

Erneuerbares Methanol als Ausgangsstoff für die Bereitstellung von flüssigen Kraftstoffen für den Transportsektor

Felix Schorn

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 636

ISBN 978-3-95806-769-1

**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

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Felix Schorn

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke

Tag der mündlichen Prüfung: 26.04.2024

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Jülicher Systemanalyse (IEK-3)

Erneuerbares Methanol als Ausgangsstoff für die Bereitstellung von flüssigen Kraftstoffen für den Transportsektor

Felix Schorn

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

Band / Volume 636

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-769-1

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 2024

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 636

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2024)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-769-1

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.

Kurzfassung

Der Anteil importierter Energie am Primärenergieverbrauch der Europäischen Union nahm von 50 % im Jahr 1990 auf über 60 % im Jahr 2019 zu. Obwohl der weitere Ausbau der erneuerbaren Energieerzeugung und die zunehmende Elektrifizierung aller Sektoren diese Abhängigkeit verringern werden, kann in dem begrenzten Zeitrahmen bis zum Jahr 2045 nicht von einer auf erneuerbarer Energie basierenden, europäischen Energieautarkie ausgegangen werden. Daher werden Importe treibhausgasneutraler Energieträger auf Basis von Wasserstoff im zukünftigen Energiesystem eine entscheidende Rolle spielen.

Methanol ist dabei aufgrund der hohen technologischen Reife der direkten Synthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid sowie seiner einfachen Handhabung und breiten Anwendbarkeit ein vielfach diskutierter flüssiger Energieträger und steht daher im Fokus dieser Arbeit. Dabei werden zwei Themenfelder zunächst getrennt analysiert und anschließend zusammengeführt. Zum einen wird der Einfluss unterschiedlicher Kohlendioxidquellen auf die wasserstoffbasierte Methanolsynthese untersucht. Hierbei werden zwei CO₂-Abscheidungsprozesse aus Biogas und aus der Luft entwickelt und mit einer Methanolsynthese gekoppelt. Zum anderen werden Synthesen von Methanol zu den Verkehrskraftstoffen Benzin, Kerosin und Butanol prozesstechnisch und ökonomisch analysiert. Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus beiden Themenfeldern wird im Anschluss für unterschiedliche Kohlendioxidquellen der Bedarf an erneuerbarer Energie je Methanol-Folgeprodukt inklusive der damit verbundenen Produktgestehungskosten berechnet. Dabei basiert das Vorgehen dieser Arbeit auf Simulationen mit einheitlichen Systemgrenzen und standardisiertem techno-ökonomischem Vorgehen. Dieses Vorgehen ermöglicht die innovativen CO₂-Abscheidungsprozesse und die Prozesssimulationen untereinander und mit Literaturangaben zu vergleichen. Somit trägt die Arbeit zur systematischen Bewertung von Erzeugungsrouten hin zu treibhausgasneutralen Kraftstoffen bei.

Die Ergebnisse der Analyse des Einflusses der Kohlendioxidquellen auf die Methanolproduktion ergeben, dass der Wirkungsgrad der Synthese zwischen 41-60 % variiert und somit eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten CO₂-Abscheidungsprozess vorliegt. Die techno-ökonomische Analyse der Methanol-Folgeprodukte zeigen auf, dass ein hoher Anteil von 71-88 % der in Methanol gespeicherten, chemischen Energie in die drei Zielprodukte zu Kosten zwischen 0,14-0,23 € pro Liter Dieselequivalent umgewandelt werden kann. Dabei zeigt sich insbesondere der neu entwickelte Prozess von Methanol-zu-Kerosin als vielversprechend, da er die Möglichkeit aufzeigt, normgerechtes Kerosin mit einer hohen Kohlenstoffausbeute von 82 % aus Methanol zu produzieren. Werden die Umwandlungskosten zu den Zielprodukten mit zukünftigen Methanolgestehungskosten von 400-800 €/t für 2030 kombiniert, ergibt sich insgesamt eine Spannweite an Produktgestehungskosten von 0,95-2,65 € pro Liter Dieselequivalent.

Abstract

The share of imported energy in the European Union's primary energy consumption increased from 50 % in 1990 to over 60 % in 2019. Although the further extension of renewable energy production and the increasing electrification in every sector will reduce this dependency, a European energy autarky based on renewable energies cannot be assured in the short timeframe given until 2045. Hence, renewable energy imports based on hydrogen will play a vital role within the future energy system.

The focus of this work is the widely discussed liquid energy carrier methanol, because of its high technological maturity of direct synthesis from hydrogen and carbon dioxide, as well as its easy handling and broad applicability. Within this thesis, two aspects are first separately analyzed and then combined. First, the influence of different carbon dioxide sources on hydrogen-based methanol synthesis is investigated. Here, two CO₂ capture processes from biogas and from air are developed and coupled with a methanol synthesis. Second, various production routes from methanol to the transport fuels gasoline, kerosene and butanol are analyzed in terms of process engineering and economics. With the results obtained from both topics, the demand of renewable energy per methanol downstream product, including the associated net production costs, can then be calculated for different carbon dioxide sources. The approach of this work is based on simulations with consistent system boundaries and standardized techno-economic procedures. This enables the comparison of the innovative CO₂ capture processes and the process simulations with each other as well as with literature data, thus contributing to the systematic evaluation of production routes for carbon neutral fuels.

The results of the analysis of the influence of carbon dioxide sources on methanol production show that the efficiency of the synthesis varies significantly between 41-60%. The techno-economic analysis of the methanol downstream products indicates that a high proportion in the range of 71-88% of the chemical energy stored in methanol can be converted into the three target products at costs between 0.14-0.23 € per liter of diesel equivalent. In this context, the newly developed methanol-to-kerosene process shows particular promise, as it demonstrates the possibility of producing standard kerosene with a high carbon yield of 82 % from methanol. When the conversion costs to the target products are combined with future methanol production costs of 400-800 €/t for 2030, the overall range of net production costs is 0.95-2.65 € per liter of diesel equivalent.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	IV
1 Einleitung und Ziel der Arbeit.....	1
1.1 Motivation und Hintergrund der Forschungsfragen	1
1.2 Methodisches Vorgehen und Aufbau der Arbeit	3
2 Literatur	7
2.1 Synthetische Kraftstoffproduktion	7
2.2 Techno-ökonomische Analysen der erneuerbaren Methanolsynthese	12
2.3 Methanol-zu-Kohlenwasserstoffe Synthese.....	15
2.3.1 Reaktionsmechanismus.....	16
2.3.2 Folgeprodukte von Methanol	19
2.3.2.1 Methanol-zu-Benzin	20
2.3.2.2 Methanol-zu-langkettigen-Kohlenwasserstoffen	23
2.3.2.3 Methanol-zu-höheren-Alkoholen	26
2.3.3 Zwischenfazit Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen	28
2.4 Kraftstoffeigenschaften und -normung.....	28
2.4.1 Benzinkraftstoff	29
2.4.2 Kerosinkraftstoff.....	32
2.5 CO ₂ -Bereitstellung für die Kraftstoffsynthese.....	37
2.5.1 Industrie.....	37
2.5.2 Biomasse	40
2.5.3 CO ₂ -Abtrennung aus der Luft	44
2.5.4 Gegenüberstellung der Energiebedarfe der CO ₂ -Abtrennung	52
2.5.5 CO ₂ -Abscheidekosten.....	53
2.5.6 Zwischenfazit der CO ₂ -Bereitstellung.....	55
2.6 Ökonomische Bewertung von Kraftstoffgestehungskosten.....	56
3 Methodik.....	59
3.1 Systemgrenzen und allgemeines Vorgehen	59
3.2 Vorgehen Prozessmodellierung.....	60
3.3 Definition techno-ökonomischer Randbedingungen.....	61
3.3.1 Größenordnung Kraftstoffpfade.....	61

3.3.2 Verfahrenstechnische Bauteilauslegung.....	62
3.3.3 Investitions- und Betriebskostenrechnung	66
3.4 Leistungskennzahlen.....	71
3.4.1 Kategorie I: Energetische Kennzahlen	72
3.4.2 Kategorie II: Ökonomische Kennzahlen	75
4 Der Einfluss der CO ₂ -Abtrennung auf die erneuerbare Methanolsynthese.....	79
4.1 Biogas-Oxyfuel-Verfahren.....	79
4.1.1 Verfahrenstechnische Simulation.....	81
4.1.2 Energetische Auswertung	85
4.1.3 Bestimmung der CO ₂ -Abscheidekosten.....	88
4.1.4 Diskussion und Zwischenfazit des Biogas-Oxyfuel-Verfahrens.....	94
4.2 Luft als Kohlenstoffquelle	96
4.2.1 Aufbau des Simulationsmodelles.....	97
4.2.2 Energetische Auswertung	104
4.2.3 Diskussion und Zwischenfazit der Luft als Kohlenstoffquelle.....	109
4.3 Diskussion und Fazit: Auswertung der ersten Forschungsfrage.....	110
5 Evaluierung von Methanol-Folgeprodukten für den Einsatz im Verkehrssektor	113
5.1 Methanol-zu-Benzin.....	113
5.1.1 Verfahrenstechnische Simulation.....	113
5.1.1.1 MtG mit isothermem Festbettreaktor.....	113
5.1.1.2 MtG mit Cu-Bea-12 Katalysator und Wasserstoffzugabe.....	116
5.1.2 Energetischer Auswertung und Vergleich.....	119
5.1.3 Gegenüberstellung der produzierten Kraftstoffe zur geltenden Norm.....	122
5.2 Methanol-zu-Kerosin	124
5.2.1 Verfahrenstechnische Simulation.....	125
5.2.1.1 Alken-Synthese	125
5.2.1.2 Alken-Oligomerisierung.....	127
5.2.1.3 Alken-Hydrierung.....	129
5.2.1.4 Aromaten-Synthese	131
5.2.2 Stoffliche und energetische Auswertung des Gesamtprozesses	132
5.2.3 Gegenüberstellung des produzierten Kraftstoffs zur geltenden Norm	134
5.3 Methanol-zu-höheren-Alkoholen	137
5.3.1 Verfahrenstechnische Simulation.....	138
5.3.1.1 Oxo-Synthese	138

5.3.1.2 Buten Hydratisierung.....	140
5.3.2 Stoffliche und energetische Auswertung des Gesamtprozesses.....	140
5.3.3 Gegenüberstellung der produzierten Kraftstoffe zur geltenden Norm.....	143
5.4 Fazit und Zusammenführung der Modellierungsergebnisse	145
5.4.1 Diskussion der Prozessmodellierung von Methanol-Folgeprodukten	145
5.4.2 Kopplung der Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5.....	148
6 Ökonomische Analyse der Kraftstoffrouten.....	151
6.1 Analyse der Methanolgestehungskosten	151
6.2 Umwandlungskosten von Methanol-zu-Verkehrskraftstoffen.....	154
6.2.1 Benzinsynthese	155
6.2.2 Kerosin- und Butanolsynthese.....	158
6.3 Produktgestehungskosten methanolbasierter Verkehrskraftstoffe.....	160
6.4 Diskussion und Fazit der ökonomischen Analyse	163
7 Diskussion	165
7.1 Vergleich zu alternativen Kraftstoffsyntheserouten.....	165
7.1.1 Power-to-Fuel Wirkungsgrad.....	165
7.1.2 Ökonomie.....	169
7.2 Schlussfolgerungen	171
8 Zusammenfassung der Dissertation.....	175
Literaturverzeichnis.....	179
Anhang	197
A. Anhang zu Kapitel 2.....	198
B. Anhang zu Kapitel 3.....	210
C. Anhang zu Kapitel 4.1.....	212
D. Anhang zu Kapitel 4.2.....	213
E. Anhang zu Kapitel 5.1.....	224
F. Anhang zu Kapitel 5.2.....	230
G. Anhang zu Kapitel 5.3.....	238
H. Anhang zu Kapitel 6.2.....	241
Abbildungsverzeichnis.....	259
Tabellenverzeichnis	267
Abkürzungsverzeichnis	270
Symbolverzeichnis	272

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit untersucht Methanol als zukünftigen erneuerbaren Energieträger und potenzielles Ausgangsmaterial zur Erzeugung von flüssigen Verkehrskraftstoffen. Ziel der Arbeit ist die Beantwortung der beiden Forschungsfragen:

- 1.) Wie beeinflussen unterschiedliche Kohlendioxidquellen die Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid?
- 2.) Zu welchen Effizienzen und Kosten lassen sich Folgeprodukte von Methanol für den Verkehrssektor bereitstellen?

Das folgende Einleitungskapitel stellt zunächst die Motivation und den Hintergrund der Arbeit vor, aus der sich die formulierten Forschungsfragen ergeben. Im Anschluss werden das methodische Vorgehen zur Beantwortung der Forschungsfragen und der Aufbau der Arbeit vorgestellt.

1.1 Motivation und Hintergrund der Forschungsfragen

Die anthropogenen Treibhausgasemissionen steigen kontinuierlich und lagen global im Jahr 2019 bei 59 Gt CO₂-äquivalent, von denen 65 % auf fossile CO₂-Emissionen (38 Gt) zurück zu führen sind [1]. Aufgrund des vom IPCC veröffentlichten Restbudget zur Erreichung des 1,5 °C Szenarios ab dem Jahr 2018 von 420-580 Gt CO₂-äquivalent [2] ist eine schnellstmögliche Energiesystemtransformation erforderlich. Der dafür notwendige Ausbau an erneuerbarer Stromproduktion über Solar- und Windenergie ruft, aufgrund der fluktuierenden Erzeugung, kurz- und langzeitige Speicherbedarfe auf. Für die Speicherung über längere Zeitperioden ist die elektrochemische Umwandlung von Strom in den gasförmigen Energieträger Wasserstoff eine Schlüsseltechnologie. In den letzten Jahrzehnten wurden enorme Anstrengungen unternommen, um die drei Elektrolyse-Technologien alkalische, Protonenaustauschmembran und Festoxidelektrolyse zu entwickeln [3-5], welche nun jeweils kommerziell erhältlich sind [6, 7]. Cerniauskas et al. [8] zeigen, dass für den regionalen oder kontinentalen Transport die Umwidmung bestehender Erdgaspipelines eine kostengünstige Möglichkeit zum Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur darstellt. Für einen interkontinentalen Transport von Energie bieten sich dagegen flüssige Energieträger aufgrund ihrer höheren volumetrischen Energiedichte an [9]. Dabei wird der globale Handel von erneuerbaren Energieträgern vor dem Hintergrund, dass zum Beispiel der europäische Primärenergiebedarf 2019 noch zu 61 % aus dem Import fossiler Energieträger gedeckt wurde [10], in Zukunft einen Beitrag zur Senkung der Treibhausgasemissionen leisten müssen. Wegen seiner hohen technologischen Reife, der Möglichkeit zur direkten Synthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid, seiner einfachen Handhabbarkeit und breiten Anwendbarkeit ist Methanol ein vielfach diskutierter flüssiger Energieträger [11-14]. Dabei kann allgemein die Wiederverwertung von Kohlendioxid in nutzbare Produkte wie Chemikalien und Kraftstoffe, auch „*Carbon Capture and Utilization*“ bezeichnet, zu einer

Treibhausgasreduktion bei der Verwendung von erneuerbarer Energie und nachhaltigen CO₂-Quellen führen [15]. Die Abtrennung von Kohlendioxid und die Umwandlung in Methanol mit Wasserstoff führen allerdings gegenüber der direkten Verwendung von Wasserstoff zu einem höheren Energiebedarf. Hieraus ergibt sich der Hintergrund der ersten Forschungsfrage. Durch die Analyse bestehender CO₂-Abscheidetechnologien und der Entwicklung innovativer Konzepte soll aufgezeigt werden, inwieweit die Effizienz der Methanolsynthese von der verwendeten Kohlendioxidquelle abhängt. Dabei besteht, laut der Innovationslückenanalyse von Horst et al. [16], insbesondere Forschungsbedarf im systematischen Vergleich unterschiedlicher Abscheidetechnologien und in der Analyse der Abscheidung von Kohlendioxid aus der Luft.

Die Anwendungsbereiche von Methanol liegen vor allem im Chemie- und Transportsektor. Als weltweit gehandelte Basischemikalie mit einer Jahresproduktion von ca. 75 Mt [17] ist der zukünftige Bedarf an erneuerbarem Methanol allein für den Chemiesektor erheblich. Eine noch einmal andere Größenordnung stellt der Transportsektor dar, welcher für etwa 16 % der globalen Treibhausgasemissionen verantwortlich ist [18]. Dabei wird eine bereits stattfindende Elektrifizierung innerhalb des Transportsektors den Energiebedarf, und bei gleichzeitig weiterem Ausbau der erneuerbaren Energie ebenfalls die Treibhausgasemissionen, senken. Nach Ueckerdt et al. [19] ist dabei die Elektrifizierung eine effizientere und kostengünstigere Option zur Reduktion der Treibhausgasemissionen gegenüber der Produktion wasserstoffbasierter Kraftstoffe wie Methanol. Gleichzeitig zeigen die Autoren, dass insbesondere für die Luftfahrt, den Schiffverkehr und eventuell für den Schwerlastverkehr synthetische Kraftstoffe, auch „e-fuels“ genannt, wegen fehlender Alternativen benötigt werden [19]. Hierbei zeigt sich Methanol als vielversprechender und direkt einsetzbarer flüssiger Kraftstoff für die internationale Schifffahrt [20-22]. In der Luftfahrt sind synthetische Kraftstoffe nach aktuellem Stand der Technik die einzige Möglichkeit zur Senkung der Treibhausgasemissionen [19]. Dabei ist die Reduktion begrenzt, da die während der Verbrennung neben CO₂ entstehenden Emissionen wie Wasserdampf, Stickoxide oder Ruß, über die Hälfte der Treibhauswirkung ausmachen [23]. Studien zeigen, dass Methanol grundsätzlich als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Kerosin geeignet ist [24-26]. Gegenüber der bereits industriell verfügbaren, genormten und in der wissenschaftlichen Literatur breit diskutierten alternativen Fischer-Tropsch Synthese, sind allerdings keine detaillierten Prozesssimulationen oder ökonomischen Analysen der Methanol-zu-Kerosin Umwandlung in der frei verfügbaren wissenschaftlichen Literatur vorhanden. Hieraus ergibt sich der Hintergrund der zweiten Forschungsfrage. Durch eine detaillierte Prozessanalyse der Teilschritte der Umwandlung von Methanol-zu-Kerosin mit anschließender Kostenrechnung, soll das Potenzial dieser Syntheseroute analysiert werden.

Weitere Folgeprodukte von Methanol für den Einsatz im Straßenverkehr sind ebenfalls in der Literatur beschrieben [27]. Dazu gehören insbesondere synthetisches Benzin, aber auch höhere Alkohole. Inwieweit synthetische Kraftstoffe im Straßenverkehr benötigt werden, ist aktueller Bestandteil wissenschaftlicher und öffentlicher Diskussionen [28-34]. Als

Hauptargument für den Einsatz werden der hohe Anteil an Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor in der Bestandsflotte, die Weiterverwendung von Teilen der bestehenden Tank- und Raffinerieinfrastruktur, sowie die Notwendigkeit von erneuerbaren Energieimporten in derzeit Energie-importierende Länder und Regionen genannt [28, 32]. Hauptgegenargumente sind höhere Energiebedarfe und Kosten der Produktion der synthetischen Kraftstoffe [33]. Zusammen mit dem geringeren Wirkungsgrad einer Verbrennungskraftmaschine steigt der Energiebedarf nach Ueckerdt et al. [19] für den Antrieb eines Fahrzeuges, welches einen synthetischen Kraftstoff verbrennt, um den Faktor 2-14 gegenüber dem eines batterieelektrischen Fahrzeuges. Dagegen argumentieren Perner und Steinfurt [34], dass bei Berücksichtigung der Erzeugungspotenziale, vergleichbar viel Anlagenleistung an Photovoltaik (PV) und Windstrom in Vorzugsgebieten installiert werden muss, um strombasierte Kraftstoffe zu erzeugen, wie in Gebieten mit moderatem PV- und Windpotenzial zum Betrieb batterieelektrischer Fahrzeuge. Vor dem Hintergrund der vorgestellten Dringlichkeit der Senkung der Treibhausgasemissionen werden daher ebenfalls für die zweite Forschungsfrage durch weitere Prozesssimulationen Methanol-Folgeprodukte für den Straßenverkehr analysiert. Dies dient dem Vergleich unterschiedlicher CO₂-Nutzungsstrategien und deren verfahrenstechnischen Auslegung, was in Horst et al. [16] ebenfalls als Innovationslücke heraus gearbeitet wird. Dabei liegt der Fokus dieser Arbeit auf direkt einsetzbaren oder als Zumischkomponente zugelassenen Kraftstoffen, welche mit der Bestandsflotte kompatibel sind. Hierfür werden in der Literatur beschriebene innovative Konzepte der Benzinerzeugung aus Methanol verglichen, sowie eine neue Syntheseroute zum höheren Alkohol Butanol entwickelt. Durch den Vergleich der jeweiligen Effizienzen und Erzeugungskosten können zur Beantwortung der zweiten Forschungsfrage neben den Ergebnissen der Kerosinsynthese ebenfalls die Auswertung der Benzin- und Butanolsynthese herangezogen werden.

