionseigenschaften bei Reaktionsbedingungen untersucht.^[21] Ein Kraftstoff aus wässriger UAN-Lösung hat eine für stationäre Energieerzeugung akzeptable volumetrische Energiedichte von 4.4 GJ m^{-3} , was komprimiertem Erdgas bei 10 MPa entspricht. UAN kann als Kraftstoff theoretisch einen umweltfreundlichen Abgasstrom erzeugen, der aus 73.0 % H_2O , 21.6 % N_2 und 5.4 % CO_2 (auf Molbasis) besteht [Reaktion (R5)].

Es wurde nachgewiesen, dass eine Druckerhöhung während der Verbrennung den Schadstoffanteil signifikant reduziert und den N_2 -Umsatz erhöht (Abbildung 2). Bei einer Verbrennung bei 25 MPa und einem Kraftstoff-Volumenstrom von 10 mL min^{-1} erreicht der N_2 -Umsatz 99.9 % (Abbildung 2B), während die gesamten NO_x -Emissionen (d.h. NO_2 , NO und N_2O) 127 mg MJ^{-1} betragen (entspricht $1.85 \text{ mmol NO pro 1 mol AN}$).^[14] Dieser Wert liegt erheblich unter dem Grenzwert von 290 mg MJ^{-1} (entspricht $4.22 \text{ mmol NO pro 1 mol AN}$), den die US Environmental Protection Agency für neue stationäre Gasturbinen fordert.^[90] Die Emissionen von CO und NH_3 unter diesen Bedingungen sind 8 bzw. 17 mg MJ^{-1} .^[14] Die diskutierten Ergebnisse wurden ohne Einsatz eines Katalysators erzielt, doch es wurde bereits gezeigt, dass sich Schadstoffe, insbesondere NH_3 , durch einen Katalysator weiter reduzieren lassen.^[88,89] Die Verbrennung vielversprechender stickstoffbasierter Kraftstoffe (Tabelle 1) sollte daher weiter erforscht werden.

6. Fazit

Die großtechnische Speicherung und Distribution von Wasserstoff, der künftig wohl als Massenprodukt aus Wasser statt Erdgas gewonnen werden wird, wird wahrscheinlich in Form chemischer Kraftstoffe geschehen, wobei Kohlenstoff und/oder Stickstoff als Träger für den Wasserstoff dienen werden. Wir haben hier daher kohlenstoff- und stickstoffbasierte Kraftstoffe in Bezug auf ihr Potenzial als chemische Wasserstoffspeicher für stationäre Energieanwendungen