1.2 Methodisches Vorgehen und Aufbau der Arbeit

Das grundlegende methodische Vorgehen zur Beantwortung der vorgestellten und diskutierten Forschungsfragen dieser Arbeit basiert auf der Simulation unterschiedlicher Prozessschritte der wasserstoffbasierten Kraftstoffproduktion mit anschließender standardisierter Kostenrechnung. Je Prozessschritt werden dazu AspenPlus oder Matlab Simulink verwendet. Die detaillierte Methodik wird in Kapitel 3 vorgestellt. Zur Einordnung dieser Arbeit 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 (engl. *Renewable Electricity*) und Kohlendioxid aus unterschiedlichen Quellen synthetisiert wird. Dieses zentrale Zwischenprodukt wird in einem zweiten Syntheseschritt in die Folgeprodukte umgewandelt, welche in dieser Arbeit Benzin (engl. *Gasoline*), Kerosin (engl. *Kerosene*) und Butanol sind. In Rot sind die im Fokus stehenden Prozessschritte angegeben. Zum einen ist dies die Analyse der CO₂-Abtrennung (engl. *CO₂-sequestration*) aus den drei Quellen Industrie, Biomasse und

Luft, welche der Beantwortung von Forschungsfrage 1 (engl. *research question*) dient. Zum anderen werden die Synthesen von Methanol zu den angegebenen Zielprodukten (engl. *Methanol-to-X synthesis*) energetisch und ökonomisch untersucht. Hierdurch kann vor dem Hintergrund der zweiten Forschungsfrage jeweils eine Aussage zur Effizienz und den Kosten der Umwandlungsschritte getroffen werden. Die Informationen der beiden Forschungsfragen können zusammen mit externen Literaturangaben genutzt werden, um die Gesamteffizienz und –kosten (engl. *Overall efficiencies and costs*) der vollständigen, in Abbildung 1-1 gezeigten, Prozessketten zu berechnen. Dies ermöglicht einen Vergleich mit alternativen Syntheserouten hinzu alternativen Kraftstoffen.

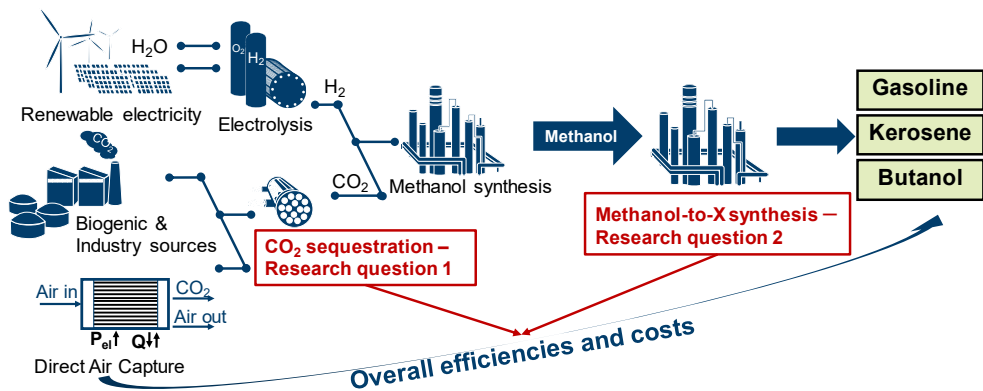


Abbildung 1-1: Gesamtfließbild der methanolbasierten Kraftstoffsynthese der in dieser Arbeit betrachteten Zielprodukte Benzin, Kerosin und Butanol. Die in Rot angegebenen Prozessschritte der CO₂-Abtrennung (engl. *CO₂-sequestration*) und Methanol-zu-Zielproduktsynthese (engl. *Methanol-to-X synthesis*) werden detailliert betrachtet. Die restlichen Prozessschritte zur Bestimmung der Gesamteffizienz und Kosten (engl. *Overall efficiencies and costs*) werden der Literatur entnommen.

Die vorliegende Arbeit ist insgesamt in acht Kapitel aufgeteilt, deren Inhalte mithilfe des schematischen Aufbaus in Abbildung 1-2 kurz erläutert werden. Zum Abschluss der Ergebniskapitel 4 bis 6, welche in der Abbildung 1-2 grün gekennzeichnet sind, erfolgt jeweils eine Diskussion und ein Fazit, welches die wichtigsten Erkenntnisse und Schlussfolgerungen zusammenfasst und einordnet.

Kapitel 2 stellt die für diese Arbeit relevante Literatur vor und liefert nach Abbildung 1-2 Input für alle weiteren Kapitel. Zur Bearbeitung der ersten Forschungsfragen werden die Abscheidetechnologien und Kosten unterschiedlicher Kohlendioxidquellen vorgestellt. Als Grundlage der zweiten Forschungsfrage wird auf den aktuellen technischen und ökonomischen Stand der Methanol- und Methanol-zu-Kohlenwasserstoff Synthese eingegangen. Zusätzlich werden die Kraftstoffeigenschaften und –normen, sowie Grundlagen der ökonomischen Bewertung von Kraftstoffen diskutiert.

Auf Grundlage der vorgestellten Literatur wird in **Kapitel 3** die Methodik (engl. *Methodology*) zur Beantwortung der Forschungsfragen erläutert. Dazu gehört die Beschreibung des Vorgehens innerhalb der Prozessmodellierung, sowie die Definition der Systemgrenzen und techno-ökonomischer Randbedingungen. Ergebnis des Methodik-Kapitels ist die Definition von Leistungskennzahlen (engl.: *Key Performance Indicators, KPI*), mit deren Hilfe die CO₂-Abscheidetechnologien und Kraftstoffrouten quantitativ und einheitlich verglichen werden können.

Kapitel 4 analysiert zwei innovative CO₂-Abtrennungsmöglichkeiten aus Biogas und Luft. Zusammen mit einer in Kapitel 2 durchgeführten Literaturstudie der drei CO₂-Quellen aus Abbildung 1-1, kann der Einfluss der CO₂-Abtrennung auf die Effizienz der Methanolsynthese und somit Forschungsfrage 1 beantwortet werden. Die Methodik der Analyse der CO₂-Abtrennung aus Biogas erlaubt zusätzlich eine Bestimmung der CO₂-Abscheidkosten, welche in Kapitel 6 genutzt werden.

Kapitel 5 stellt die Ergebnisse der Prozessmodellierung der Umwandlung von Methanol in die drei Zielprodukte der Arbeit vor. Zur Modellierung der notwendigen Teilschritte werden Informationen aus Kapitel 2 genutzt. Für jede Synthese werden die in Kapitel 3 definierten Leistungskennzahlen berechnet und anschließend miteinander verglichen. Zusätzlich werden die produzierten Kraftstoffe den in Kapitel 2 diskutierten Kraftstoffeigenschaften gegenübergestellt. Den Anschluss des Kapitels bildet eine Kopplung der Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5, sodass die in Abbildung 1-1 angegebene Gesamteffizienz der methanolbasierten Kraftstoffe angegeben werden kann.

Mithilfe der detaillierten Prozessmodellierung können in **Kapitel 6** die Investitions- und Betriebskosten der Umwandlung von Methanol in die Zielprodukte bestimmt werden. Zusammen mit der Analyse der Effizienz in Kapitel 5 kann somit Forschungsfrage 2 final beantwortet werden. Um die Gesamtproduktgestehungskosten 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 Gesamtproduktgestehungskosten angegeben werden können.

Kapitel 7 diskutiert die in dieser Arbeit erzeugten Ergebnisse. Dazu gehört zunächst ein Vergleich mit bisher durchgeführten Analysen aus der Literatur, wofür die in Kapitel 5 und 6 ermittelten Gesamteffizienten und -kosten verwendet werden. Abschließend werden die Schlussfolgerungen dieser Arbeit vorgestellt, indem die Stärken, Schwächen, Chancen und Risiken der untersuchten Kohlendioxidquellen für die Methanolsynthese und der Umwandlung von Methanol in Folgeprodukte diskutiert werden.

In **Kapitel 8** werden die Ergebnisse aus den Kapiteln 4 bis 6, sowie die Schlussfolgerung aus Kapitel 7 zusammengefasst.

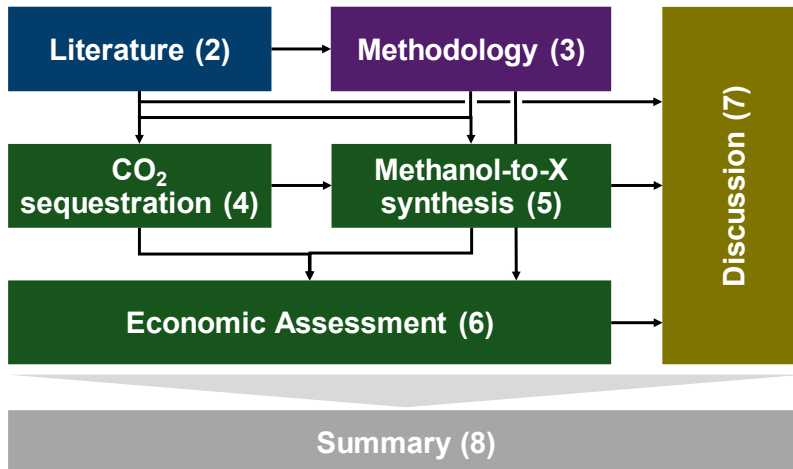


Abbildung 1-2: Schematischer Aufbau der Arbeit mit Kapitelnummern in Klammern. Ergebniskapitel sind in Grün dargestellt. Schwarze Pfeile repräsentieren den Informationsfluss zwischen den Kapiteln.

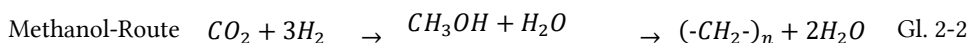
2 Literatur

Das folgende Kapitel stellt die für diese Arbeit relevante Literatur vor. Dazu gehört zunächst zur Einordnung des Themas in den Gesamtkontext ein Überblick über den aktuellen Stand der Produktion synthetischer Kraftstoffe. Hierbei werden die verfügbaren Syntheserouten vorgestellt und deren charakteristische Eigenschaften verglichen. Im Anschluss wird auf die Erzeugung und die techno-ökonomische Analyse des Ausgangsmaterials dieser Arbeit Methanol eingegangen, bevor die Grundlagen der Methanol-zu-Kohlenwasserstoffsynthese vorgestellt werden. Hier liegt der Fokus auf dem Reaktionsmechanismus und auf den in der wissenschaftlichen Literatur diskutierten und industriell umgesetzten Synthesen zur Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe. Zur Charakterisierung der produzierten Verkehrskraftstoffe wird auf deren stoffliche Zusammensetzung und den daraus resultierenden Eigenschaften, sowie die aktuelle Normung eingegangen. Zur Einordnung und Beantwortung der ersten Forschungsfrage erfolgt darauf ein Überblick der Optionen zur Kohlendioxid-Bereitstellung für die Methanolsynthese. Hierbei werden die Potenziale unterschiedlicher Quellen, sowie die Energiebedarfe und Kosten der zurzeit angewandten und diskutierten Abscheidetechnologien vorgestellt. Abschließend wird auf die ökonomische Bewertung von Kraftstoffgestehungskosten eingegangen. Aufgrund des in dieser Arbeit behandelten breiten Themenfeldes wird je Unterkapitel jeweils ein kompakter Überblick gegeben. Ausgewählte Hintergrundinformationen sind im Anhang A hinterlegt. Auf weiterführende Literatur zum aktuellen Stand oder Grundlagen wird zudem hingewiesen.

2.1 Synthetische Kraftstoffproduktion

Das folgende Kapitel 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 et al. [35] sowie Schaub und Vetter [36] verwiesen. Die ebenfalls diskutierten Routen zur Produktion gasförmiger Kraftstoffe [37] werden nicht betrachtet.

Im Bereich der synthetischen Kraftstoffproduktion aus Wasserstoff und Kohlendioxid stehen in der wissenschaftlichen Literatur insbesondere zwei Routen im Fokus [31, 38]. 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 (-CH₂-) Gruppe fallen jeweils drei Wasserstoffmoleküle an, 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, H₂) bei Umgebungsbedingungen flüssig und kann leicht transportiert werden.

Die obere Hälfte von Abbildung 2-1 zeigt die Fischer-Tropsch Route in Grau hinterlegt. In dieser wird zunächst über eine reversible Wassergasshiftreaktion (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 [39]. 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 [40]. Aktuelles Beispiel ist eine 2012 in Katar eröffnete erdgasbasierte Fischer-Tropsch Synthese mit 140.000 Barrel pro Tag Produktionskapazität [41]. 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 vieler wissenschaftlicher Studien zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe [29, 42-46]. Aufgrund dieses Status werden die wichtigsten Prozessabläufe und -randbedingungen im Anhang A vorgestellt.

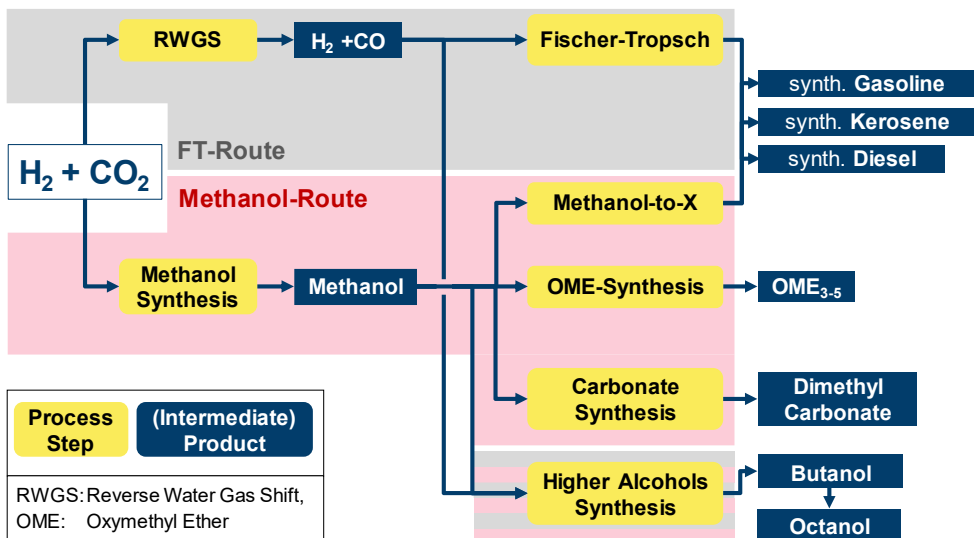


Abbildung 2-1: Vereinfachter Überblick der Syntheserouten basierend auf Wasserstoff und Kohlendioxid (eigene Darstellung)

Die untere Hälfte der Abbildung 2-1 zeigt die Methanol- (MeOH) -Route in Rot hinterlegt, in welcher die direkte Methanolsynthese aus CO_2 und H_2 den ersten Prozessschritt darstellt. Aufgrund der zentralen Bedeutung dieser Synthese innerhalb dieser Arbeit wird diese in Kapitel 2.2 detailliert vorgestellt. Das Produkt Methanol kann dabei 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. 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 [47]. Dies gilt insbesondere für die Benzinsynthese [48], Wege zur Herstellung von Mitteldestillaten (Diesel und Kerosin) sind allerdings auch beschrieben [47] und werden in Kapitel 2.3 näher vorgestellt. Zusätzlich zu den konventionellen und normgerechten Kraftstoffen ist über Methanol ebenfalls die Synthese von unterschiedlichen alternativen Kraftstoffen für den Verkehrssektor möglich. Die Synthese von Oxymethylenether (OME) ist ein mehrstufiges Verfahren, welches über unterschiedliche Routen und Zwischenprodukte (Formaldehyd, Trioxan, Dimethylether) zum gewünschten Produkt der Kettenlänge drei bis fünf (OME_{3-5}) führt [49-51]. Hauptmotivation der Synthese von OME_{3-5} sind die exzellenten Verbrennungseigenschaften aufgrund der fehlenden direkten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen und des hohen Sauerstoffanteils [52]. Diese ermöglichen eine nahezu rußfreie Verbrennung von OME_{3-5} bei gleichzeitiger Erhöhung der Effizienz in kompressionsgezündeten Verbrennungsmotoren, da der sonst beobachtete Trade-off zwischen Ruß-/Partikelbildung und Stickoxidbildung entfällt [53, 54]. Als weiteres Folgeprodukt von Methanol zur Anwendung als Verkehrskraftstoff werden Ester, insbesondere Dimethylcarbonat (DMC) untersucht [55, 56]. Diese produzieren durch einen hohen Sauerstoffgehalt von 53 Gew.% ebenfalls geringere Rußemissionen als konventionelle Kraftstoffe [57, 58]. Huang et al. [55] zeigen vier Produktionsrouten auf, wobei die direkte Synthese von Methanol mit Harnstoff die höchste Effizienz bei geringsten Produktionskosten aufzeigt. Zuletzt ist durch die Kombination beider Routen ebenfalls die Synthese höherer Alkohole möglich. Schemme et al. [59] zeigen einen Weg auf, über Methanol und Synthesegas aus einem RWGS die höheren Alkohole Butanol und Oktanol zu synthetisieren. Die dafür verwendete Oxo-Synthese aus Alkenen mit Synthesegas wird in Kapitel 2.3.2.3 weiter vorgestellt. Die Motivation zur Erzeugung höherer Alkohole liegt erneut in einer Kombination aus vorteilhaften Verbrennungs- und Abgasemissionseigenschaften gegenüber konventionellen fossilen Kraftstoffen. Trindade und Santos [60] 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 [61] 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, vergleiche

Kapitel 2.4.1. Somit stellt Butanol eine kurzfristig einsetzbare Komponente zur Treibhausgasreduktion dar. Über Butanol ist ebenfalls der C8-Alkohol Oktanol über eine Aldolkondensation herstellbar [59]. Oktanol kann dabei in kompressionsgezündeten Verbrennungsmotoren eingesetzt werden und ist somit eine Dieseralternative [62]. Experimentelle Untersuchungen in Hoppe et al. [63] 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.

Nach der ersten Vorstellung der beiden Hauptrouuten der wasserstoffbasierten Kraftstoffsynthesen, fasst Tabelle 2-1 ausgewählte Eigenschaften der zugehörigen Produkte zusammen. Aufgetragen sind die möglichen Einsatzgebiete und Produktionsrouuten, die gravimetrische Energiedichte der Produkte in MJ/kg, sowie literaturbasierte Wirkungsgrade (η_{PTL}) und technologische Reifen (engl. *Technology Readiness Level*: TRL) der jeweiligen Produktrouuten. Eine Übersicht der TRL-Klassifizierung nach De Rose et al. [64] gibt Tabelle A-2 im Anhang. Im Vergleich der Einsatzgebiete zeigt sich Kerosin als einzig möglicher Kraftstoff in der Luftfahrt, wohingegen im PKW-Bereich sowohl für fremd- als auch kompressionsgezündete Motoren neben der Erzeugung der konventionellen Kraftstoffe ebenfalls Alternativen vorliegen. Für die Schifffahrt ist der Einsatz von Methanol eine Alternative. Tabelle 2-1 zeigt, dass alle aufgeführten Kraftstoffe über die Methanolroute produziert werden können, wenngleich zur Produktion der höheren Alkohole Butanol und Oktanol Synthesegas über einen RWGS-Schritt benötigt wird. Die in Schemme [50] gezeigte Reformierung von Nebenprodukten stellt hier einen alternativen Weg zu Erzeugung dieses Eduktes dar. Der untere Heizwert und damit die Energiedichte der Kraftstoffe zeigen eine starke Variation. Insbesondere Methanol, OME₃₋₅ und DMC zeigen hier mit Werten von höchstens 20 MJ/kg signifikant geringere Werte, als die konventionellen Kraftstoffe auf. Dies stellt einen Nachteil dar, da größere Tankvolumina durch einen höheren volumetrischen Kraftstoffverbrauch benötigt werden. Der in Tabelle 2-1 aufgetragene Power-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{PtF}) bezeichnet den Anteil an elektrischer Energie, welche in Form von chemischer Energie im Kraftstoff gespeichert werden kann. Auf die Definition unterschiedlicher Wirkungsgrade wird im Kapitel 3.4.1 noch detailliert eingegangen. Die hier in der Spalte „ η_{PtF} “ gezeigten Werte entstammen den Arbeiten von Huang et al. [55] für Dimethylcarbonat und Schemme [50] für die restlichen Kraftstoffrouuten. Beide Arbeiten nutzen die gleichen verfahrenstechnischen Randbedingungen und setzen insbesondere den gleichen Wirkungsgrad für die Elektrolyse von 70 % an, wodurch vergleichbare Ergebnisse entstehen. Auf weitere in der Literatur existierenden Prozessanalysen der für diese Arbeit relevanten Synthesen Methanol und der Folgeprodukte wird in Kapitel 2.2, beziehungsweise 2.3.2 eingegangen. Hervorzuheben ist, dass für die Herstellung von Kerosin und Diesel auf Basis von Methanol keine detaillierten Prozessanalysen in der frei verfügbaren wissenschaftlichen Literatur existieren. Die für die Kerosinsynthese auf Basis von Methanol gezeigten Werte von 39-54 % entstammen dabei einer Potenzialabschätzung ohne Prozesssimulation aus Schmidt et al. [24]. Der Vergleich der Wirkungsgrade zeigt, dass insbesondere die Methanol und Methanol-zu-Benzin Synthese eine besonders effektive

Umwandlung von erneuerbarem Strom in chemische Energie ermöglichen. Gleiches gilt für die Potenzialabschätzung der Methanol-zu-Kerosin Route. Darauf folgt die Fischer-Tropsch Synthese mit einem Wirkungsgrad der vorraffinierten Produkte Diesel und Kerosin von 51 %. Die OME-Synthese stellt sich nach Schemme [50] als besonderes energieintensiv aufgrund der hohen benötigten Prozesswärme dar. Die Produktion von DMC und den höheren Alkoholen Butanol und Oktanol zeigen mit Wirkungsgraden zwischen 42-49 % bereits signifikant geringere Effizienzen als die Methanol und Fischer-Tropsch Synthesen. Die letzte Spalte aus Tabelle 2-1 zeigt die aktuelle technologische Reife der unterschiedlichen Prozessrouten. Dabei haben die Methanol- und die Methanol-zu-Benzin-Route eine kommerzielle Reife erlangt. Innerhalb der FT-Prozesskette über die Edukte Wasserstoff und Kohlendioxid wird die technologische Reife nach Einschätzung des europäischen Mineralölverbandes Concawe [65] durch die noch nicht im großskalig industriell verfügbaren RWGS-Reaktoren auf TRL 6 begrenzt. Die notwendigen Einzelschritte der Destillatproduktion aus Methanol, welche in Kapitel 2.3.2.2 detailliert beschrieben werden, werden von Concawe [65] als kommerziell verfügbar (TRL 9) klassifiziert. Da die Gesamtprozesskette allerdings weder im Pilot- noch industriellen Maßstab nachgewiesen ist, bewerten Terwel und Kerkhoven [66] die technologische Reife der Kerosinproduktion auf Basis von Methanol mit TRL 1-2 (Stand 2018). Seitdem sind mehrere Forschungsprojekte mit dem Ziel gestartet, am Ende der Projekte TRL 6 mit der Errichtung einer Pilotanlagen in relevanter Umgebung zu erreichen (2025+) [67, 68]. Somit wird die aktuelle technologische Reife der Methanol-zu-Kerosin Prozess mit 3-4 bewertet, vergleiche auch Tabelle A-2 im Anhang.

Tabelle 2-1: Eigenschaften der in Abbildung 2-1 gezeigten flüssigen synthetischen Kraftstoffe und deren Syntheserouten.

Produkte	Einsatz	Route	Unterer Heizwert / MJ/kg	η_{ptF} / %	TRL	Literatur
Methanol	PKW, Schifffahrt	MeOH	20	58	9	[50]
Benzin	PKW	MeOH FT	~43	59	9 6-9	[40, 50]
Kerosin	Luftfahrt	MeOH FT	~43	39-54 ^a 51	3-4 6-9	[24, 50, 66, 69]
Diesel	PKW, NFZ	MeOH FT	~43	- 51	- 6-9	[40, 50]
OME ₃₋₅	Siehe Diesel	MeOH	~19	27-31	4	[50]
DMC	Siehe Diesel	MeOH	16	45-49	3-9	[55]
Butanol	PKW, Blend in Diesel	MeOH + RWGS	33	45-46	4	[50]
Oktanol	Siehe Diesel	MeOH + RWGS	38	42	4	[50]

^a: Potenzialabschätzung von Schmidt et al. [24] in Abhängigkeit der CO₂-Quelle und des Betrachtungsjahrs

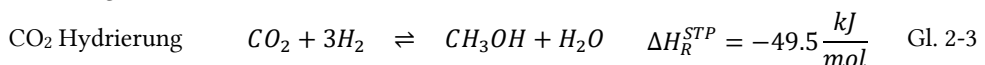
PKW: Personenkraftwagen, NFZ: Nutzfahrzeug, MeOH: Methanol, FT: Fischer-Tropsch, TRL: Technology Readiness Level

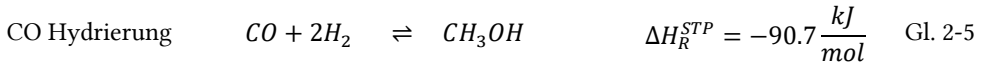
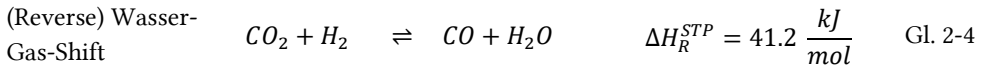
Nachdem die grundsätzlich diskutierten Prozessrouten und deren allgemeinen Eigenschaften vorgestellt wurden, konzentrieren sich die nächsten zwei Unterkapitel auf die in dieser Arbeit zentrale Methanolroute. Dabei wird zunächst der aktuelle Stand der techno-ökonomisch schon vielfach untersuchten Methanolsynthese vorgestellt, bevor die weniger untersuchten Routen von Methanol-zu-Verkehrskraftstoffen diskutiert werden. Hierbei spielt die säurekatalytische Reaktion von Methanol-zu-Kohlenwasserstoff eine zentrale Rolle, deren Grundlagen vorgestellt werden. Als Produkte stehen die Routen hinzu Drop-In Kraftstoffen für den Straßen- und Luftverkehr aufgrund der schnellen Anwendbarkeit im Fokus. Daneben werden die aktuell diskutierten Routen von Methanol-zu-höheren-Alkoholen über die Methanol-zu-Kohlenwasserstoffsynthese vorgestellt.

2.2 Techno-ökonomische Analysen der erneuerbaren Methanolsynthese

Ausgangsprodukt aller Produktionsrouten dieser Dissertation ist nach Kapitel 1 erneuerbares Methanol. Dessen Erzeugung und die damit verbundenen Kosten wurde bereits intensiv in der wissenschaftlichen Literatur diskutiert [70-75]. Detaillierte Überblicke über den aktuellen Stand der erneuerbaren Methanolsynthese geben Roode-Gutzmer et al. [76], Goepfert et al. [77] und Wernicke et al. [78]. 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 [79]. Dieses Synthesegas kann wiederum über verschiedene Wege gewonnen werden. In der Regel wird fossil basiertes Erdgas über Dampfreformierung, partielle Oxidation oder autotherme Reformierung eingesetzt [79]. Alternative Quellen neben Erdgas sind auf der fossilen Seite Kohle oder Kokereigas [80] und auf der regenerativen Seite Synthesegas aus der Vergasung von Biomasse [81]. 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 [11, 82-84]. Hier reagieren die Edukte Wasserstoff und Kohlendioxid bei Drücken zwischen 50-100 bar und Temperaturen von 220-280 °C [85]. Die dabei ablaufenden Reaktionen zeigen Gl. 2-3 bis Gl. 2-5 [86]. 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 [87, 88].





Schemme et al. [89] 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. [11] 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 [11], siehe auch Gl. 2-3. 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 [90]. Weiterhin plant das Konsortium „Liquid-Wind“, bestehend aus den Firmen Alfa Laval, Carbon Clean, Haldor Topsoe, Siemens Energy und Worley, die Produktion von auf erneuerbaren Wasserstoff und biogenen CO₂ basierendem Methanol [91]. 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 [85, 92], innovative Reaktorkonzepte [93], die Katalysatorforschung [94] oder der Einfluss einer dynamischen Fahrweise [95]. Andererseits liegen unterschiedliche techno-ökonomische Studien vor, in welchen sowohl die Gesamteffizienz der Synthese, sowie die Methanolgestehungskosten im Fokus stehen [73, 74, 96-98]. Brynolf et al. [99] geben in einem Review von 2018 ein Intervall der Umwandlungseffizienz der wasserstoffbasierten Methanolsynthese zwischen 69-89 % bezogen auf den unteren Heizwert an. Die seitdem veröffentlichten Studien von Hank et al. [13] und Schemme et al. [89] 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. Im Bereich der ökonomischen Analyse zeigt Schemme [50] den maßgeblichen Einfluss der Wasserstoffkosten auf die Methanolgestehungskosten. Diese machen beim gewählten Basisfall von 4,6 €/kgH₂ 84 % der

Methanolgeherungskosten aus, weitere 9 % entfallen auf die Bereitstellung von Kohlendioxid bei CO₂-Kosten von 70 €/t. Die Methanolgeherungskosten aus Schemme [50] sind zusammen mit den in Nyári et al. [100] zusammengestellten Ergebnissen aus der wissenschaftlichen Literatur [72, 101-103] in Abbildung 2-2 angegeben. Auch hier zeigt sich die starke Abhängigkeit der Methanolgeherungskosten von den Wasserstoffkosten. Nyári et al. [100] 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 Produktgeherungskosten synthetischer Kraftstoffe von den Wasserstoffkosten [83, 100], beziehungsweise den Stromgeherungskosten [71, 82, 104] in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben. Dabei hängen die Wasserstoffkosten wiederum zum Großteil von den Stromgeherungskosten ab [7, 105, 106]. Durch den aktuellen und zukünftig weiter prognostizierten Rückgang der erneuerbaren Stromgeherungskosten, insbesondere in weltweiten Vorzugsregionen, existieren weitere Studien zur Prognose der zukünftigen Wasserstoffgeherungskosten.

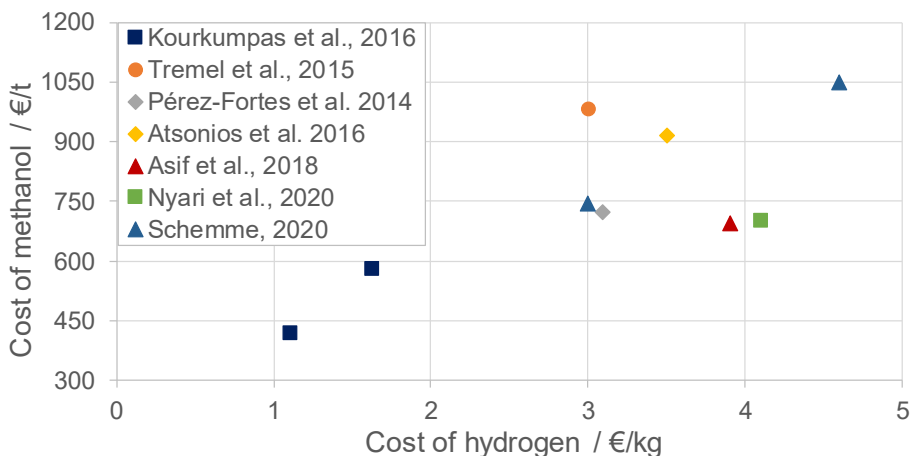


Abbildung 2-2: Methanolgeherungskosten (Cost of methanol) als Funktion der Wasserstoffkosten nach Zusammenstellung von Nyári et al. [100] und Erweiterung durch Daten von Schemme [50]

Fasihi und Breyer [107] geben für das Jahr 2030 Wasserstoffkosten mit 31-61 €/MWh_{H₂,HHV} an, was 1,2-2,4 €/kgH₂ entspricht. Darüber hinaus prognostiziert eine aktuelle Studie des Hydrogen Council [108] 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 [7] 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. [109] berechnen die Wasserstoffproduktionskosten in Chile mit verschiedenen Solarstromtechnologien und Elektrolyseurtypen mit 1,7-3,4 €/kg im Jahr 2025. Unterdessen

haben Heuser et al. [106] 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. [13] 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_{H₂} (3,0 €/kg) und 126 €/MWh_{H₂} (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 [7, 108] innerhalb der nächsten Dekade deutlich zurück gehen werden.

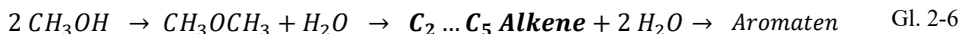
Im Verkehrssektor kann Methanol generell als Beimischung oder in Reinform in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden [12, 80, 110]. Methanol kann heute nach DIN EN 228 mit bis zu 3 % dem Benzin beigemischt werden und wird in China teilweise als M85 (Gemisch aus 85 Vol.-% Methanol, 15 Vol.-% Benzin) oder M100 (reines Methanol) in den Ottomotoren von Leichtkraftfahrzeugen eingesetzt [110, 111]. Derzeit wird Methanol insbesondere als zukünftiger Kraftstoff für Schiffsanwendungen angesehen [21, 22]. So sind seit 2016 sieben Hochseeschiffe mit Dual-Fuel-Zweitaktmotoren in Betrieb, die mit Methanol, Heizöl, Marinediesel oder Gasöl betrieben werden können [112]. Auf die zahlreichen Folgeprodukte von Methanol geht das folgende Kapitel ein.

2.3 Methanol-zu-Kohlenwasserstoffe Synthese

Die formselektive Umwandlung von Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen an Zeolitkatalysatoren wurde in den 1970er Jahren von Forschern des ExxonMobil-Konzerns erstmals demonstriert [48]. Nach Stöcker [47] 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 Gl. 2-6. Der erste Schritt ist die Dehydratisierung von Methanol-zu-Dimethylether (DME) und Wasser [113, 114]. Im Anschluss erfolgt unter erneuter Abspaltung von Wasser die Bildung von leichten Olefinen, bevor diese weiter zu Paraffinen und Aromaten weiter reagieren [113]. 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 [115]. 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.

Alkane



Höhere Alkene

2.3.1 Reaktionsmechanismus

Nach Yarulina et al. [116] 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 [116], 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 [113, 116-118].

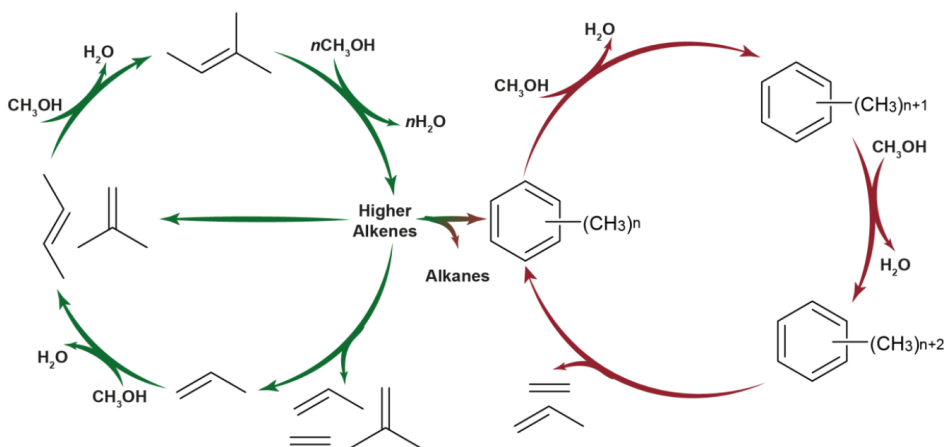


Abbildung 2-3: Prinzipskizze des Dualzyklus zur Bildung von Alkenen aus Methanol, bestehend aus Alkenzyklus (links) und Aromatenzyklus (rechts) [116]

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 (C₃₊) [116]. Auf der rechten Seite ist der simultan ablaufende

Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus, auch Aromatenzyklus genannt, abgebildet. Bei diesem 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 [119]. 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.

Je nach eingesetztem Zeolithen 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 [120]. Somit entsteht ein dreidimensionales Gebilde aus SiO_2 und AlO_2 Elementen, welches zahlreiche geometrische Formen annehmen kann [120, 121]. 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 [116]. 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 et al. [117] 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 [117]. 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 [116]. 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 polycyclischen 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 [117].

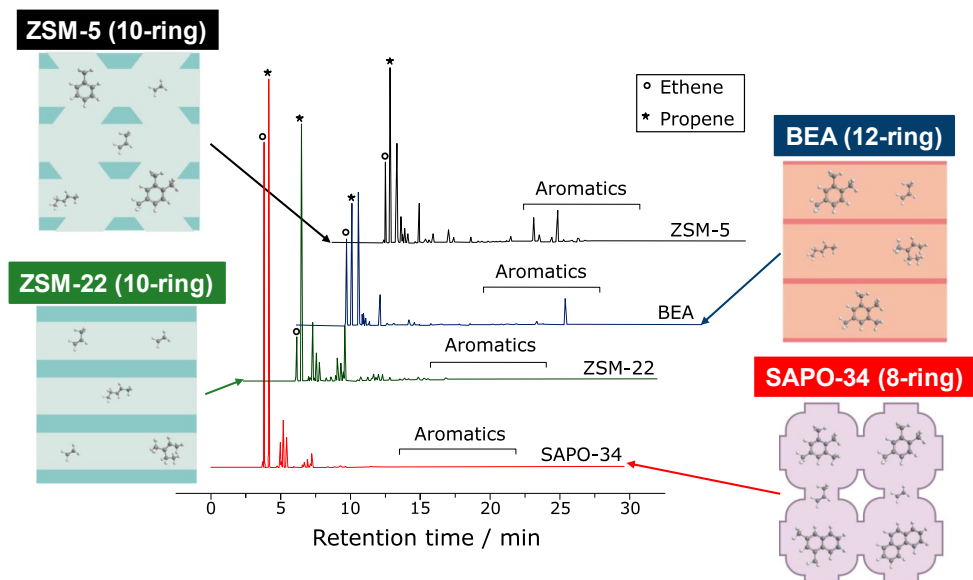


Abbildung 2-4: GCMS der Produktverteilung von SAPO-34, ZSM-22, ZSM-5 und BEA bei 400 °C und gesamtem Methanolumsatz [117]. Katalysatorgeometrien aus Yarulina et al. [116].

Die ZSM-22 und ZSM-5 Katalysatoren bestehen aus 10-Ring Strukturkanälen. Diese Kanäle verlaufen im Fall von ZSM-22 parallel, wohingegen sie sich beim ZSM-5 Katalysator schneiden [117]. 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 [116]. So berichten Müller et al. [122] 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 [123, 124]. Innerhalb der 12-Ring Fenster der BEA Katalysatoren ist die Bildung von Ethen und Propen über den Aromatenzyklus möglich [116]. 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 [116, 125]. Somit überwiegt im BEA-Katalysator der Aromatenzyklus, welcher allerdings durch die größeren Fenster ebenfalls Isobutene produziert [118]. Dies führt nach Ruddy et al. [126] 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. [127] 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 [127].

Weitere Einflussparameter auf den Ablauf des Dualzyklus und somit die Produktverteilung sind der Druck, die Temperatur und die Verweilzeit [113]. Hohe Verweilzeiten und hohe Temperaturen verstärken dabei jeweils den Alkenzyklus, was somit zu vermehrter Bildung von C₃₊ Alkenen führt [116]. 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 [113]. Verweilzeiten variieren zwischen 0,01 bis 1 h (entsprechend Raumgeschwindigkeiten von 2-100 1/h) [113, 118]. Eine Erhöhung des Druckes führt dagegen zu einer vermehrten Bildung von Aromaten [113].

2.3.2 Folgeprodukte von Methanol

Die unterschiedlichen Eigenschaften und die dadurch resultierenden Produktzusammensetzungen der im letzten Kapitel 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 [113]. 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 [27]. Für den Verkehrssektor sind insbesondere Mitteldestillate (Kerosin und Diesel, engl. *Middle Distillates*) von Interesse. Diese können durch eine Oligomerisierung (engl. *Oligomerisation*) der kurzkettigen Alkene produziert werden [24]. Weiterhin ist auch die Synthese von höheren Alkoholen für den Verkehrssektor auf Grundlage des MtO-Produktes möglich. 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 [128]. Durch Nutzung eines BEA-Zeolithen und Zugabe von Wasserstoff zeigen Tan et al. [129] einen Prozess zur Erzeugung eines aromatenfreien Benzinkraftstoffes auf. Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Technik und die verfügbaren techno-ökonomischen Analysen der in Abbildung 2-5 gezeigten Verkehrskraftstoffe Benzin, Mitteldestillate und höhere Alkohole dargestellt.

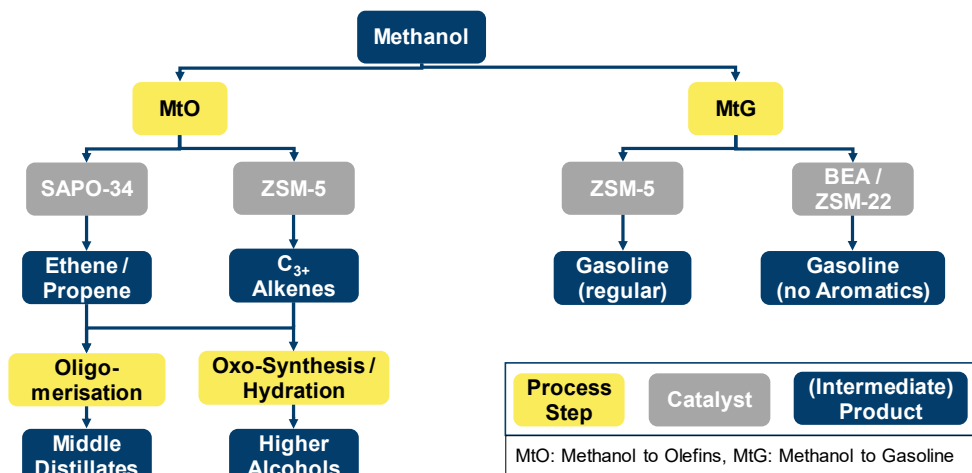


Abbildung 2-5: Qualitative Übersicht der Folgeprodukte von Methanol über Reaktionen an Zeolithen

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 [113]. 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 [115]. 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 et al. [130] 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 zurück geführten 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 [113]. Dabei ist Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) das aufgrund der Formselektivität des ZSM-5 Katalysators größte Molekül, welches diesen verlassen kann [113]. Dieses ist aufgrund des hohen Schmelzpunktes von 79 °C eine unerwünschte Komponente, welche eine zusätzliche Aufbereitung des Rohbenzins (Abbildung 2-6, engl. *raw gasoline*) zwingend macht [113].