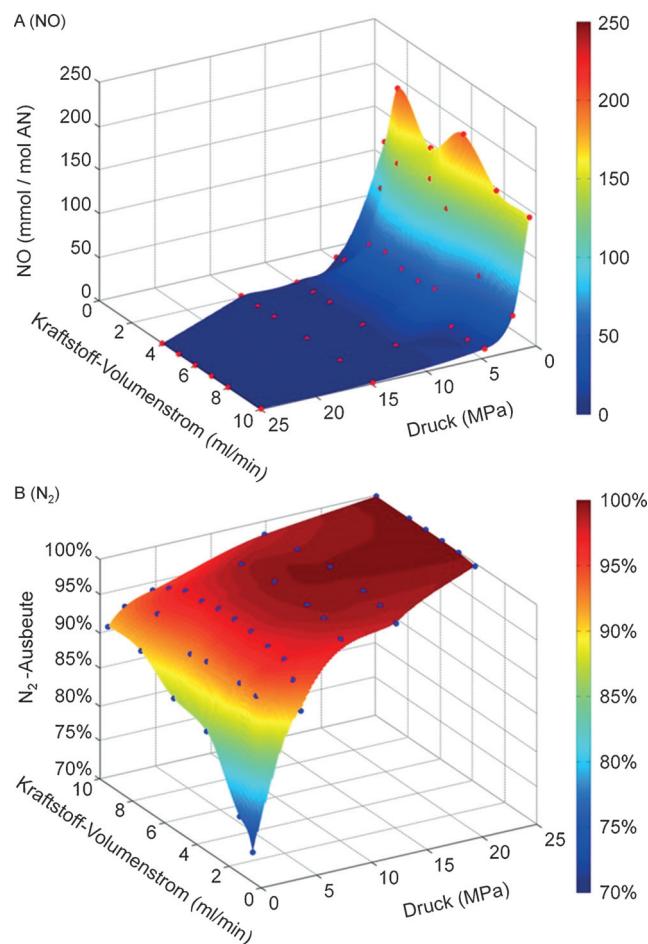


Abbildung 2. Repräsentative Komponenten im Abgas der kontinuierlichen Verbrennung von wässriger UAN-Lösung. A) Gemessene Emissionen von NO als repräsentative NO_x -Komponente; rote Punkte: experimentelle Daten. B) N_2 -Umsatz; blaue Punkte: berechnete Werte. Die x- und die y-Achse des N_2 -Umsatzes wurden zur besseren Darstellung invertiert. RSC Adv. 2014, 4, 10051; Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Nur ein Teil der Originalbilder ist gezeigt.

energetisch verglichen. Hierzu wurde eine geeignete Bewertungsgröße eingeführt, der Power-to-Fuel-to-Power(PFP)-Index, und anhand dessen ausgewählte Kraftstoffe auf Basis aktueller Untersuchungen aus der Literatur bewertet. Dabei wurden zwei Fälle betrachtet: a) Gewinnung von CO_2 und N_2 aus der Atmosphäre (PFP^{Atm}) sowie b) Gewinnung von CO_2 aus Abgasen und von N_2 weiterhin aus der Atmosphäre ($\text{PFP}^{\text{Abgas}}$).

Sieben synthetische Kraftstoffe wurden untersucht: Methan, Methanol, Dimethylether (DME), Ammoniak sowie wässrige Lösungen von Ammoniumhydroxid und Harnstoff (AHU), Ammoniumhydroxid und Ammoniumnitrat (AAN) und Harnstoff und Ammoniumnitrat (UAN). Falls CO_2 aus der Atmosphäre verwendet wird, erzielt Ammoniak einen PFP^{Atm} -Index von 35 %, und Methan, MeOH und AHU haben ähnliche PFP^{Atm} -Indices von etwa 27 %. DME folgt mit einem PFP^{Atm} -Index von 23 %, und die AN-basierten Monotreibstoffe AAN und UAN erreichen PFP^{Atm} -Indices von 12–14 %. Hierbei ist zu beachten, dass der PFP-Index stark

vom Wirkungsgrad der Verbrennung abhängt, der für die AN-basierten Kraftstoffe konservativ zu 47 bzw. 48% geschätzt wurde. Daher ist eine genauere quantitative Untersuchung der Verbrennung von AN-basierten Kraftstoffen sehr wichtig.

Wenn das CO₂ aus Kraftwerksabgasen gewonnen wird, erzielt Ammoniak noch immer den höchsten PFP^{Abgas}-Index mit 35 %, und MeOH, Methan, AHU und DME folgen mit 32, 31, 28 bzw. 25 %.

Ammoniak zeichnet sich durch den geringsten Energiebedarf für die Gewinnung der Rohstoffe aus, selbst für den Fall, dass CO₂ aus Abgasen gewonnen wird. Der spezifische Energieaufwand für die Wasserelektrolyse ist für AN-basierte Kraftstoffe am höchsten. Der spezifische Energieaufwand für die eigentliche Kraftstoffherstellung ist besonders niedrig für die einfachen Moleküle Methan und Ammoniak.

Wir konnten zeigen, dass eine Stickstoffwirtschaft, in der Wasserstoff chemisch an den natürlichen, unbegrenzt verfügbaren Träger Stickstoff in Form von ungiftigen und sicheren stickstoffbasierten Kraftstoffen gebunden ist, energetisch realisierbar ist, d.h., dass die Umwandlungskette neuartiger stickstoffbasierter Kraftstoffe energetische Wirkungsgrade erreicht, die denen kohlenstoffbasierter Kraftstoffe ähneln. Die Einbindung stickstoffbasierter Kraftstoffe stellt somit eine Bereicherung – oder bildlich gesprochen – ein Düngemittel für das künftige Portfolio unserer Energietechnologien dar.