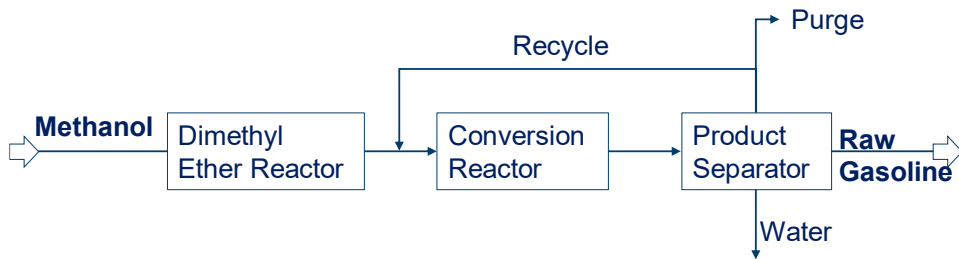


Abbildung 2-6: Schematisches Prozessfließbild der konventionellen MtG-Synthese nach Schmidt et al. [113].

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 [131]. Neben den industriell eingesetzten MtG Prozessen wurden in den 1980er und 1990er Jahren noch weitere Konzepte von der Firma Mobil mit Wirbelschichtreaktoren [132, 133] und weiteren wie UOP/Norsk Hydro, Lurgi und Haldor Topsøe entwickelt, welche in der weiterführenden Fachliteratur detailliert beschrieben sind [115, 134, 135]. 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 [136]. Ab 2023 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 [136]. Dieser ist mit seinen Eigenschaften zweier Weiterentwicklungen in Abbildung 2-7 gegenüber gestellt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

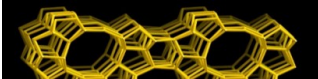

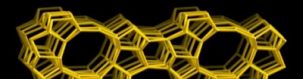
Exxon-Mobil MtG	NREL High-Octane MtG ("MtG-NREL")	CAC Syngas-to-Fuel Process ("MtG-TUF")
T ≈ 310-370 °C p ≈ 19-23 bar	T ≈ 177-225 °C p ≈ 6-9 bar	T ≈ 290-320 °C p ≈ 4-6 bar
		
ZSM-5 (10 ring)	Cu-BEA (12 ring)	ZSM-5 "modified"
Fixed-bed adiabatic MeOH → DME → Gasoline	Fixed-bed adiabatic MeOH → DME → Gasoline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

Abbildung 2-7: Vergleich des konventionellen MtG Prozesses von ExxonMobil [113] gegenüber zwei innovativen Verfahren von MtG-NREL [129] und MtG-TUF [128, 137, 138]

Die erste Weiterentwicklung ist ein von Tan et al. [129] 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 vertriebenes MtG-Verfahren [139]. Diese Weiterentwicklung wurde von Seifert et al. [140] vorgestellt, von Stahlschmidt [141] analysiert und wird im Folgenden als „MtG-TUF“ bezeichnet. 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 [126]. 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 [142]. Daher kann das hergestellte Benzin aus heutiger Sicht nur als Blendkomponente verwendet werden. Das Verfahren ist unter Laborbedingungen erprobt [143, 144], 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 [128, 137, 138]. Indem die Temperatur im Reaktor innerhalb eines kleinen Fensters von 290-320 °C gehalten wird, kann Benzin mit höherer Klopfestigkeit und geringerem Durolgehalt hergestellt werden, was die Nachbehandlung im Vergleich zum konventionellen Konzept reduziert [128]. Eine Pilotanlage mit dieser Technologie mit einer Kapazität von 120 l/h Benzin wird seit 2010 betrieben, was einem TRL von 7-8 entspricht.

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 Hennig und Haase [145] 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 [146]. 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 [147] können somit nicht abgebildet werden. Dies betrifft insbesondere den hohen

Anteil an leichten Gasen von 45 Gew.% in Chang [146], der zu einer geringen Benzinausbeute führt. Stahlschmidt [141] gibt eine Produktzusammensetzung des Reaktorausstrittes für den vorgestellten „MtG-TUF“ Pfad an, siehe Tabelle A-11 im Anhang. Da das benötigte Methanol ausschließlich über ein Synthesegas produziert wird, welches durch die Vergasung unterschiedlicher fossiler und biogener Rohstoffe gewonnen wird, wird kein PtF-Wirkungsgrad angegeben. Im besten Fall können mit schwerem Heizöl als Ausgangsstoff 45 % des unteren Heizwertes in das gewünschte Benzinprodukt umgesetzt werden [141]. Schemme [50] gibt für einen auf Wasserstoff und Kohlendioxid basierten MtG-Prozess einen PtF-Wirkungsgrad von 59 % an. Der hohe Wert wird durch ein vollständiges Recycling der Nebenprodukte in einem Reformier erreicht, sodass der in Abbildung 2-5 eingezeichnete Purgestrom (*fuel gas*) entfällt. Die Produktzusammensetzung des Reaktors basiert auf einem NREL-Bericht aus dem Jahr 2011 [148], der eine Produktzusammensetzung eines MtG-Wirbelschichtreaktors mit ZSM-5 Katalysator nach Liederman et al. [149] aus dem Jahr 1978 nutzt. Die darauf folgenden NREL-Berichte im Bereich der Benzinproduktion auf Basis von Methanol [129, 143, 144] geben Aufschluss bezüglich der Produktverteilung des vorgestellten „MtG-NREL“ Prozesses mit Cu-BEA Katalysator. Dabei wurde eine Zielzusammensetzung definiert (siehe Tabelle A-12 im Anhang), welche in regelmäßigen Berichten mit den experimentell bestimmten Daten verglichen wird. Tabelle 2-2 zeigt, dass die Differenz zwischen Zielwerten und dem experimentellen Stand sinkt, wobei der Zielwert des DME-Umsatzes bereits erreicht und überschritten ist.

Tabelle 2-2: Entwicklung der Leistungskennzahlen des MtG-NREL Prozesses im Vergleich zu Zielwerten [143]

Leistungskennzahlen	Experimenteller Stand 2018	Experimenteller Stand 2019	Zielwert für 2022
DME Umsatz / %	38,9	44,7	40
C5+ Selektivität / %	72,3	73,6	86,7
Selektivität Aromate / %	8,0	5,8	0,5

2.3.2.2 Methanol-zu-langkettigen-Kohlenwasserstoffen

Neben der direkten Umwandlung von Methanol in Benzinkraftstoffe bieten die kurzkettigen Alkene des Methanol-to-Olefin Verfahrens nach Abbildung 2-5 ebenfalls die Möglichkeit, Mitteldestillate aus Methanol zu erzeugen. Dies wird durch Oligomerisationsreaktionen erreicht, welche nach O'Connor [150] Produkte synthetisieren, die aus wiederkehrende Gruppen von Atomen bestehen. Dabei werden im Fall der säurekatalysierten Oligomerisationsreaktionen von niedermolekularen Alkenen im Wesentlichen deren Dimere, Trimere und Tetramere hergestellt. Begleitet werden diese Reaktionen von Nebenreaktionen wie zum Beispiel dem Cracken [150]. Die Abgrenzung gegenüber der Polymerisation besteht in der Kettenlänge, da hier hochmolekulare Produkte entstehen, zum Beispiel bei der Herstellung von Polypropylen aus Propen [150]. Um Kraftstoffe im Kettenlängenbereich der Mitteldestillate zu oligomerisieren, sind als Ausgangsstoff demnach MtO-Verfahren, welche

C₃₋₆ Alkene synthetisieren, besonders geeignet, da eine zwei- bis dreifache Verkettung den gewünschten Kettenlängenbereich liefert. Beispiele für Produktverteilungen mit hohem C₃₊ Produktspektrum liefern Wang und Wei [151] (siehe Abbildung A-14) und Patente des „Methanol-to-Propylene“ Prozesses der Firma Lurgi/Air Liquide [152, 153]. Kommerzielle Verfahren zur Herstellung von Mitteldestillaten über Oligomerisationsreaktionen wurden von ExxonMobil als „Mobil Methanol-to-Gasoline and Destillates“ (MOGD) [154] und von Lurgi als „Methanol-to-Synfuels“ (MtSynfuels) [113] und „conversion of olefins to distillates“ (COD) [155, 156] entwickelt. Das COD Verfahren wird in Südafrika seit 1992 kommerziell angewendet, wobei die notwendigen kurzkettigen Alkene über ein Hochtemperatur Fischer-Tropsch Verfahren bereitgestellt werden, welches wiederum von einer Erdgas-Dampfreformierung versorgt wird [157, 158]. Demnach handelt es sich hierbei um keinen treibhausgasneutralen Kraftstoff. Das Schema des auf Methanol basierenden MtSynfuels-Verfahren von Lurgi nach dem Patent von Rothämel et al. [159] zeigt Abbildung 2-8. Der Prozessablauf wird im Folgenden beschrieben und Entscheidungen für Prozessabläufe und Randbedingung mithilfe der in der wissenschaftlicheren Literatur beschriebenen Erkenntnissen begründet.

Erster Schritt ist die Alkensynthese (MtO-Verfahren, engl. *Alkene Synthesis*). Hierbei wird gasförmiges Methanol in einem aus mehreren übereinander angeordneten Festbetten bestehenden Hordenreaktor zwischeneingespeist und reagiert an einem ZSM-5 Katalysator bei 450-480 °C und 1-2 bar zu kurzkettigen C₂ - C₈ Alkenen. Hordenreaktoren zeichnen sich nach Wang und Wei [151] durch eine gute Kontrolle der Selektivitäten, durch hohe Methanolumsätze und durch universelle Einsatzmöglichkeiten verschiedener Katalysatortypen aus. Als nachteilig wird vor allem mit zunehmender Reaktorgröße das Katalysatorhandling und die Katalysatorregeneration beschrieben. Die gegenüber dem MtG-Verfahren gewählten niedrigeren Drücke und höheren Temperaturen erhöhen die Selektivität hinzu den gewünschten Alkenen [117, 151]. Insgesamt werden zur Alkensynthese nach Abbildung 2-8 drei Ströme zurückgeführt. Die gezeigte direkte Rückführung eines Teils des Reaktorfeeds kann mit dem in Olsbye et al. [117] beschriebenen Effekt der zunehmenden Bildungsgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffen bei Zugabe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den Reaktorfeed begründet werden. Zusätzlich werden dadurch die Temperaturen der exothermen Reaktion gesenkt [117]. Der zweite Rückführstrom besteht aus kondensiertem Wasserdampf (engl. *steam*). Der Wasserdampf verringert dabei nach der Patentschrift von Rothämel et al. [159] die Verkokung des Katalysators und verlängert dessen Regenerationszyklus. In der wissenschaftlichen Literatur ist zudem eine Erhöhung der Alkenselektivität bei Wasserdampfzugabe durch den dadurch verringerten Partialdruck des Methanols beschrieben [117]. Typische Wasseranteile im Reaktorfeed liegen dabei zwischen 30-50 Gew.-% [151]. Der letzte Rückführungsstrom besteht aus Alkanen (engl. *Alkanes*), die aus der Separation nach der Oligomerisierung stammen. Die Rückführung der Alkane führt zu einer Verringerung der Propenausbeute und Erhöhung der Selektivität zu höheren C₄₊ Alkenen. Somit lässt sich nach Rothämel et al. [159] über das Recycling-Verhältnis von Alkenen zu Alkanen die Produktverteilung einstellen beziehungsweise verändern.

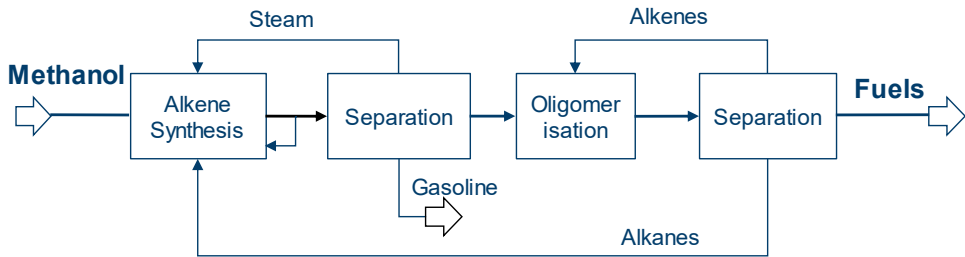


Abbildung 2-8: Veranschaulichung der Bildungsmöglichkeit langkettiger Kohlenwasserstoffe aus Methanol am Beispiel des schematisch aufgetragenen MtSynfuels-Verfahrens [159]

Nach der Alkensynthese folgt die Separation des Reaktorproduktes von Wasserdampf und einer Benzinfraktion. Im Anschluss werden die verbleibenden Kohlenwasserstoffe bei 200 – 450 °C und 40 – 100 bar zu höheren Alkenen an einem Zeolith-Katalysator zu unterschiedlichen Produkten oligomerisiert [159]. Grundsätzlich führen nach Nicholas [160] niedrige Temperaturen (<200 °C) zur Oligomerisierung der Alkene, während höhere Temperaturen (>350 °C) durch Cracken und Hydride-Transferreaktionen zur verstärkten Aromatenbildung führen. Somit kann mit den Prozessrandbedingungen das Produktspektrum eingestellt werden. Für die Oligomerisierung von Alkenen in langkettige Kohlenwasserstoffe oder Aromate existiert eine große Bandbreite an Patentschriften. Page et al. [161] stellen einen auf Propen-Oligomerisierung spezialisierten Prozess vor. Durch das lineare Ausgangsprodukt Propen und den Einsatz eines Zeolith-Katalysators, welcher aus geradlinigen Strukturkanälen besteht (ZSM-23), kann ein Produkt mit geringem Verzweigungsgrad und 12 Gew.-% linearen Alkenen synthetisiert werden. Der Anteil der Verzweigung hat dabei Einfluss auf die Kraftstoffigenschaften und wird in Kapitel 2.4 diskutiert. Kuechler et al. [162] präsentieren einen Oligomerisierungsprozess, welcher vornehmlich C₄₊ Alkene in den Kettenlängenbereich von Kerosin und Dieselmotortreibstoff umwandelt. Der C₄₊ Alkenstrom wird dabei aus dem Produktspektrum einer Alkensynthese separiert. Neben Verfahren zur Bildung langkettiger Alkene wurden ebenfalls Prozesse zur Bildung von Aromaten entwickelt [163, 164]. Dabei kann die Aromatenausbeute neben höheren Prozesstemperaturen ebenfalls durch die Zugabe von Zink, Gallium oder Edelmetalle erhöht werden [165-167].

Das Reaktionsprodukt der Oligomerisierung aus Abbildung 2-8 wird je nach Kraftstoffanforderung noch hydriert, sodass die Alkene durch Wasserstoffzugabe zu Alkanen gesättigt werden [168]. Im letzten Schritt wird das Produkt in eine Diesel-, Kerosin-, Benzin- und in eine LPG Fraktion aufgetrennt. Eine typische Verteilung des MtSynfuels-Prozesses zeigt Tabelle 2-3. Die maximale Kerosinausbeute liegt demnach bei etwa 45 Gew.-% des Gesamtproduktes.

Tabelle 2-3: Produktverteilung des MtSynfuels Prozesses („Fuels“ aus Abbildung 2-8) [169]

Produkte	Ausbeute / Gew.-%
Diesel	36,5
Kerosin	44,6
Benzin	10,3
LPG	8,6

Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt, sind detaillierte Prozesssimulationen der Syntheserouten Methanol-zu-Kerosin oder zu Dieselkraftstoffen nicht verfügbar, wobei Studien der Teilschritte existieren. So stellen Dimian und Bildea [170] eine Prozessanalyse einer MtO-Synthese vor, wobei der Fokus auf der energieintensiven Abtrennung der Einzelprodukte Ethen und Propen liegt. Geleynse et al. [25] präsentieren eine techno-ökonomische Analyse eines Alkohol-to-Jet Prozesses. In diesem werden durch Dehydratisierung von biobasiertem Ethanol und Butanol die kurzkettigen Alkene Ethen und Buten erzeugt, welche dann wie im in Abbildung 2-8 gezeigten Verfahren oligomerisiert und hydriert werden. Ausgehend von Ethanol, beziehungsweise Butanol, werden 60, bzw. 75 Gew.-% in eine Kerosinfraktion überführt werden. Die Umwandlungskosten (Definition siehe Gl. 3-18) betragen für Ethanol 0,22 und für Butanol 0,14 \$/l Produkt. Die geringeren Umwandlungskosten werden allerdings durch höhere Kosten von Butanol gegenüber Ethanol ausgeglichen, wodurch im Basisfall jeweils Erzeugungskosten von etwa 1,1 \$/l angegeben werden.

2.3.2.3 Methanol-zu-höheren-Alkoholen

Nach Abbildung 2-5 ist ebenfalls eine Synthese von höheren Alkoholen aus Methanol über den Zwischenschritt der Alkensynthese möglich. Schemme et al. [59] und Ndaba et al. [171] 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 dieser werden Alkene zunächst mit Synthesegas zu Aldehyden synthetisiert, um anschließend zum entsprechend höheren Alkohol umgewandelt werden zu können [172, 173]. Dieses von Otto Roelen im Jahr 1938 entwickelte Verfahren stellt den aktuellen Stand der Technik zur Erzeugung von Alkoholen aus petrochemisch gewonnenen Alkenen dar [59]. Schematisch ist die Oxo-Synthese in Abbildung 2-9 am Beispiel der Butanolsynthese dargestellt. Propen wird mit Synthesegas zu Butanal an Rhodium-Katalysatoren hydroformuliert [172]. 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 Tuță und Bozga [174] können dabei je nach Katalysator und Prozessrandbedingungen Verhältnisse zwischen n- und iso-Butanol zwischen 1:1 bis 30:1 erreicht werden.

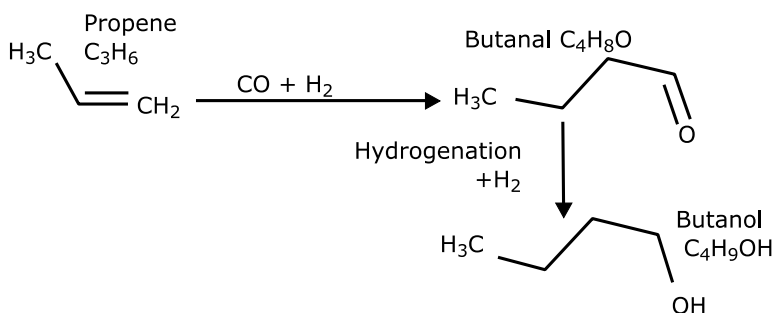


Abbildung 2-9: Prozessablauf der Oxo-Synthese am Beispiel der Butanolsynthese aus Propen und Synthesegas [59]

Neben der Oxo-Synthese können Alkohole auch über die Hydratisierung der Alkene des MtO-Prozesses erzeugt werden [175, 176]. Dabei entstehen nach der Markownikow-Regel sekundäre und tertiäre Alkohole, da die OH-Gruppe an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom gebunden wird [176, 177]. Industriell von Bedeutung sind dabei die Ethanolherstellung aus Ethen, die Isopropanolherstellung aus Propen, sowie die 2-Butanolsynthese aus Buten [176]. Die Synthese kann indirekt in flüssiger Phase über den Einsatz von konzentrierter Schwefelsäure oder direkt in der Gasphase durchgeführt werden [176]. Ein Prozess zur direkten Erzeugung des für den Einsatz im Verkehrssektor in Frage kommenden Butanols wurde von der Deutsche Texaco AG entwickelt [178]. 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 nach dem Prinzip von Le Chatelier bei hohen Drücken und geringen Temperaturen das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des gewünschten Alkohols verschoben [176]. Nach Neier et al. [179] können Umsätze von über 50 % erreicht werden, was allerdings gleichzeitig bedeutet, dass eine gasförmige Rückführung notwendig ist.



Die Prozessmodellierung der wasserstoffbasierten Butanolsynthese über die Aldolkondensation von Ethanol zu Butanol in Schemme [50] 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 2-10. 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 [50] grundsätzlich möglich.

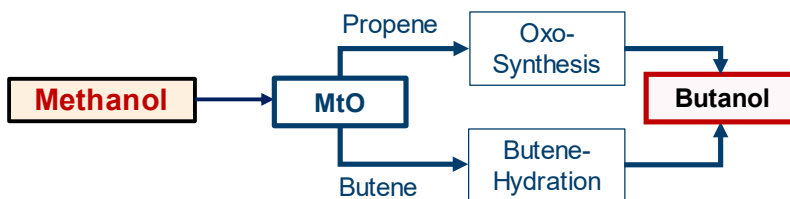


Abbildung 2-10: Schemazeichnung der kombinierten Butanolsynthese aus den Produkten Propen und Buten der MtO-Synthese

2.3.3 Zwischenfazit Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen

Das voranstehende Kapitel gab einen Überblick über den grundsätzlichen Reaktionsmechanismus und die Produkte der Methanol-zu-Kohlenwasserstoffsynthese. Innerhalb der Betrachtung des Reaktionsmechanismus konnte aufgezeigt werden, dass der eingesetzte Katalysator einen maßgeblichen Einfluss auf das entstehende Produktspektrum aufweist, sodass je nach Katalysatortyp unterschiedliche Verkehrskraftstoffe synthetisiert werden können. Die Analyse dieser Methanol-Folgeprodukte deckte auf, dass über Methanol grundsätzlich alles hergestellt werden kann, was auch aus Erdöl gewonnen werden kann. Dabei ist die Umwandlung von Methanol-zu-Benzin ein schon auf industriellem Maßstab verfügbarer Prozess, an welchem zur Verbesserung des Produktspektrums aber weiterhin geforscht wird. Zwei innovative Konzepte, welche aktuell entwickelt werden, wurden vorgestellt. Die Betrachtung der Syntheseroute zur Herstellung von Mitteldestillaten aus Methanol ergab, dass die Einzelschritte Alkensynthese, Oligomerisierung und Hydrierung bereits industriell angewandte Prozesse sind. Da das Zusammenspiel dieser drei Schritte mit der Zielsetzung der Kerosinerzeugung aus Methanol allerdings weder im Industrie- noch im Pilotmaßstab demonstriert wurde, ist die technologische Reife der Methanol-zu-Kerosin Synthese aktuell als gering einzustufen. Zuletzt konnte gezeigt werden, dass ebenfalls der in der wissenschaftlichen Literatur diskutierte alternative Kraftstoff Butanol aus Methanol über den Zwischenschritt der Alkensynthese produziert werden kann. Nachdem die verfügbaren Synthesewege vorgestellt wurden geht das anschließende Kapitel auf die einzuhaltenden Kraftstoffnormen der Drop-In Kraftstoffe Benzin und Kerosin ein.

2.4 Kraftstoffeigenschaften und -normung

Neben dem höheren Alkohol Butanol stehen in dieser Arbeit die „Drop-In“ Kraftstoffe Benzin und Kerosin im Fokus. Für beide Kraftstoffe gelten Normen, welche aus den Eigenschaften des Ausgangsmaterials Rohöl abgeleitet sind. Die Herausforderung bei der synthetischen Kraftstoffproduktion liegt demnach aus einem vollständig anderem Ausgangsmaterial (Wasserstoff und Kohlendioxid) eine Kohlenwasserstoffmischung herzustellen, welche die jeweils genormten Eigenschaften erfüllt. Gleichzeitig bietet die synthetische Kraftstoffproduktion den Vorteil, dass die natürlich im Rohöl vorkommenden, unerwünschten Komponenten wie Schwefel, Stickstoffverbindungen, Sauerstoff und weitere

Spurenelemente wie Metalle [180, p. 328] nicht entstehen. Hierdurch kann der Aufwand innerhalb der Raffination verringert und Abgasemissionen verbessert werden. Die folgenden zwei Unterkapitel gehen auf die Benzin- und Kerosinnormung ein und zeigen die jeweils genormten Eigenschaften und deren Einflussparameter auf. Wo möglich werden die Normeigenschaften auf Komponentengruppen des Kohlenwasserstoffgemisches zurückgeführt und mögliche Verbesserungspotenziale aufgeführt.

2.4.1 Benzinkraftstoff

Benzinkraftstoff ist eine Kohlenwasserstoffmischung mit Kohlenstoffkettenlängen zwischen C_5 und C_{12} , dessen Siedebereich sich von etwa $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erstreckt [180, p. 564]. Vertretene Kohlenwasserstoffgruppen sind insbesondere Alkane, Alkene, Cycloalkane und Aromaten [181]. Eine Übersicht der weiteren Aufteilung dieser Stoffgruppen und typische Anteile [182] gibt Tabelle A-6 im Anhang. Die Kraftstoffeigenschaften von Benzin sind in Europa nach DIN EN 228 [183] genormt, wobei global Unterschiede bestehen und Änderungen in regelmäßigen Abständen vorgenommen werden [181]. Tabelle 2-4 zeigt die aktuell wichtigsten einzuhaltenden Parameter für Benzin mit einem maximalen Sauerstoffgehalt von 3,7 Gew.-%, welches unter dem Namen „SuperE10“ vertrieben wird. Der Name resultiert aus der Begrenzung des Sauerstoffs resultierenden maximalen Anteils an Ethanol von 10 Vol.-%. Zu erkennen ist, dass hierdurch ebenfalls entweder ein Methanolgehalt von 3 Vol.-% oder ein iso- beziehungsweise tert-Butanolgehalt von bis zu 15 Vol.-% zulässig sind. Die bereits vorgestellten methanolbasierten Routen zum höheren Alkohol Butanol können somit als Zusatzstoff von konventionellem oder synthetischem Benzin genutzt werden. Andere sauerstoffhaltige, organische Verbindungen wie Isopropanol oder Ether können ebenfalls bis zur Sauerstoffgrenze laut Norm im Benzin vorhanden sein. Nach Dabelstein et al. [40] sind die wichtigsten Eigenschaften von Benzinkraftstoffen die Klopfestigkeit, die Verdampfungsseigenschaften und die Umwelteigenschaften, auf welche im Folgenden eingegangen wird.

Die **Klopfestigkeit** wird mit der Motor- und Research Oktanzahl gemessen, wobei das Limit der Research Oktanzahl von 95 in Tabelle 2-4 aufgetragen ist. Die Oktanzahlbestimmungen sind experimentelle Verfahren, in denen die Klopfestigkeit des Kraftstoffes in einem Testmotor mit einer Referenzmischung aus n-Heptan (Oktanzahl 0) und iso-Oktan (Oktanzahl 100) verglichen wird [40]. Da die Oktanzahl einer Mischung sich nicht linear aus den einzelnen Oktanzahlen bestimmen lässt, existieren neben den offiziellen Testmethoden weitere Vorhersagemethoden zur Bestimmung der Oktanzahlen ohne Motorentest [184]. Je höher die Klopfestigkeit, umso höher können das Kompressionsverhältnis und die Aufladung des Motors gewählt werden, was im Allgemeinen die thermodynamische Effizienz des Otto-Motor Kreislaufes verbessert [40, 180, p. 830]. Eine hohe Oktanzahl wird durch Komponenten in Kraftstoff erreicht, welche eine geringe Neigung zur Selbstzündung aufweisen [181]. Diese Komponenten sind aufgrund ihrer kompakten Molekülstruktur insbesondere Aromaten und

stark verzweigte Alkane. Die Abhängigkeit der Research Oktanzahl vom Verzweigungsgrad und der Kettenlänge der Alkane ist dabei in Tabelle A-5 im Anhang aufgeführt.

Aromaten zeigen mit einer Oktanzahl >100 [181] eine sehr gute Klopfestigkeit, sind nach Tabelle 2-4 allerdings auf maximal 35 Vol.-% begrenzt. Hintergrund dafür sind zum einen die Neigung zur Schadstoff- und Rußbildung bei der Verbrennung von Aromaten [185, p. 824] und zum andern die toxischen und karzinogenen Eigenschaften unterschiedlicher Aromaten, insbesondere das gesondert limitierte Benzol [181, 186] (siehe Tabelle 2-4), welche bei unvollständiger Verbrennung ausgestoßen werden. Aus diesem Grund wird heute so genanntes Alkylatbenzin, welches vornehmlich aus Isoalkanen besteht, dort eingesetzt, wo Menschen für längere Zeit dem Abgas von Ottomotoren ausgesetzt sind, z.B. in der Forstwirtschaft [187]. Das Alkylatbenzin wird in Raffinerien aus Isobutan und C₃ bis C₅ Alkenen mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt [180, p. 575]. Zardini et al. [187] zeigen auf, dass beim Einsatz von Alkylatbenzin in handgeführten Arbeitsmaschinen der im Abgas gemessene Aromatengehalt um 70-100 % und der Rußanteil um 27-90 % gegenüber konventionellem Benzin zurück geht, woraus eine deutliche Reduzierung der gesundheitsschädlichen Auswirkungen des Abgases geschlussfolgert wird. Ein geringer Anteil an Aromaten im Benzin sorgt daher für eine bessere Abgasqualität, was bei der Entwicklung synthetischer Benzinalternativen in Hinsicht auf einen positiven Beitrag zu den **Umwelteigenschaften** des produzierten Kraftstoffes zu beachten ist. Der bereits in Kapitel 2.3.2.1 vorgestellte MtG-NREL Prozess zielt mit seiner Kombination aus BEA-12 Katalysator und Wasserstoffzugabe genau auf ein Verfahren zur Erzeugung eines nahezu aromatenfreien Benzins für die zukünftige Anwendung ab. Auch aufgrund dieser negativen Eigenschaften der Aromaten gibt de Klerk [188] die als einzige nicht begrenzte Stoffgruppe Alkane (siehe Tabelle 2-4) als Schlüssel für eine gute Benzinqualität an. Alkene sind dabei ebenfalls aufgrund ihres höheren Dampfdruckes und der damit verbundenen Neigung des schnelleren Ausdampfens auf 18 Vol.-% begrenzt [181].

Tabelle 2-4: Anforderung für unverbleiten Ottokraftstoff mit Höchstgehalt an Sauerstoff von 3,7 Gew.-% nach DIN EN 228 [183]

Eigenschaft	Einheit	DIN EN 228	
		Min.	Max.
Research Oktanzahl	-	95	
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	720	775
Dampfdruck bei 100 °F (37,8 °C)	kPa	Sommer: 45 Winter: 50-70	Sommer: 60 Winter: 80-100
Siedeverlauf			
- Anteil verdampft bei 70 °C	Vol.-%	22	52
- Anteil verdampft bei 100 °C	Vol.-%	46	72
- Anteil verdampft bei 150 °C	Vol.-%	75	-
Siedeende	°C	-	210
Alkene	Vol.-%	-	18
Aromaten	Vol.-%	-	35
Benzol	Vol.-%	-	1
Sauerstoffgehalt	Gew.-%	-	3,7
Daraus sich ergebene Gehalte an organischen Verbindungen (Auswahl):			
- Methanol	Vol.-%	-	3
- Ethanol	Vol.-%	-	10
- Iso- und tert-Butanol	Vol.-%	-	15

Der Verzicht auf Aromaten aufgrund verbesserter Umwelteigenschaften des Benzins hat allerdings Einfluss auf die für den Benzinkraftstoff wichtigen **Verdampfungseigenschaften**. Abbildung 2-11 zeigt eine beispielhafte Destillationskurve und den Einfluss von leichter und schwerer verdampfenden Benzinmischungen (engl. *Volatile / involatile gasoline*) auf Verbrennungs- und Emissionseigenschaften des Ottomotors [40]. Zu Beginn der Destillationskurve (eng. *Proportion of gasoline evaporated < 30 vol-%*) in Abbildung 2-11 zeigen sich Vor- und Nachteile von volatilen oder weniger volatilen Kraftstoffen auf den Kalt- und Heißstart von Motoren. Hieraus ergeben sich die in Tabelle 2-4 angegebenen unterschiedlich für Sommer und Winter vorgeschriebenen Dampfdrücke von Benzinkraftstoffen. Ein geringer Aromatengehalt führt nach Tan et al. [142] aufgrund deren hohen Siedetemperatur zu einer insgesamt flacheren Destillationskurve, welche insbesondere bei höheren Anteilen an verdampftem Benzin dem Verlauf des volatilen Benzins in Abbildung 2-11 entspricht. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, werden dadurch, wie bereits erläutert, die Abgasmissionen, aber auch die Ölverdünnung und die Motorsauberkeit verbessert. Nachteilig kann sich eine zu flache Destillationskurve auf den Kraftstoffverbrauch (engl. *Fuel consumption*) aufgrund der geringeren Verdampfungsenthalpie auswirken. Falls der Kraftstoff dafür eine höhere Klopffestigkeit aufweist kann dieser Nachteil kompensiert werden. Somit

könnte die weitere Begrenzung des Aromatengehalts bei zunehmendem Anteil der verzweigten Alkane nach dem Prinzip von Tan et al. [129] zu einem treibhausgasneutralen, aber auch unter Umwelt Aspekten vorteilhaften Benzinkraftstoff bei gleichen oder besseren Verbrennungseigenschaften führen.

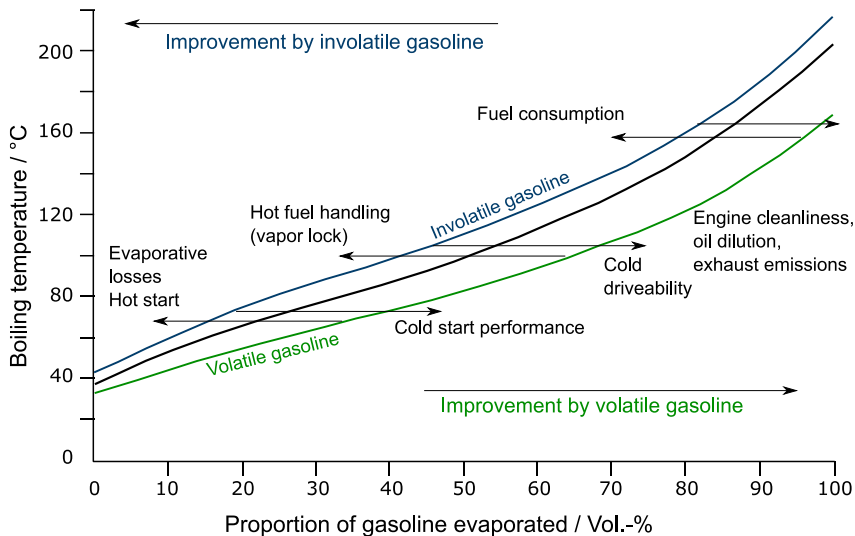


Abbildung 2-11: Einfluss der Destillationskurve auf Verbrennungseigenschaften und Emissionseigenschaften des Ottomotors, nach Dabelstein et al. [40]

2.4.2 Kerosinkraftstoff

Gegenüber Benzin ist Kerosin eine Mischung längerer Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von etwa C_9 bis C_{17} und einem typischen Siedeverlauf von 160-260 °C [189]. Die Standardisierung von raffiniertem Jet A-1 Flugtreibstoff für die zivile Luftfahrt ist in der amerikanischen Norm ASTM D1566 festgelegt und international anerkannt [190]. Daneben existieren weitere länderspezifische Normen, wie z.B. in Großbritannien, China und Russland sowie eine internationale Checkliste für Jet A-1 Flugtreibstoff, jedoch sind die Unterschiede der genannten Normen nach Bishop und Elvers [191] marginal. Die ASTM D1566 wurde 2011 durch die ASTM D7566 für den Einsatz von synthetischen Flugtreibstoffen erweitert und ist somit für diese Arbeit relevant. Generell gilt die Spezifikation der ASTM D7566 für Mischungen aus konventionellem und synthetischem Kerosintreibstoff. Bislang sind synthetische Kohlenwasserstoffe nur als Beimischung von bis zu 50 Vol.-% zu erdölbasiertem Flugtreibstoff zugelassen [192]. Dabei sind in der ASTM D7566 für jeden Flugtreibstoff, der auf einem eigenständigen Herstellungspfad basiert, unterschiedliche Anforderungen und zulässige Mischungsanteile definiert, welche in Tabelle A-7 im Anhang nach Kurzawska und Jasiński [193] aufgeführt sind. Methanolbasierte Flugtreibstoffe werden bislang nicht in der ASTM D7566 berücksichtigt. Die Aufnahme von Beimischungen in die ASTM D7566 wird durch die ASTM D4054 reguliert und wird von der *American Society for the Testing of Materials* erteilt, wobei in der Vergangenheit neue Zulassungen bis zu neun Jahre in Anspruch

genommen haben [194]. Da die beiden in Methanol-zu-Kerosin Synthese enthaltenen Umwandschritte Oligomerisierung und Hydrierung bereits im Alkohol-to-Jet Verfahren lizenziert sind [193], könnte die Zulassung verkürzt werden.

Eine typische Verteilung der in Kerosin enthaltenen Stoffgruppen n- und iso-Alkane, Cycloalkane und Aromate ist in Tabelle A-6 im Anhang aufgetragen. Dabei zeigt Abbildung 2-12, dass die enthaltenen Stoffgruppen einen maßgeblichen Einfluss auf die einzuhaltenden Parameter haben. Die dargestellten Grenzen sind zusammen mit weiteren, in ASTM D7566 genormten Eigenschaften in Tabelle 2-5 dargestellt. Das in Grau hinterlegte Fenster in Abbildung 2-12 zeigt qualitativ nach de Klerk [69] den für Jet A-1 zulässigen Bereich, der durch den Aromatengehalt, Gefrier- und Rauchpunkt sowie die Dichte abgetrennt wird. Somit zeigt sich, dass hohe Anteile an Iso- und Cycloalkanen, zusammen mit dem geforderten Aromatengehalt von 8-25 Vol.-% und ein moderater n-Alkangehalt benötigt werden, um einen normgerechten Jet A-1 Kraftstoff zu erreichen. Eine detaillierte Gegenüberstellung des Einflusses der enthaltenen Stoffgruppen auf die Kraftstoffeigenschaften ist in Tabelle A-8 im Anhang aufgeführt.

Grundsätzlich besitzen Iso-Alkane nach Hemighaus et al. [190] gute Verbrennungseigenschaften und verleihen dem Treibstoff einen niedrigen Gefrierpunkt, was den Einsatz in großen Flughöhen und kalten Regionen ermöglicht [190]. Aromaten tragen zur geforderten Dichte und sicherheitsrelevanten Quellwirkung auf bestimmte Elastomerdichtungen bei [195]. Dabei handelt es sich konkret um Dichtungen, die aus Nitril-Materialien bestehen, die in den Tanksystemen eher älterer Flugzeugtypen verbaut sind [195]. Neuere Strahltriebwerke können dabei nach Blakey et al. [196] auch mit aromatenfreiem Flugtreibstoff betrieben werden. Da auf den meisten Herstellungspfaden von synthetischen Treibstoffen, insbesondere der FT-Route, kaum Aromaten gebildet werden, ist der Aromatengehalt für die Entwicklung synthetischer Treibstoffe eine kritische Größe, wieso in ASTM D7566 die Untergrenze von 8 Vol.-% definiert wurde. Der geringe Anteil an Aromaten ist nach Hui et al. [197] allerdings einer der Hauptgründe, weshalb synthetische Kerosintreibstoffe meist sauberer verbrennen als konventionelle. Aufgrund der beschriebenen weltweit geltenden, gleichen Kraftstoffeigenschaften von Kerosin und der langen Einsatzzeit von Flugzeugen wird die vorgeschriebene Untergrenze von Aromaten zunächst bestehen bleiben. Wie in Kapitel 2.3.2.2 gezeigt, sind Aromaten über Methanol produzierbar, wodurch diese Normvorgabe über methanolbasiertes Kerosin erfüllbar ist. Die letzte in Abbildung 2-12 aufgeführte Stoffgruppe der n-Alkane weisen während der Verbrennung die höchste Reaktivität aller Kohlenwasserstoffgruppen auf. Dies führt nach Hui et al. [197] zu einem geringen Zündverzögerung und einer vollständigen Verbrennung des Treibstoffgemisches, wodurch die Menge an schädlichen Emissionen gemindert wird. Diese Eigenschaft kann experimentell mithilfe der Cetanzahl bestimmt werden, wobei hohe Werte einer hohen Zündwilligkeit entsprechen. Die Cetanzahl nimmt dabei nach Murphy et al. [198] mit steigender C-Kettenlänge zu und mit größerer Verzweigung ab. Sie ist nicht Teil der ASTM D7566 Norm, sollte nach Edwards [199] aber mindestens einen Wert von 30 betragen.

Einen deutlich negativen Effekt haben n-Alkane auf die Kälteeigenschaften von Flugtreibstoff. Dies liegt zum einen an ihrem hohen Gefrierpunkt. Zum anderen erlaubt nach Hemighaus et al. [190] die Geometrie von n-Alkanen mit Aromaten zu verkleben, wodurch diese bei hohen Temperaturen gefrieren. Aus Abbildung 2-12 und den Studien von Corporan et al. [200] und Hui et al. [197] ergeben sich vorteilhafte Anteile an n-Alkanen von etwa 9-19 Gew.-%.