Schließlich beschrieben wir, dass wässrige Lösungen von UAN als stickstoffbasiertem Modellkraftstoff sicher in der Handhabung sind. Sie verbrennen stabil und mit signifikant niedrigeren NO_x-Emissionen, als die Grenzwerte der US Environmental Protection Agency es zulassen. Es ist eine faszinierende Vorstellung, dass unser Energiesystem künftig Stickstoff aus der Atmosphäre als Speicher für Wasserstoff verwenden könnte, der wiederum nachhaltig aus Wasser gewonnen wird.

Danksagung

Die Autoren danken Ed Satell, Philadelphia, dem Nancy and Stephen Grand Technion Energy Program (GTEP), dem Arturo Gruenbaum Chair in Material Engineering und dem Committee for Planning and Budgeting of the Council for Higher Education (KAMEA-Programm) für die großzügige Unterstützung. A.B. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) herzlich für seine Förderung im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanzierten thematischen Netzwerks „ACalNet“.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8798–8805
Angew. Chem. **2016**, *128*, 8942–8949

- [1] N. L. Bindoff, P. A. Stott (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, Kapitel 10, **2013**.
- [2] NOAA National Centers for Environmental Information, *State of the Climate: Global Analysis for September 2015*, <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201509> (Stand: Februar 2015).

- [3] J. A. Turner, *Science* **1999**, *285*, 687–689.
- [4] N. S. Lewis, *Science* **2007**, *315*, 798–801.
- [5] M. Steinberg, V.-D. Dang, *Energy Convers.* **1977**, *17*, 97–112.
- [6] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692–2696.
- [7] L. Green, Jr., *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 355–359.
- [8] J. J. MacKenzie, W. H. Avery, *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.* **1996**, *31*, 1761–1766.
- [9] C. Zamfirescu, I. Dincer, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 459–465.
- [10] Carbon Dioxide Information Analysis Center, <http://cdiac.ornl.gov/> (Stand: Februar 2015).
- [11] K. Z. House, A. C. Baclig, M. Ranjan, E. A. van Nierop, J. Wilcox, H. J. Herzog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20428–20433.
- [12] W. F. Castle, *Int. J. Refrig.* **2002**, *25*, 158–172.
- [13] A. Sternberg, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 389–400.
- [14] A. Grinberg Dana, G. E. Shter, G. S. Grader, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 10051–10059.
- [15] A. Grinberg Dana, G. E. Shter, G. S. Grader, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 976–981.
- [16] A. Grinberg Dana, B. Mosevitzky, G. Tvil, M. Epstein, G. E. Shter, G. S. Grader, *Energy Fuels* **2016**; DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00115.
- [17] A. Grinberg Dana, G. E. Shter, G. S. Grader, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34836–34848.
- [18] A. Grinberg Dana, G. Tvil, L. Winter, G. E. Shter, G. S. Grader, *Fuel* **2015**, *159*, 500–507.
- [19] B. Mosevitzky, A. Grinberg Dana, G. E. Shter, G. S. Grader, *Proc. 7th Eur. Combust. Meet.* **2015**; DOI: 10.13140/RG.2.1.4490.7364.
- [20] B. Mosevitzky, A. Grinberg Dana, G. E. Shter, G. S. Grader, *Comb. Flame* **2016**; DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.01.030.
- [21] A. Grinberg Dana, M. Starostin, G. E. Shter, A. Buk, O. Dinner, G. S. Grader, *Oxid. Met.* **2014**, *82*, 491–508.
- [22] G. A. Olah, *Catal. Lett.* **2004**, *93*, 1–2.
- [23] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [24] T. Reed, R. Lerner, *Science* **1973**, *182*, 1299–1304.
- [25] J. H. Perry, C. P. Perry, *Methanol: Bridge to a Renewable ENERGY future*, University Press of America, Lanham, Maryland, **1990**.
- [26] American Petroleum Institute, World Resources Institute, *Methanol As An Alternative Fuel Choice: An Assessment*, International Energy Program, Foreign Policy Institute, the Paul H. Nitze School of Advanced International Studies, the Johns Hopkins University, **1990**.
- [27] J. M. Duthie, H. W. Whittington, *IEEE Power Eng. Soc. Summer Meet.* **2002**, *1*, 145–150.
- [28] L. Bromberg, W. K. Cheng (Sloan Automotive Laboratory, MIT), *Methanol as an alternative transportation fuel in the US: Options for sustainable and/or energy-secure transportation*, **2010**.
- [29] L. Bromberg, D. Cohn, *SAE Tech. Pap. Ser.* **2010**; DOI: 10.4271/2010-01-2199.
- [30] S. Wasmus, A. Küver, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 14–31.
- [31] J. Temchin, *Analysis of Market Characteristics for Conversion of Liquid Fueled Turbines to Methanol*, The Methanol Foundation and Methanex, Inc., **2003**.
- [32] *General Electric Position Paper: Feasibility of Methanol as Gas Turbine Fuel*, Februar **2001**.
- [33] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* **2008**, *87*, 1014–1030.
- [34] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2767–2773.
- [35] H. Johnston, *Fuel Cell Rev.* **2005**, *2*, 5–6.
- [36] R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1482–1494.