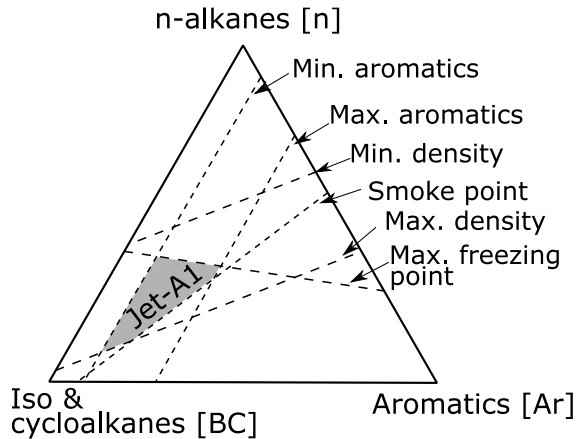


Abbildung 2-12: Ternäres Diagramm der Abhängigkeit geforderter Kraftstoffeigenschaften von der Zusammensetzung der enthaltenen Stoffgruppen in Gew.-% (nach de Klerk [69])

Tabelle 2-5: Wichtigste einzuhaltende Kenngrößen der Jet A-1 Normung nach ASTM D7566 [192]

ASTM D7566			
Eigenschaft	Einheit	Min.	Max.
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	775	840
Flammpunkt	°C	38	-
Gefrierpunkt	°C	-	-47
Unterer Heizwert	MJ/kg	42,8	
Aromatengehalt	Vol.-%	8	25
Rauchpunkt	mm	25	-
Viskosität bei -20 °C	mm ² /s	-	8
Siedeende	°C	-	300
T50-T10	°C	15	-
T90-T10	°C	40	-

Im „National Fuel Combustion Program“ des „American Institute of Aeronautics and Astronautics“ wurden das Verhalten von Flugtreibstoff während des Verbrennungsvorgangs untersucht [199]. Dabei wurden unterschiedliche, verfügbare Treibstoffe getestet und in drei Kategorien zugeordnet. Die wichtigsten einzuhaltenden Parameter wurden dabei in einer Skala aufgetragen, siehe Abbildung 2-13. Ein optimales Brennverhalten kann dabei mit

Flugtreibstoff mit einem kleinen Flammpunkt, einem geringen Aromatengehalt, hoher Cetanzahl, hohem Wasserstoffgehalt und einem weiten Siedeverlauf (D86 T90-T10) erreicht werden [199]. Die Abhängigkeit der Dichte vom Aromatengehalt ist Abbildung 2-13 im Vergleich von jeweils *best* und *worst case* der beiden Parameter zu erkennen

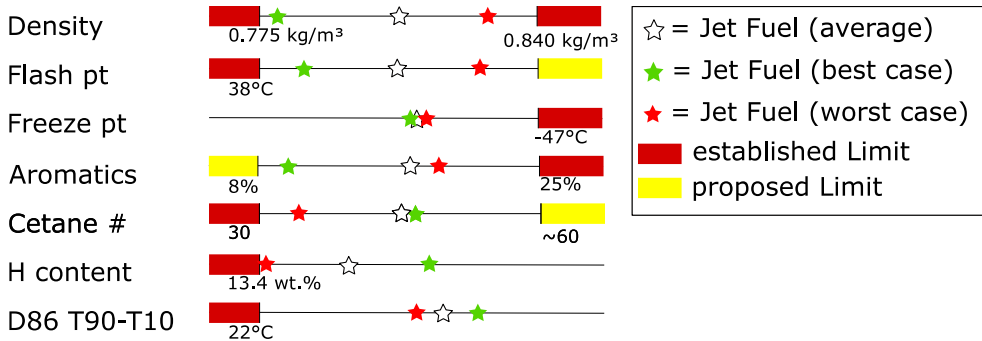


Abbildung 2-13: Eigenschaften getesteter Testtreibstoffe des „National Jet Fuel Combustion Program“ des AIAA; nach [199].

Abbildung 2-14 zeigt links eine typische Verteilung der Kohlenstoffkettenlänge eines Jet A-1 Kraftstoffes und rechts die dazu gehörige Siedelinie aus detaillierten Kraftstoffuntersuchungen von Edwards [199, 201]. Dazu sind im rechten Diagramm das Ergebnis einer 2006 von Hadaller und Johnson [202] durchgeführten Studie (CRC World Fuel Survey) aufgeführt, in der 57 Proben von Jet A-1-Kraftstoffen aus 18 Ländern untersucht wurden. Die gezeigten gestrichelten Linien repräsentieren dabei die minimalen und maximalen Siedekurven, welche von Rauch [203] veröffentlicht wurden. Das Fehlen von Kohlenwasserstoffen unterhalb von etwa C₈ ist nach Edwards [199] auf die Flammpunktgrenze zurückzuführen, da kurzkettige Komponenten einfacher verdampfen. Kohlenwasserstoffe oberhalb von etwa C₁₇ sind aufgrund der Gefrierpunktgrenze und des vorgeschriebenen Siedendes nicht im Kerosin vorhanden [199].

Die in Abbildung 2-14 gezeigten Zusammensetzungen und Siedekurven sind dabei nicht zwingend zur Einhaltung der Norm entscheidend. Für den Siedeverlauf müssen lediglich die in Tabelle 2-5 aufgeführten minimalen Temperaturgrenzen zwischen T50-T10 und T90-T10 eingehalten werden. Ansonsten ist nach Bishop und Elvers [191] Kerosin nicht nach einer festgelegten Molekülzusammensetzung, sondern durch die vorgestellten einzuhaltende Prüfbedingungen definiert. Daraus resultiert, dass jeder Kraftstoff, welche die experimentellen Testmethoden der Norm einhält, grundsätzlich als Kerosin verwendet werden kann. Dabei zeigten die Ergebnisse aus Abbildung 2-13, dass mithilfe eines geringen Aromatengehalts die Kraftstoffeigenschaften mit Ausnahme der Dichte positiv beeinflusst werden können. Um die Anzahl der Tests zu begrenzen, wurden eine Vielzahl an Vorhersagemethoden entwickelt, um charakteristische Normeigenschaften anhand der Treibstoffzusammensetzung zu bestimmen, wobei die ersten Arbeiten dazu von Cookson et al. [204, 205] durchgeführt wurden. Aufbauend darauf sind Korrelationen zur Bestimmung

der Dichte [206], des Flammpunktes [207], der Cetanzahl [208], sowie des Gefrierpunktes und des unteren Heizwertes entwickelt [209], welche in Gl. A- 8 bis Gl. A- 13 im Anhang A vorgestellt sind.

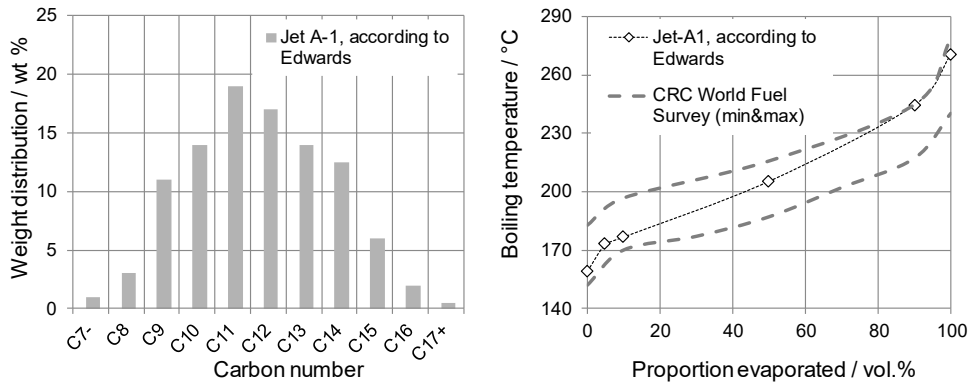


Abbildung 2-14: Links: Typische C-Verteilung in Gewichtsprozent von Jet A-1 nach Edwards [201]
Rechts: Typische ASTM D86 Siedekurve von Jet A-1 nach Edwards [199] sowie
Ober- und Untergrenzen des Siedeverlaufs von Flugtreibstoffen weltweit (CRC
World Fuel Survey nach Rauch [203])

2.5 CO₂-Bereitstellung für die Kraftstoffsynthese

Nachdem in den bisherigen Abschnitten des Literaturkapitels die Grundlagen zur Beantwortung der zweiten Forschungsfrage vorgestellt wurden, legt das folgende Kapitel den aktuellen Stand zur Einordnung der ersten Forschungsfrage dar. Zur Produktion synthetischer Kohlenwasserstoffe kann das benötigte CO₂ aus drei Quellen entnommen werden [210]. Neben CO₂ aus Biomasse und der Umgebung können ebenfalls industrielle Punktquellen genutzt werden, welche CO₂-haltige Abgase in großen Mengen produzieren. Auf die unterschiedlichen Potenziale, Abscheidetechnologien und Energieverbräuche der jeweiligen Quellen wird in den folgenden Unterkapiteln eingegangen. Der Abschluss des Abschnittes bildet einen Vergleich der in der Literatur veröffentlichten Energiebedarfe der vorgestellten Technologien.

2.5.1 Industrie

Da CO₂ in großen Mengen aus verschiedenen Industriesektoren abgeschieden werden kann und Abscheidungsmethoden kommerziell verfügbar sind, gehörten diese Quellen zu den ersten, die für Power-to-Fuel-Anwendungen in Betracht gezogen wurden. Aktuelle Beispiele sind die Projekte ALLIGN CCUS [211] und MefCO₂ [212]. Die industriellen CO₂-Punktquellen können in energie- und prozessbedingte eingeteilt werden [213, p. 117]. Energiebedingte CO₂-Emissionen, wie sie bei der Stromproduktion durch die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern entstehen, können unter dem anvisiertem 80-95 % Minderungsszenario nicht als CO₂-Quellen für Power-to-Fuel Anwendungen betrachtet werden, da sie zu einer Netto-CO₂-Anstieg in der Atmosphäre führen [19]. Somit würde eine solche Herstellung von synthetischen Kraftstoffen nicht der übergeordneten Zielsetzung entsprechen, einen erneuerbaren Kraftstoff zu produzieren. Daher wird in diesem Unterkapitel der Fokus auf die prozessbedingten CO₂-Emissionen in Deutschland und weltweit gelegt. Diese CO₂-Emissionen sind nicht auf die Nutzung fossiler Brennstoffe zurück zu führen, sondern auf Reaktionen, welche während der Produktion von Stoffen, Kohlendioxid als Nebenprodukt emittieren [213, p. 830]. Beispiele sind die auch im Folgenden betrachtete Zement- und Stahlproduktion. Nach einer Vorauswahl der Quellen mit den höchsten Potenzialen, wird auf die vorhandenen Abscheidetechnologien eingegangen und deren jeweilige Eignung für die ausgewählten Quellen diskutiert.

Prozessbedingte CO₂-Potenziale der Industrie

Abbildung 2-15 zeigt die prozessbedingten CO₂-Emissionen der deutschen Industrie für das Jahr 2018, basierend auf Daten des statistischen Bundesamtes [214]. Aus den insgesamt 49,2 Mt CO₂ entstammen 90 % den drei Industriezweigen Stahlerzeugung, Zement- und Keramikerstellung und der chemischen Industrie. Mit den aus diesen drei Quellen theoretisch verfügbaren 44,4 Mt CO₂ wären nach Gl. 2-3 32,4 Mt Methanol herstellbar. Dies

entspreche 43 % der weltweiten Methanolproduktion des Jahres 2015 von 75 Mt Methanol [17] und ist somit ein signifikantes Potenzial.

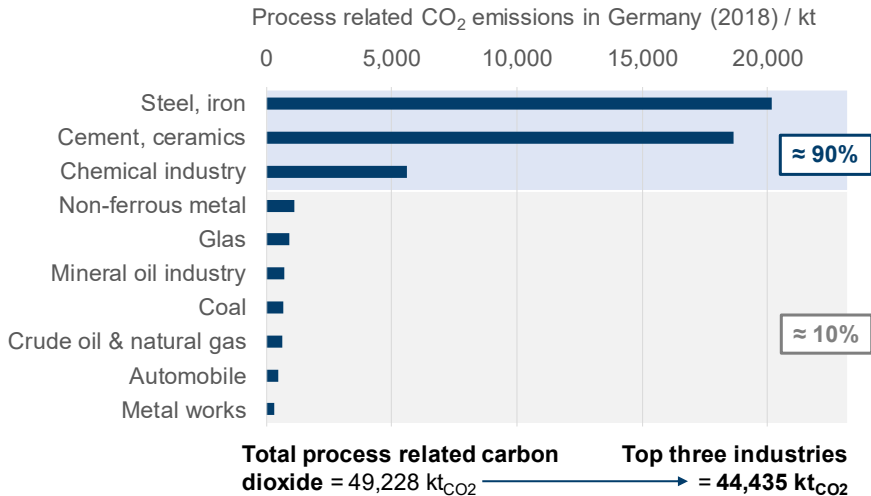


Abbildung 2-15: Prozessbedingte CO₂-Emissionen der deutschen Industrie für das Jahr 2018 [214].

Nach der Betrachtung der prozessbedingten CO₂-Emissionen der deutschen Industrie, zeigt Abbildung 2-16, dass global Zement mit etwa 1.961 Mt den höchsten Teil prozessbedingter CO₂-Emissionen vor der Stahlerzeugung aufweist. Damit emittiert die Zementindustrie allein ca. 5 % der globalen CO₂-Emissionen von 38 Gt [215] und somit mehr als das Dreifache des internationalen Flugverkehrs von 627 Mt in 2019 [216]. Die in Abbildung 2-16 angegebenen Werte sind hierbei basierend auf den Emissionsfaktoren des nationalen Treibhausgasberichtes [217] und den jeweiligen Jahresproduktionen der Industriezweige [218-220] berechnet. Die Entstehung der prozessbedingten Emissionen der Zement, Stahl- und Ammoniakproduktion, als Repräsentant der chemischen Industrie, ist dabei im Anhang A-1 aufgeführt.

Zusammenfassend kann somit 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. Die Umstellung der Stahlproduktion auf reine Reduktion mit Wasserstoff wird aktuell diskutiert und wissenschaftlich untersucht [221-223]. Da dieser Umbau der Stahlproduktion auf wasserstoffbasierte Produktion ungewiss und zeitaufwändig ist, eignen sich die CO₂-Emissionen aus konventioneller Stahlproduktion ebenfalls gut für die Produktion synthetischer Kraftstoffe. Innerhalb der chemischen Industrie muss jeweils der individuelle Prozess betrachtet werden. Am im Anhang behandelten Beispiel der Ammoniakproduktion kann gezeigt werden, dass durch einen Technologiewechsel der CO₂-Ausstoß verhindert werden kann. Eine Power-to-Fuel Anwendung würde in diesen Fall somit

nicht auf unausweichliche Prozessemissionen setzen, was dem Gesamtkonzept der erneuerbaren und möglichst CO₂-neutralen Kraftstoffproduktion widerspricht.

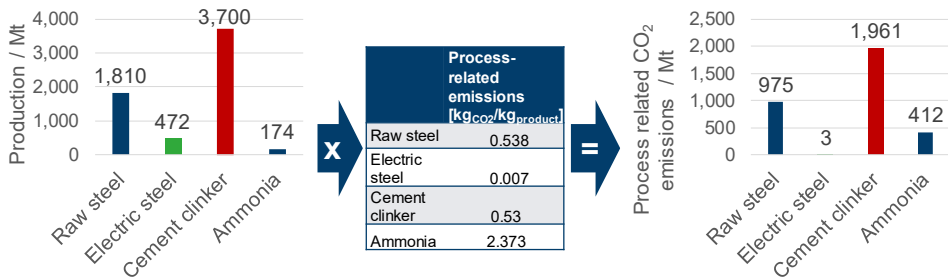


Abbildung 2-16: Weltweite Stahl-, Zement- und Ammoniakherstellung 2018 und die daraus resultierenden, prozessbedingten CO₂-Emissionen. Eigene Darstellung auf Basis der Produktionsmengen der jeweiligen Industrien [218-220] und den Emissionsfaktoren des Umweltbundesamtes [217]

Abscheidetechnologien unterschiedlicher Industrieprozesse

Die CO₂-Abtrennung aus industriellen Punktquellen wird in der wissenschaftlichen Literatur in die drei Kategorien Pre-Combustion, Oxyfuel und Post-Combustion eingeteilt [224-227]. Eine umfassende Diskussion dieser Kategorien und der dazu gehörigen Technologien gibt Fishedick [213]. Nachfolgend wird deren Eignung für die im vorangehenden Abschnitt ausgewählten Industrieprozesse in Kombination mit einer synthetischen Kraftstoffherzeugung analysiert.

Im so genannten **Pre-combustion** Verfahren wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff und Zugabe von Wasserdampf in ein Synthesegas (CO und H₂) überführt [213 , p.262]. Durch einen CO-Shift wird das Kohlenmonoxid unter Zugabe von Wasser weiter zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt [225]. Nach Trennung der Komponenten H₂ und CO₂ kann der Wasserstoff mit Luft zur Erzeugung von Wärme/Dampf/ etc. genutzt werden. Somit ist dieses Verfahren auf Prozesse beschränkt, deren CO₂-Ausstoß durch die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern entsteht und eignet nicht für die für PtF-Anwendungen in Frage kommende Zement- oder Stahlproduktion.

Der **Oxyfuelprozess** nutzt reinen Sauerstoff zur Verbrennung, wodurch ein Abgas bestehend aus Kohlendioxid, Wasser und eventuell bereits im Brennstoff enthaltenen Schadstoffen entsteht [228]. Die Abtrennung des CO₂ kann somit durch einfache Auskondensation durchgeführt werden [213 , p. 264]. Herausforderungen sind zum einen die sehr hohen Temperaturen, welche durch das Fehlen des inerten Stickstoffes entstehen. Zum anderen muss der Sauerstoff konventionell durch eine energieintensive Luftzerlegung (857 MJ/tO₂ [229]) bereitgestellt werden. Diese könnte durch die Kombination mit einer PtF-Anwendung entfallen, da der als Nebenprodukt anfallende Sauerstoff aus der Elektrolyse verwendet werden kann. Bailera et al. [230] stellen beispielsweise ein System vor, welches zur

Netzstabilisierung den erzeugten Sauerstoff der Elektrolyse nutzt, um hiermit ein Gaskraftwerk in Zeiten mit wenig erneuerbarer Stromproduktion im Oxyfuel-Modus zu betreiben, damit die CO₂-Emissionen im Anschluss einfach abgetrennt werden können. Insbesondere innerhalb der Zementindustrie wird das Oxyfuelverfahren als mittel- bis langfristige Lösung zur Einhaltung der CO₂-Emissionsziele angesehen [231], um die prozessbedingten CO₂-Emissionen im Kalzinierungsschritt abzutrennen [232]. Innerhalb des in Horizon 2020 geförderten Forschungsvorhabens CEMCAP [233] wird die CO₂-Abtrennung mittels Oxyfuel untersucht. Darunter fallen die experimentelle Auslegung eines Drehrohrofens auf reinen Sauerstoffbetrieb [234]. Der Aufbau und Betrieb einer Pilotanlage in den nächsten drei bis fünf Jahren ist zudem vom Verein Deutscher Zementwerke geplant [231]. Für die Stahlproduktion ist das Verfahren nicht geeignet, da das Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel im Prozess benötigt wird.

Dritte Möglichkeit ist das **Post-Combustion** Verfahren. Dieses bietet sich grundsätzlich für alle Verfahren an, bei denen ein CO₂-haltiges Abgas entsteht und hat damit die breiteste Anwendbarkeit für PtF-Systeme, siehe Tabelle 2-6. Nach Ochedi et al. [235] stehen hierfür Ab- und Adsorptionstechnologien, Membranabtrennung und kryogene Abscheidung als Technologien zur Verfügung, deren Unterkategorien ebenfalls von Chao et al. [236] detailliert vorgestellt werden. Unter den Verfahren ist die Absorption mit Monoethanolamin (MEA) am weitesten fortgeschritten und ist bereits industriell erprobt, was einem TRL von 9 entspricht [237, 238]. Das grundsätzliche Verfahren der etablierten MEA-Abscheidung wird zusammen mit zwei weiteren Verfahren im Anhang A vorgestellt. Diese sind die Membranabtrennung, welche Vorteile in Bezug auf Kosten und Energieeffizienz aufweist [239-241], und das chilled-Ammonia Verfahren [242] aufgrund der hohen Verfügbarkeit des Absorbenten und dessen höherer Toleranz gegenüber NO_x und SO_x im Abgas im Vergleich zur Aminwäsche [243]. Der Energiebedarf zur CO₂-Abtrennung dieser Verfahren wird in Kapitel 2.5.4 den weiteren CO₂-Quellen gegenübergestellt. Bei allen Post-Combustion Verfahren ist zu beachten, dass die üblichen CO₂-Abscheideraten zwischen 80-90% liegen (vergleiche Anhang A), da Abscheideraten größer 90% den Energiebedarf signifikant steigern [244]

Tabelle 2-6: Anwendbarkeit der drei Abscheidekategorien auf die zwei größten Emittenten prozessbedingter CO₂-Emissionen

Abscheidekategorie	Stahl	Zement
Pre-Combustion	✗	✗
Oxyfuel	✗	✓
Post-Combustion	✓	✓

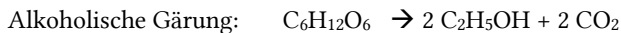
2.5.2 Biomasse

Neben Industriequellen und der Abtrennung von CO₂ aus der Atmosphäre eignet sich Biomasse ebenfalls als Kohlenstoffquelle für synthetische Kraftstoffe. Biomasse bietet zusätzlich das Potenzial einer vollständigen CO₂-Neutralität. Im Vergleich zu Industriequellen

entfällt somit die Diskussion über energie- oder prozessbedingter CO₂-Emissionen. Das folgende Unterkapitel geht zunächst auf die Entstehung der CO₂-Emissionen aus Biomasse ein, bevor die Potenziale und Verfügbarkeiten der Unterkategorien vorgestellt werden. Anschließend wird näher auf die Herausforderung der Abtrennung und die Eignung von CO₂ aus Biogas eingegangen. Letzteres ist in Europa und insbesondere in Deutschland eine weit verbreitete Technologie [245, 246].

Entstehung und Potenziale biogener CO₂-Quellen

CO₂ aus Biomasse entsteht entweder durch die Fermentation zu Biogas [247 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 [247 p. 260–262]:



Das Biogas besteht je nach eingesetzter Biomasse aus 40-75 Vol.-% Methan, 25-55 Vol.-% Kohlendioxid und bis zu 10 Vol.-% Wasserdampf [247 p. 228 - 230]. Ausgehend von Glukose ist die Produktzusammensetzung der alkoholischen Gärung 51,1 Gew.-% Ethanol zu 48,9 Gew.-% CO₂. Tabelle 2-7 zeigt das maximal verfügbare CO₂ aus Biomasse zur Verwendung im Power-to-Fuel-Konzept. Bei einem angenommenen durchschnittlichen CO₂-Gehalt im Biogas von 40 Vol.-% sind global theoretisch ca. 121 Mt an CO₂-Emissionen über die Produktion von Biogas und Bioethanol verfügbar. Der Vergleich dieser 121 Mt zu den allein von internationalen Flugverkehr 2019 emittierten CO₂-Emissionen von 627 Mt [216] zeigt das begrenzte Potenzial dieser CO₂-Quelle. Gleichzeitig eignet sich Biomasse sehr gut aufgrund der einfachen Abtrennung für einen Markteintritt in die PtF-Technologie und stellt daher eine wichtige Quelle dar.

Nach Tabelle 2-7 ist die CO₂-Verfügbarkeit aus Bioethanol global in etwa doppelt so hoch, wie die aus Biogas. Bei der alkoholischen Gärung ist der Kohlendioxid direkt in hoher Reinheit vom Produkt Ethanol abtrennbar [248, 249]. Kommerziell wird die Abtrennung von CO₂ aus Bioethanolanlagen beispielsweise seit 2009 in den USA mit Anlagenkapazitäten von bis 1,1 Mt betrieben [250]. 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 [250]. In Deutschland spielt Bioethanol keine signifikante Rolle. Dagegen befindet sich in Deutschland knapp ein Viertel der weltweiten Biogasproduktion mit einem gesamten CO₂-Potenzial von 11,9 Mt, (Biomethan und Biogas in Tabelle 2-7). 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 [251]. Die Nutzung dieser Anlagen als

regenerative Kohlenstoffquelle zur Produktion synthetischer Kraftstoffe könnte diesen Rückgang einschränken.

Tabelle 2-7: Verfügbare CO₂-Emissionen aus biogenen Quellen zur Nutzung im PtF-Prozess. Bezugsjahr in Klammern

Verfügbares CO ₂ aus...	Deutschland	Weltweit	Literatur
Biomethan / Mt	1,5 (2015)	-	[252]
Biogas / Mt	10,4 (2015)	46,5 (2018)	[252] [253]
Bioethanol / Mt	0,7 (2020)	74,8 (2018)	[254] [253]
Σ	12,6	121,3	

Das in Europa und insbesondere in Deutschland signifikante biogene CO₂-Potenzial aus Biogas verteilt sich auf etwa 17.000 Biogasstandorte [246]. Um dieses Potenzial auszuschöpfen, muss das CO₂ vom Biogas getrennt werden. In Deutschland wird dies derzeit in 216 Biogasaufbereitungsanlagen von insgesamt 10.000 Biogasanlagen durchgeführt [255], welche im Durchschnitt größer sind als die Biogasanlagen ohne Aufbereitung [245]. Das gewonnene Methan wird in das Erdgasnetz eingespeist, während das abgetrennte CO₂ in die Atmosphäre freigesetzt wird und wäre somit stattdessen für die synthetische Kraftstoffproduktion verfügbar, siehe Zeile „Biomethan“ in Tabelle 2-7. Die Trennung erfolgt mit den in etablierten Technologien der Amin- oder Druckwasserwäsche, Membranprozessen oder Druckwechseladsorption [256]. Dabei eignet sich die Druckwasserwäsche nicht für die Anwendung im PtF-Konzept, da das Lösungsmittel Wasser mit Luft regeneriert wird um das CO₂ zu lösen und somit ein Abgas mit einem CO₂-Gehalt von nur 14-22 Vol.-% entsteht [257]. Die gegenüber der Abtrennung aus Industriequellen neue Technologie der Druckwechseladsorption wird im Anhang in Abbildung A-4 vorgestellt.

Das grundsätzliche Prozessfließbild einer solchen CO₂-Abtrennung aus Biogasanlagen zeigt Abbildung 2-17 (Teil i). Nach dem Verlassen des Fermenters wird das Biogas (a) in zwei Ströme, (b) und (c), aufgeteilt. Strom (b) wird zu einem Blockheizkraftwerk (BHKW) geleitet, um die notwendige Wärme für den Fermenter zu liefern und Strom für das lokale Netz zu erzeugen. Strom (c) wird in Methan (d) und Kohlendioxid (e) aufgespalten, die dann für Power-to-Fuel-Anwendungen zur Verfügung stehen würden. Laut der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe in Deutschland (FNR) [258] beträgt das Verhältnis zwischen dem Wärmebedarf des Fermenters \dot{Q}_f und der Gesamtenergie des produzierten Biogases (\dot{H}_a) in etwa $c_f = 0,3$. Typische mechanische Wirkungsgrade für ein Biogas-BHKW werden von MAN mit 40 % [259, 260] angegeben und Spitzendrücke mit Methan betriebener Motoren liegen bei bis zu 160 bar [261]. Wenn mithilfe dieser Zahlen eine Energiebilanz um das BHKW in Abbildung 2-17 (Teil ii) gezogen wird, zeigt sich, dass der zur Separation gehende Biogasstrom (c) signifikant auf nur 50% des ursprünglichen Biogasstroms (a) aus dem Fermenter reduziert wird. Dieser Zusammenhang ist für unterschiedliche Wärmebedarfsverhältnisse c_f in der unteren Grafik in Abbildung 2-17 (ii) dargestellt. Auf der

linken Achse ist das Enthalpieverhältnis von Strom (b) zu (a) angegeben. Mit steigendem c_f von 0,1 auf 0,5 steigt die Menge des Biogases, die im BHKW verbrannt werden muss, von 17 auf 83 % des gesamten produzierten Biogases. Auf der rechten Achse ist die sich ergebende Menge an Kohlenstoff für mögliche PtF-Anwendungen in orange dargestellt. Dabei wird nicht nur das CO₂, sondern auch der Kohlenstoff im Methan berücksichtigt, welcher nach der Verbrennung ebenfalls als CO₂ vorliegt. Je nach Wärmebedarf des Fermenters wären nur 7-33 % der produzierten biogenen Kohlenstoffatome für eine Power-to-Fuel-Nutzung zugänglich. Dies ist erneut in Abbildung 2-17 (Teil iii) visualisiert. Von der Gesamtmenge des Kohlenstoffs im Biogas (100 %) sind bei dem typischen Wärmebedarfsverhältnis von $c_f = 0,3$ nur 20% ($e=0,2$) für eine mögliche PtF-Nutzung verfügbar.

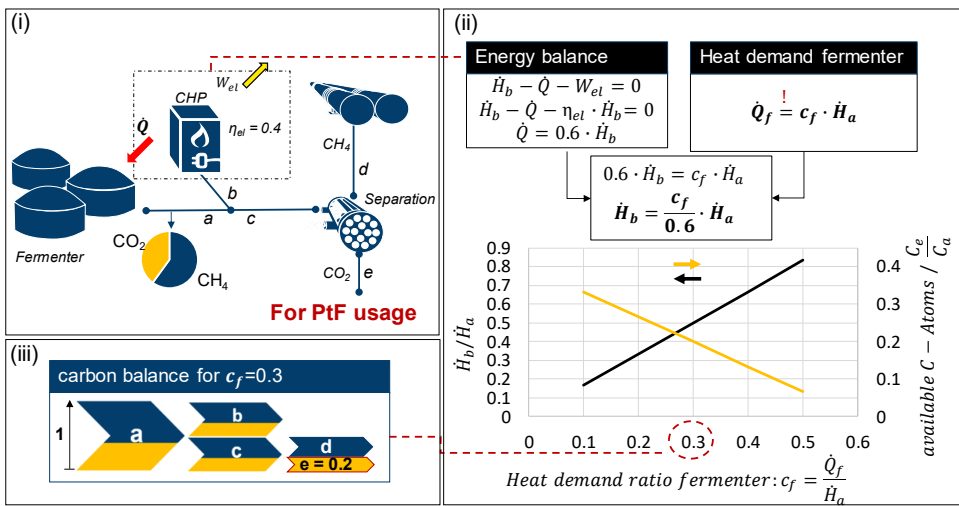


Abbildung 2-17: Status quo der Nutzung von CO₂ aus Biogasanlagen zur PtF-Anwendung [262]: (i) Prozessflussbild einer Biogasaufbereitungsanlage, (ii): Energiebilanz des Blockheizkraftwerkes (engl. *Combined Heat and Power*, CHP) mit resultierender Abhängigkeit des Verhältnisses der Enthalpieströme b zu a und der verfügbaren Kohlenstoffatome zur PtF-Nutzung von Wärmebedarfsverhältnis c_f ; (iii) graphische Kohlenstoffbilanz für $c_f = 0,3$

Die geringe Anzahl von Biogasaufbereitungsanlagen hat im Gegensatz zur Gesamtmenge der Biogasstandorte wirtschaftliche Gründe. Sahota et al. [263] ermitteln eine Mindestkapazität von Biogasaufbereitungsanlagen von 200 Nm³/h an Biogas, unterhalb derer Aufbereitungsanlagen nicht wirtschaftlich betrieben werden können. Der Grund hierfür sind die von Beil und Beyrich [264] und Bauer et al. [265] berichteten, signifikanten Skaleneffekte der Investitionskosten bei Biogasaufbereitungsanlagen zwischen den Biogaskapazitäten von 250-500 Nm³/h. Die durchschnittliche elektrische Leistung einer Biogasanlage in Deutschland beträgt etwa 500 kW [245]. Zur Erzeugung dieser Leistung wird ein Biogasvolumenstrom von 208 Nm³/h benötigt, wenn von einem mechanischen Wirkungsgrad von 40 % für das BHKW [259] und einem Energiegehalt eines typischen Biogases von 6 kWh/Nm³ [258] ausgegangen

wird. Eine durchschnittliche Biogasanlage ist daher zu klein für eine wirtschaftlich rentable Biogasaufbereitung. Dies führt dazu, dass das CO₂ aus den meisten Biogasanlagen für Power-to-Fuel-Anwendungen nicht direkt zugänglich ist und das Biogas daher in einem BHKW verbrannt wird, um Strom und Wärme zu erzeugen.

Zusammenfassend kann für die Kohlenstoffquelle Biomasse für PtF-Anwendungen festgehalten werden, dass global Bioethanol eine zwar begrenzte, dafür einfach zu erschließende Quelle darstellt. In Deutschland stellt dagegen die Biogasproduktion die größte biogene Kohlenstoffquelle dar, wobei die weite Verteilung und damit geringe CO₂-Mengen je Quelle eine Herausforderung für eine wirtschaftliche Separation darstellt.

2.5.3 CO₂-Abtrennung aus der Luft

Nach Hepburn et al. [15] befanden sich im Jahr 2017 in etwa 3.105 Gt an Kohlenstoff in Form von CO₂ in der Atmosphäre, basierend auf der damaligen CO₂-Konzentration von 405 ppm. Somit kann gegenüber den anderen beiden diskutierten Kohlenstoffquellen von einem unbegrenzten Potenzial für PtF-Anwendungen ausgegangen werden. Die Herausforderungen an dieser potenziellen CO₂-Quelle sind primär die geringe Konzentration, sowie zusätzlich die vorhandene Luftfeuchtigkeit und der Betrieb bei Umgebungsdruck [266]. Technologien, welche sich auf eine solche Abtrennung spezialisiert haben, werden unter dem Begriff *Direct Air Capture* (DAC) zusammengefasst [267]. Zum Vergleich des CO₂-Abscheidungsaufwandes der unterschiedlichen Technologien bietet sich als Bezugspunkt die thermodynamisch minimale Arbeit W_{min} zur Abtrennung eines aus zwei Komponenten bestehenden Gasmisches an. Dieser Trennaufwand entspricht der freien Reaktionsenthalpie Δg [268]:

$$W_{min} = \Delta g = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p^0}{p_i}\right) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{X_i}\right) \quad \text{Gl. 2-8}$$

Abbildung 2-18 zeigt die in Gl. 2-8 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/tCO₂. Demgegenüber beläuft sich die Trennarbeit für einen Volumengehalt von 0,1 (typische Rauchgaskonzentration) auf etwa 127 MJ/tCO₂. 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 [269, 270], welcher im Folgenden als DAC-Wirkungsgrad η_{DAC} bezeichnet wird:

$$\eta_{DAC} = \frac{\Delta g_{min}(X_{CO_2})}{\Delta g_{th} + \Delta g_{el}} \quad \text{Gl. 2-9}$$

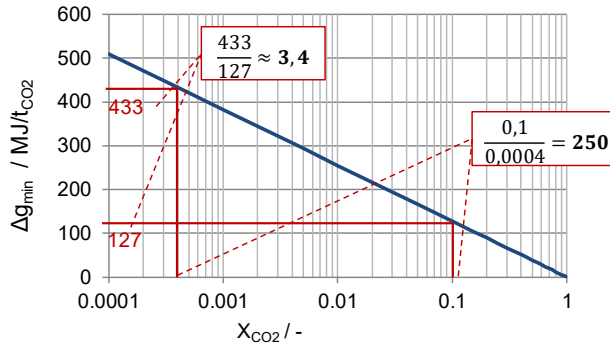


Abbildung 2-18: Minimale Trennarbeit Δg_{min} in Abhängigkeit des Volumengehaltes an CO_2 X_{CO_2} für $T = 293$ K (eigene Darstellung)

Alle Verfahren zur Abtrennung von CO_2 aus der Atmosphäre vereint ein grundsätzlich gleiches Vorgehen, welches aus drei Schritten besteht [257, 266], wie in Abbildung 2-19 gezeigt. Jeder dieser Schritte ist nach Ping et al. [271] mit einer besonderen technologischen Herausforderung verbunden. Zunächst muss das in der Luft vorhandene CO_2 mit dem Sorbens in Kontakt gebracht werden. Diese Kontaktierung ruft einen massiven Luftbedarf hervor. Im Ab-, bzw.- Adsorptionsschritt stellt die selektive Bindung des CO_2 die technologische Herausforderung dar. Zuletzt muss das gebundene CO_2 mit möglichst geringem energetischen Aufwand im Regenerationsschritt gelöst werden. Im Folgenden wird auf die drei Schritte, inklusive den jeweiligen technologischen Herausforderungen eingegangen.

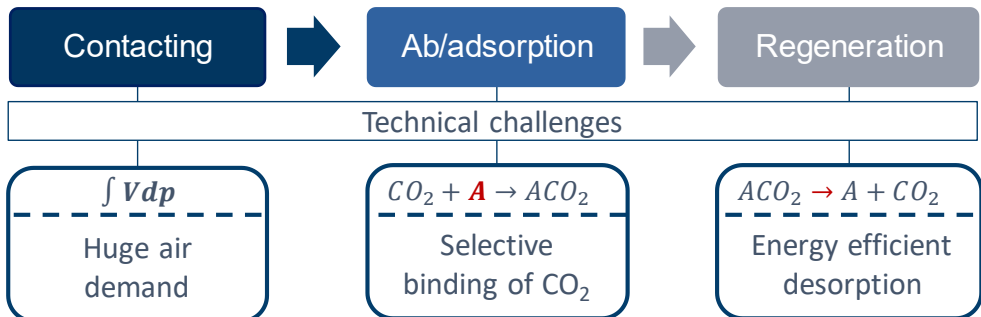


Abbildung 2-19: Die drei Schritte und technologischen Herausforderungen der DAC-Technologie nach Ping et al. [271]

Kontaktierung

Der erste Schritt der Abtrennung ist die Kontaktierung des Sorbens mit der Umgebungsluft. Aufgrund der in der Umgebungsluft extrem niedrigen Konzentration muss hierfür ein massiver Luftstrom transportiert werden. Soll eine Tonne CO_2 aus der Atmosphäre abgetrennt werden, müssen mindestens 1.625 t Luft bei einer CO_2 -Konzentration von $c_{CO_2}=405$ ppm bewegt werden, was einem Volumen von ca. $1,3 \times 10^6$ m³ Luft entspricht. Dieser Volumenstrom muss eine vom Sorbens abhängige Druckdifferenz überwinden. Die Firma

Global Thermostat (GT) hat hierfür einen Wabenkatalysator mit einer geringen Druckdifferenz von 150 Pa entwickelt [271]. Weiterhin gibt GT einen Luftbedarf von 3.000 t pro Tonne CO₂ an, was einer Abtrennrate von $\Delta w_{CO_2} = 55\%$ beträgt. Wird zusätzlich der Wirkungsgrad von Industrieventilatoren von etwa $\eta_{Vent} = 50\%$ [272] berücksichtigt, ergibt sich allein für die Transport der Luft ein Energiebedarf von 736 MJ/tCO₂, siehe Gl. 2-10. Eine Visualisierung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung A-5 im Anhang dargestellt.

$$W_{el,Vent} = \frac{V_{Luft} \cdot \Delta p_{Vent}}{\Delta w_{CO_2} \cdot \eta_{Vent}} = \frac{1,3 \cdot 10^6 \frac{m^3_{Luft}}{t_{CO_2}} \cdot 150 Pa}{0,55 \cdot 0,5} \approx 736 \frac{MJ}{t_{CO_2}} = 204 \frac{kWh}{t_{CO_2}} \quad \text{Gl. 2-10}$$

Die Kontaktierung ist nach Bui et al. [227] ebenfalls hauptverantwortlich für den Flächenverbrauch von DAC-Anlagen. Dieses ist ein bereits in unterschiedlichen Studien betrachtetes Kriterium [257, 273, 274]. Tabelle 2-8 zeigt die publizierten Werte, welche von 0,05 km²/Mt*a nach Angaben von Global Thermostat (GT) über 1,54 km²/Mt*a nach Roestenberg et al. [275] der Firma Antecy 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 [276] eine Fläche von etwa 74.000 km² notwendig. Zum Vergleich: Das flächenmäßig größte deutsche Bundesland Bayern weist eine Fläche von ca. 70.500 km² auf [277]. 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. Zu beachten ist, dass der Flächenverbrauch zur Herstellung der benötigten elektrischen Energie noch nicht berücksichtigt ist.

Tabelle 2-8: Spezifischer Flächenverbrauch der DAC-Technologien

	Climeworks ¹	Climeworks ²	GT ¹	Antecy ¹
Spez. Flächenbedarf [km ² /Mt*a]	0,1 [257]	2 [257]	0,005 [257]	1,54 [275]

¹ ohne Wärmebereitstellung; ² mit Wärmebereitstellung

Ab/ Adsorption

Die Bindung des Kohlendioxids an das jeweilige Sorbens kann mithilfe von Absorption in wässrigen Lösungen oder durch Adsorptionsprozesse an Feststoffen stattfinden [278]. Die Ab- oder Adsorptionsmittel können anorganische Chemisorptionsmittel, Zeolithe oder auf Trägermaterial aufgebrachte organische Sorbentien, z.B. Aminverbindungen sein [266]. Die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Sorbentien sind in Goeppert et al. [266] und Choi et al. [279] detailliert gegenüber gestellt.

Bei Absorptionsprozessen geht Kohlendioxid eine chemische Verbindung mit wässrigen Lösungen von Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid zu deren jeweiligen Carbonaten ein

[273]. Die dadurch entstehende starke Bindung des CO₂ stellt nach Yang et al. [280] eine Herausforderung der Absorptionstechnologie dar. Die notwendige Regeneration mithilfe hoher Temperaturen wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Bei Adsorptionsverfahren geht CO₂ eine Oberflächenbindung mit dem jeweiligen Sorbens ein [281]. Dabei zeichnet sich ein geeignetes Sorbens durch eine hohe CO₂-Aufnahmekapazität und Selektivität, eine gute Stabilität gegenüber Verschleiß, Stößen, Oxidation und hohen Temperaturen, geringem Energieaufwand während der Regeneration und schneller Ad- und Desorptionskinetik aus [280]. Nach Sanz-Perez et al. [278] sind dabei jeweils Sorbentien, welche mit CO₂ eine chemische Bindung (Chemisorption) eingehen aufgrund höherer Selektivität und Aufnahmekapazität besser geeignet, als rein auf physikalischer Bindung (Physisorption) basierende Materialien, wie Zeolithe oder Aktivkohle. Breit angewendet zur Chemisorption werden (Poly)Amine, welche CO₂ in Form von Carbamaten binden [282]; siehe Gl. 2-11:



Durch die Aufbringung von zu Chemisorption geeigneten Stoffen auf zu Physisorption geeignete Trägermaterialien wie Zeolithe und Harze [279], sowie erneuerbare Rohstoffe wie Nanozellulose [282, 283] können nach Yang et al. [280] beide Effekte kombiniert und somit höhere CO₂-Aufnahmekapazitäten erreicht werden. So zeigen Li et al. [284] dass bei einem bereits breit angewendeten amin-funktionalisierten Adsorptionsmaterial, welches aus N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan (APMDS) auf nanofibrillierter Zellulose besteht, Chemi- und Physisorption in etwa gleichem Maße zur CO₂-Aufnahmekapazität beitragen. Dies ist im Verlauf der Adsorptionsisothermen in Abbildung 2-20 festgehalten. Bei einem Umgebungsdruck von 100 kPa und einer Temperatur von 25 °C beträgt die Kapazität bei vollständiger Sättigung des Adsorbens 1,91 mol_{CO₂}/kg_{Adsorbens} [284].