- [37] „The Haber-Bosch heritage: The ammonia production technology“: M. App, *Proc. 50th Anniversary of the IFA Technical Conference*, **1997**.
- [38] M. Appl in *Ammonia, 1. Introduction – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 107. DOI: 10.1002/14356007.a02_143.pub3.
- [39] M. Appl in *Ammonia, 2. Production Processes – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**. DOI: 10.1002/14356007.o02_o11.
- [40] C. Egenhofer, L. Schrefler, *Final Report for a Study on Composition and Drivers of Energy Prices and Costs in Energy Intensive Industries: The Case of the Chemical Industry—Ammonia*, Center for European Policy Study, Brüssel, **2014**.
- [41] *PRO/II Casebook: Ammonia Synthesis*, Simulation Sciences Inc., Fullerton, CA, USA, **1992**.
- [42] F. R. Westlye, A. Ivarsson, J. Schramm, *Fuel* **2013**, *111*, 239–247.
- [43] E. S. Starkman, G. E. James, H. K. Newhall, *SAE Tech. Pap. Ser. 1967*; DOI: 10.4271/670946.
- [44] E. S. Starkman, H. K. Newhall, R. Sutton, T. Maguire, L. Farbar, *SAE Tech. Pap. Ser. 1966*; DOI: 10.4271/660155.
- [45] H. K. Newhall, E. S. Starkman, *SAE Techn. Pap. Ser. 1966*; DOI: 10.4271/660768.
- [46] M. G. Bull, *Development of an ammonia-burning gas turbine engine*, Solar Turbines International, San Diego, CA, USA, **1968**.
- [47] D. R. Jenkins, *Hypersonics before the shuttle: A concise history of the X-15 research airplane*, NASA Publication SP-2000-4518, **2000**.
- [48] J. R. Bartels, M.Sc. Thesis, Iowa State University, **2008**.
- [49] P. Tunå, C. Hulteberg, S. Ahlgren, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2014**, *33*, 1290–1297.
- [50] J. Taylor, G. P. Sillitto in *The Use of Ammonium Nitrate as a Solid Fuel to Provide Gas for Propulsive Purposes*, Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena **1949**, *3*, 572–579.
- [51] W. H. Andersen, K. W. Bills, E. Mishuck, G. Moe, R. D. Schultz, *Combust. Flame* **1959**, *3*, 301–317.
- [52] C. Oommen, S. R. Jain, *J. Hazard. Mater.* **1999**, *67*, 253–281.
- [53] V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshev, D. Tomasi, L. T. Deluca, *J. Propul. Power* **2008**, *24*, 1068–1078.
- [54] J. C. Oxley, S. M. Kaushik, N. S. Gilson, *Thermochim. Acta* **1989**, *153*, 269–286.
- [55] B. N. Kondrikov, V. E. Annikov, V. Y. Egorshev, L. DeLuca, C. Bronzi, *J. Propul. Power* **1999**, *15*, 763–771.
- [56] Y. Izato, A. Miyake, S. Date, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2013**, *38*, 129–135.
- [57] K. F. Mueller, M. J. Cziesla, US Pat., 5223057, **1993**.
- [58] R. Amrousse, T. Katsumi, T. Sulaiman, B. R. Das, H. Kumagai, K. Maeda, K. Hori, *Int. J. Energy Mater. Chem. Propul.* **2012**, *11*, 241–257.
- [59] T. B. Brill, P. J. Brush, D. G. Patil, *Combust. Flame* **1993**, *92*, 178–186.
- [60] S. Vyazovkin, C. A. Wight, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5653–5658.
- [61] H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *116*, 1227–1232.
- [62] K. Fujisato, H. Habu, A. Miyake, K. Hori, A. B. Vorozhtsov, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, *39*, 518–525.
- [63] F. Asinger, *Methanol – Chemie- und Energierohstoff*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1986**; DOI: 10.1007/978-3-642-70763-6.
- [64] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**; DOI: 10.1007/978-3-642-39709-7.
- [65] A. Goeppert, M. Czaun, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7833–7853.
- [66] „The Century-Scale Problem of Carbon Management“: R. H. Socolow in *The Carbon Dioxide Dilemma: Promising Technologies and Policies*, National Academies Press, **2003**, S. 11–12.
- [67] N. von der Assen, L. J. Müller, A. Steingrube, P. Voll, A. Bardow, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 1093–1101.
- [68] F. Zeman, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7558–7563.
- [69] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498.
- [70] R. H. Socolow, *A Technology Assessment for the APS Panel on Public Affairs*, American Physical Society, College Park, **2011**.
- [71] K. Müller, M. Städter, F. Rachow, D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer, *Environ. Earth Sci.* **2013**, *70*, 3771–3778.
- [72] W. Ostwald, Br. Pat., 190200698 (A), **1902**.
- [73] K. H. Zapp in *Ammonium Compounds – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. DOI: 10.1002/14356007.a02_243.
- [74] L. A. Medard, *Accidental Explosions, Vol. 2, Types of Explosive Substances*, Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 23.
- [75] J. H. Meessen in *Urea – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**. DOI: 10.1002/14356007.a27_333.pub2.
- [76] R. S. Middleton, A. F. Clarens, X. Liu, J. M. Bielicki, J. S. Levine, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 11713–11720.
- [77] M. M. F. Hasan, F. Boukouvala, E. L. First, C. A. Floudas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 7489–7506.
- [78] B. Belaissaoui, G. Cabot, M.-S. Cabot, D. Wilson, E. Favre, *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *97*, 256–263.
- [79] M. E. Boot-Handford et al., *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 130–189.
- [80] B. Müller, K. Müller, D. Teichmann, W. Arlt, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 2002–2013. DOI: 10.1002/cite.201100113.
- [81] L. K. Rihko-Struckmann, A. Peschel, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11073–11078.
- [82] Mitsubishi Heavy Industries, MHI Achieves 1600°C Turbine Inlet Temperature in Test Operation of World's Highest Thermal Efficiency 'J-Series' Gas Turbine, Presseinformation Nr. 1435, Mai **2011**, <http://www.mhi-global.com/news/story/1105261435.html> (Stand: Februar **2015**).
- [83] Gas turbine SGT5-8000H – World's most powerful 50-Hz gas turbine with a capacity of 400 MW, SIEMENS, <http://www.energy.siemens.com/hq/en/fossil-power-generation/gas-turbines/sgt5-8000h.htm> (Stand: Februar **2015**).
- [84] P. Chiesa, E. Macchi in *ASME Turbo Expo 2002: Power for Land, Sea, and Air*, S. 987–1002. American Society of Mechanical Engineers, **2002**.
- [85] J. M. Beér, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33*, 107–134.
- [86] US Department of Energy, Hydrogen and Fuel Cell Program, *Future Central Hydrogen Production from PEM Electrolysis, Version 3.1*, http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_production.html, (Stand: Februar **2015**).
- [87] J. Gosnell, *Efficient ammonia production*, vorgestellt bei der Konferenz Ammonia—The Key to Hydrogen Economy, Argonne, IL, USA, **2005**.
- [88] A. Grinberg Dana, G. E. Shter, G. S. Grader, *Energy Technol.* **2015**, *4*, 7–18.
- [89] G. Tvil, A. Grinberg Dana, B. Mosevitzky, G. E. Shter, G. S. Grader, US Provisional Patent application No. 62/187861, EFT ID: 22810502, **2015**.
- [90] US Environmental Protection Agency, *Standards of Performance for Stationary Combustion Turbines, Final Rule*, Federal Register Bd. 71, Nr. 129, S. 38505, **2006**.

Eingegangen am 16. November 2015,
veränderte Fassung am 3. März 2016
Online veröffentlicht am 10. Juni 2016