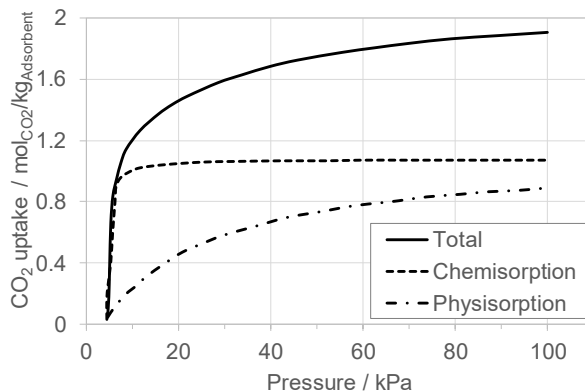


Abbildung 2-20: Adsorptionsisotherme (*Total*) bei 25 °C des amin-funktionalisierten Adsorptionsmaterials APMDS nach Li et al. [284]. Diese ergibt sich aus der Summe der Chemi- und Physisorption

Yang et al. [280] geben eine Übersicht der aktuell untersuchten Adsorptionsmaterialien zur Abtrennung aus der Luft an. Die zusammengestellten Daten sind in Abbildung 2-21 dargestellt. Aufgetragen sind die Aufnahmekapazitäten nach mehreren Adsorptions- und Desorptionszyklen (*working capacity*) einer Bandbreite wissenschaftlicher Studien [283, 285-291]. Die Aufnahmekapazität variiert dabei von 0,33 [289] bis 2,86 [288] molCO₂/kg_{Adsorbens}.

Weitere Einflussparameter auf die Aufnahmekapazität ist die vorherrschende Luftfeuchtigkeit. Insbesondere bei Luftfeuchtigkeit unter 20 % zeigt Wurzbacher [292] einen deutlichen Rückgang der Aufnahmekapazität von amin-funktionalisierten Adsorbentien von bis zu 50 %. Diese Beobachtung wird von Untersuchungen von Sujan et al. [285] und Elfving et al. [293] bestätigt. Grund hierfür ist, dass im Vorhandensein von Wasser nicht nur Carbamate nach Gl. 2-11, sondern auch Bikarbonate gebildet werden können, wodurch pro Aminogruppe mehr CO₂ gebunden werden kann [278]. Gleichzeitig erhöht sich mit der Luftfeuchtigkeit in deutlich höherem Ausmaß die Ko-Adsorption von Wasser und somit der Regenerationsaufwand [280]. Dies zeigt auch Wurzbacher [292], der für ein amin-funktionalisiertes Sorbens (APDES-NFC-FD) bei 20 °C einen Anstieg der Wasseraufnahme um 406 % von 0,94 auf 4,76 molH₂O/kg_{Adsorbens} bei einer Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 20 % auf 80 % angibt. Im gleichen Intervall steigt die CO₂-Aufnahmekapazität dagegen nur um 66 % von 0,39 auf 0,65 molCO₂/kg_{Adsorbens}.

Die Ab- bzw. Adsorption läuft bei Umgebungsbedingungen exotherm ab, wobei die freiwerdende Wärme nicht genutzt wird. Daher ruft dieser Schritt keinen direkten Energieaufwand hervor [281]. Indirekt wird jedoch durch die jeweilige Aufnahmefähigkeit der Regenerationsaufwand beeinflusst, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

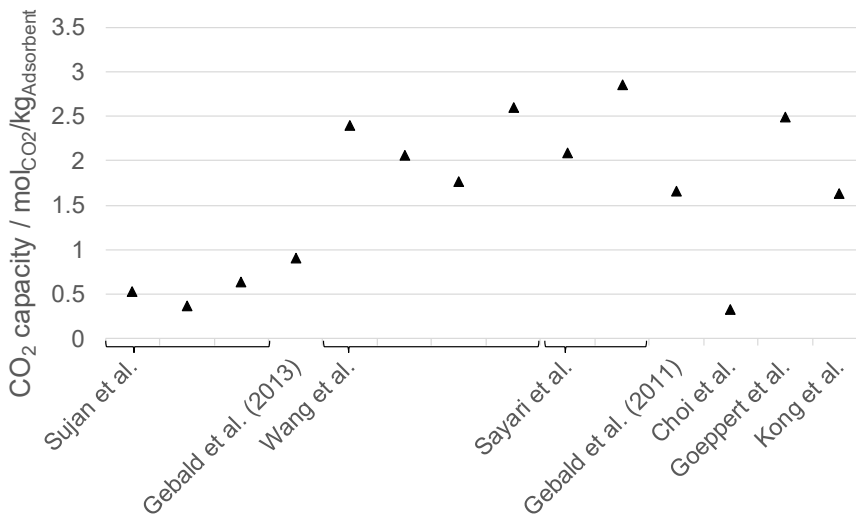


Abbildung 2-21: Auflistung der analysierten CO₂-Aufnahmekapazitäten (*CO₂-capacity*) in der wissenschaftlichen Literatur nach mehreren Adsorptions-/Desorptionszyklen [280]. Die Daten entstammen den Quellen [283, 285-291].

Regeneration

Als letzter Schritt benötigt die Regeneration des Sorbens thermische und/oder elektrische Energie und ist abhängig vom gewählten Ab- oder Adsorptionsprozess [294]. Daher wird im Folgenden getrennt auf die beiden DAC-Varianten eingegangen.

Das im Absorptionsmittel chemisch gebundene CO_2 muss innerhalb der Absorptionsverfahren durch mindestens eine endotherme Rückreaktion erneut freigesetzt werden. Als Anwendungsbeispiel zeigt Abbildung 2-22 die Prozessskizze nach Keith et al. [229]. Im *Air Contactor* wird das in der Umgebungsluft enthaltene CO_2 mit gelöstem Kaliumhydroxid zu Wasser und Kaliumkarbonat umgesetzt. Im *Pellet Reactor* reagieren Kaliumkarbonat und Kalziumhydroxid zu Kaliumhydroxid und Kalziumkarbonat (feste Pellets). Kaliumhydroxid wird wieder zum *Air Contactor* zurückgeführt. Der Regenerationsschritt erfolgt im Anschluss unter Wärmezufuhr bei ca. $900\text{ }^\circ\text{C}$ im *Calciner*. Hier entsteht aus Kalziumkarbonat Kalziumoxid und CO_2 . Der letzte Schritt besteht aus der Reaktion von Wasser mit Kalziumoxid zu Kalziumhydroxid 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. $900\text{ }^\circ\text{C}$, sowie der hohe Wasserbedarf des Systems. Aufgrund des wässrigen Lösungsmittels und des hohen Durchsatzes mit Umgebungsluft belüftet sich der Wasserverlust durch Verdunstung auf $4,7\text{--}9\text{ t}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{t}_{\text{CO}_2}$ bei Umgebungstemperaturen von $20\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$ und $64\text{--}35\%$ relativer Luftfeuchte [229]. Daher ist dieses Abtrennverfahren an Standorten mit geringer Verfügbarkeit von Wasser, wie z.B. Wüstenstandorte, nicht geeignet. Erste kommerzielle Anlagen, welche nach diesem Konzept mit Kaliumhydroxid betrieben werden, bietet die Firma Carbon Engineering an [295]. Die Firma selbst betreibt zur Demonstration und Entwicklung des Verfahrens eine Pilotanlage in Kanada mit einer Kapazität von 365 t/a [229].

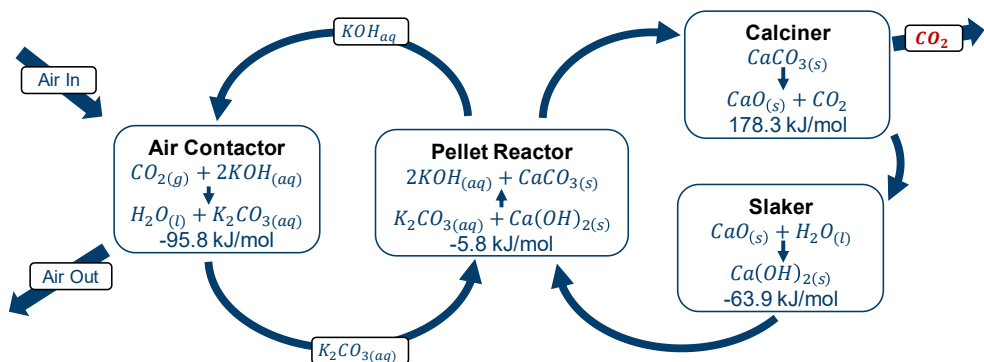


Abbildung 2-22: Absorptionsprozess zur Abtrennung von CO_2 aus der Umgebungsluft nach Keith et al. [229].

Die Regeneration in Adsorptionsprozessen erfolgt mithilfe einer Kombination aus Temperatur- und/oder Druckwechseladsorption [280]. Als Anwendungsbeispiel zeigt Abbildung 2-23 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 [296, 297]. Diese Firma betreibt seit 2017 eine DAC-Anlage mit 900 t/a in der Schweiz und eröffnete 2021 eine zweite kommerzielle Anlage in Island mit einer Kapazität von 4.000 t/a [298]. Das System (Abbildung 2-23, links) besteht aus einem beheizbaren Gehäuse, indem der Sorbens eingebracht ist. Weiterhin sind eine Wasserdampfbereitstellung, sowie ein Kondensator implementiert. Zur Regeneration kann das Gehäuse evakuiert werden. Nach Sättigung des Sorbens mit CO₂ erfolgt der Desorptionsprozess in sieben Schritten, siehe Abbildung 2-23 rechts. Dieser bestimmt maßgeblich den Energiebedarf. Nach der Evakuierung des Gehäuses auf ca. 200 mbar wird das System auf ca. 60 °C aufgewärmt (*Pre-heat*). 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 (*Pre-Purge*). 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 etwa 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 (*Steam purge and vacuum*). Um die Desorptionenthalpie auszugleichen muss dem Gehäuse Wärme zugeführt werden. Die Desorptionsrate liegt abschließend bei etwa 1 mmol CO₂ pro eingebrachten Gramm Sorbens [296]. Somit liegt die Aufnahmekapazität im Mittelfeld der in Abbildung 2-21 dargestellten Werte. Innerhalb der letzten beiden Schritte *Cooling* und *Re-pressurization* wird das System wieder auf Umgebungstemperatur und -druck gebracht.

Nach Abbildung 2-23 wird somit innerhalb der Desorptionsschritte insbesondere thermische Energie zur Aufheizung des Gehäuses und des Sorbens, sowie zur Aufbringung der Desorptionenthalpie von CO₂ und Wasser benötigt. Gleichzeitig folgt nach der Desorption eine Kühlphase, in welcher das Gehäuse auf Umgebungstemperatur gebracht wird. Ping et al. [271] zeigen hierfür ein Wärmeintegrationskonzept auf, welches im Adsorptionsprozess der Firma Global Thermostat Verwendung findet. Die Firma ist seit 2010 aktiv und betreibt seitdem eine 1.000 t/a Demonstrationsanlage. Eine 2018 angekündigte, kommerzielle Anlage mit 4.000 t/a wurde bisher allerdings nicht final umgesetzt [299]. Der Prozess nutzt genau wie in Abbildung 2-23 aufgezeigt ein mit einem amin-funktionalisierten Sorbens bestücktes Gehäuse, welches zur Desorption evakuiert und mit Wasserdampf beaufschlagt wird. Die abweichende Wärmeintegration ist schematisch in Abbildung 2-24 dargestellt. Der vollständig desorbierte Adsorber I wird gekühlt, indem Wasser bei einer Siedetemperatur T_s eingespritzt wird. Dieses Wasser verdampft und kühlt dabei den Adsorber. Daraufhin wird

der entstandene Dampf in den zu heizenden Adsorber II geführt, indem der Dampf kondensiert und dabei den Adsorber aufheizt. Dabei muss sowohl für die Verdampfung des Wassers im Adsorber I als auch für die Kondensation im Adsorber II eine minimale Temperaturdifferenz beachtet werden.

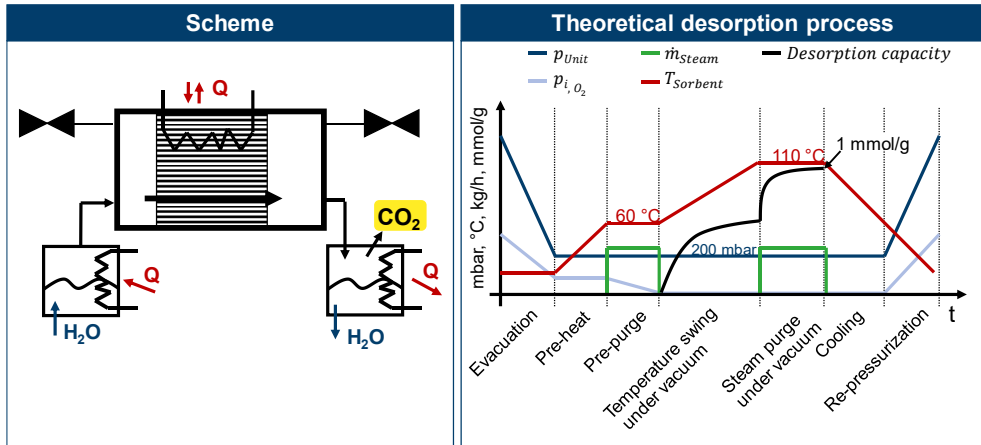


Abbildung 2-23: Schema und qualitativer Verlauf der wichtigsten Kenngrößen des Adsorptionsverfahrens (nach [296])

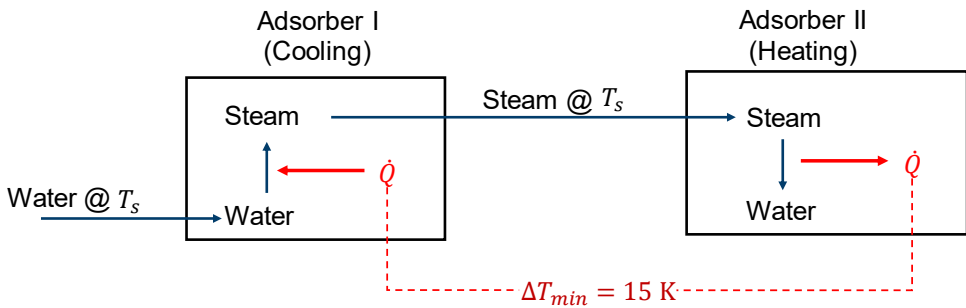


Abbildung 2-24: Wärmeintegration nach Ping et al. [271] durch Verdampfen von Wasser bei Desorptionsdruck im zu kühlenden Adsorber I und anschließende Kondensation dieses Dampfes im zu heizenden Adsorber II

2.5.4 Gegenüberstellung der Energiebedarfe der CO₂-Abtrennung

Die letzten drei Unterkapitel zeigten jeweils die Potenziale und die Abscheidungstechnologien der drei möglichen CO₂-Quellen für eine PtF-Anwendung. Aus Abbildung 2-25 wird nun ersichtlich, mit welchem energetischen Aufwand Δe_{CO_2} die Abscheidung von CO₂ je nach Quelle und Technologie verbunden ist. Hierzu wurde eine Literaturrecherche zu aktuellen Energieaufwänden Δe_{CO_2} der drei Quellen durchgeführt. Die genauen Zahlenwerte sind dabei zusammen mit der verwendeten Literatur [224, 229, 232, 238, 239, 243, 257, 270, 271, 275, 300] in Tabelle A-4 im Anhang aufgeführt. Aufgetragen sind die minimal und maximal recherchierten CO₂-Abscheideaufwände, welche sich jeweils in einen elektrischen ($\Delta e_{CO_2,el}$) und einen thermischen ($\Delta e_{CO_2,th}$) Energiebedarf aufteilen. Aus Abbildung 2-25 können unterschiedliche Rückschlüsse getroffen werden. Zunächst zeigt die Abtrennung von CO₂ aus Biogas den geringsten Energiebedarf auf, gefolgt von Industriequellen und der Abtrennung aus der Luft. Dies ist durch den höchsten CO₂-Gehalt innerhalb des Biogases zu begründen. Der Unterschied ist besonders beim Vergleich von Δe_{CO_2} zwischen Biogas und Industriequellen ersichtlich. Die gleichen Abscheidungstechnologien Aminwäsche mit Monoethanolamin (MEA) und Membranabtrennung zeigen jeweils für Biogas insbesondere niedrigere elektrische Energieaufwände auf. Dies ist durch den geringeren Kompressionsaufwand bei höherer CO₂-Konzentration begründet, vergleiche Anhang A. Die Druckwechseladsorption (*engl. Pressure Swing Adsorption: PSA*) weist mit einem Mittelwert von 0,7 GJ/tCO₂ den geringsten absoluten Energieaufwand auf. Unter den Abtrennungsmöglichkeiten aus der Umgebungsluft gehören die Technologien von Climeworks, Global Thermostat und Antecy zu den Adsorptionsverfahren und das Konzept von Carbon Engineering zu den Absorptionsverfahren. Diese weisen jeweils mit 4,6-8,5 GJ/tCO₂ einen deutlich höheren thermischen als elektrischen (0,7-1,8 GJ/tCO₂) Energieaufwand auf. Hierbei muss hervorgehoben werden, dass das Temperaturniveau im Fall der Absorptionsprozesse um ein Vielfaches höher liegt mit 900 °C gegenüber den Adsorptionsprozessen bei 80-130 °C, vergleiche Tabelle A-4. Die letzte DAC-Technologie in Abbildung 2-25 zeigt eine von Krekel et al. [270] berechnete Alternative, welche einen geringen Wärmebedarf von nur 2,2 GJ/tCO₂ bei 130 °C, dafür einen höheren elektrischen Energieaufwand von 3,7 GJ/tCO₂ aufweist. Letzterer ergibt sich aus der Nutzung eines Zyklons, welcher das Amin-basierte Sorbens, von einem Trägergas trennt.

Zusammenfassend zeigen die aufgeführten Daten in Abbildung 2-25, dass je nach Quelle und Technologie, der CO₂-Abscheidungsbedarf stark variiert. Somit wird auch der Einfluss der Abscheidung auf den Gesamtwirkungsgrad der Methanolsynthese nach Forschungsfrage 1 einer großen Bandbreite unterliegen. So entspricht mit der notwendigen Menge an CO₂ von 1,378 kgCO₂ pro Kilogramm Methanol, der Abtrennungsaufwand der Druckwechseladsorption mit Biogas [300] nur 5% des unteren Heizwertes von Methanol (19,9 MJ/kg), beim Verfahren nach Antecy [275] dagegen 75%. Im folgenden Kapitel wird auf die publizierten und prognostizierten Abtrennkosten der diskutierten CO₂-Quellen eingegangen.

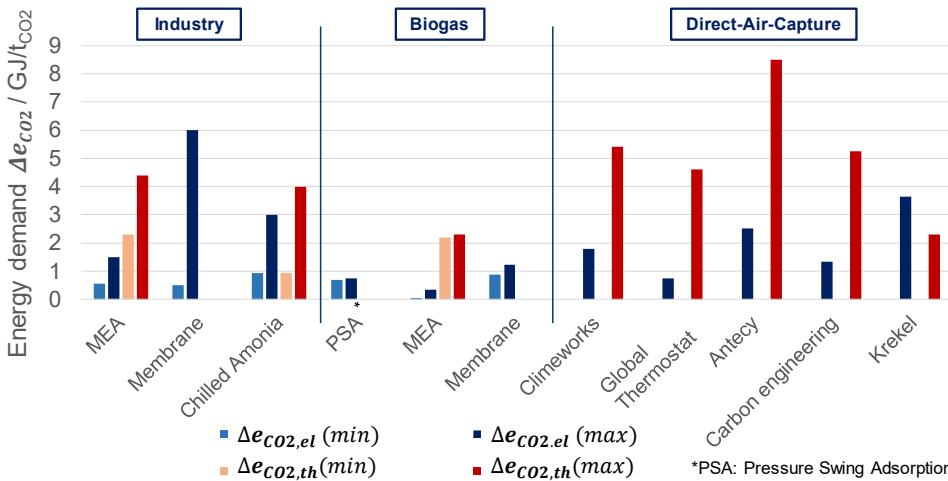


Abbildung 2-25: Literaturrecherche zum Abtrennungsaufwand von Technologien zur Separation von CO₂ aus den Industrie- und Biogasquellen, sowie der Umgebungsluft. Die Zahlenwerte sind in Tabelle A-4 im Anhang inklusive der Literaturverweise aufgeführt.

2.5.5 CO₂-Abscheidekosten

Neben den bereits in Kapitel 2.2 vorgestellten Kosten der Wasserstoffbereitstellung hat nach Kreidelmeyer et al. [301] ebenfalls das zweite Edukt Kohlendioxid einen signifikanten Einfluss auf die synthetische Kraftstoffproduktion. Die CO₂-Abtrennkosten der Industriequellen werden in Brynolf et al. [99] und der IEA [302] zwischen 50-150 €/t angegeben. Dabei spiegeln diese Kosten insbesondere die der etablierten Aminwäsche wider. Zur Bereitstellung des CO₂ aus Biogasanlagen geben Adler et al. [300] Kosten zwischen 0,66-2,33 ct/kWh_{H₂} Biogas an, wobei der Großteil der Anlagen bei CO₂-Abscheidungskosten zwischen 0,7-1,5 ct/kWh_{H₂} 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 €/tCO₂, wie Abbildung 2-26 zeigt.

Neben Biogas sind insbesondere global Bioethanolanlagen nach Tabelle 2-7 ebenfalls wichtige biogene CO₂-Quellen. Die Kosten für die Abtrennung von CO₂ aus der Ethanolproduktion sind gering, da die Gasphase im Fermenter nahezu vollständig aus Kohlendioxid besteht und daher keine Aufbereitung benötigt [249, 303]. Fuss et al. [304] geben in einer Zusammenstellung der in der wissenschaftlichen Literatur diskutierten Kosten für die CO₂-Abtrennung der Bioethanolherstellung Kosten von 20-175 US\$/tCO₂ 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 [303]. Die Firma cropEnergies gab auf Anfrage einen CO₂-

Preis aus der Ethanolherstellung von 75-120 €/t an, inklusive Reinigung, Verflüssigung und Transport.

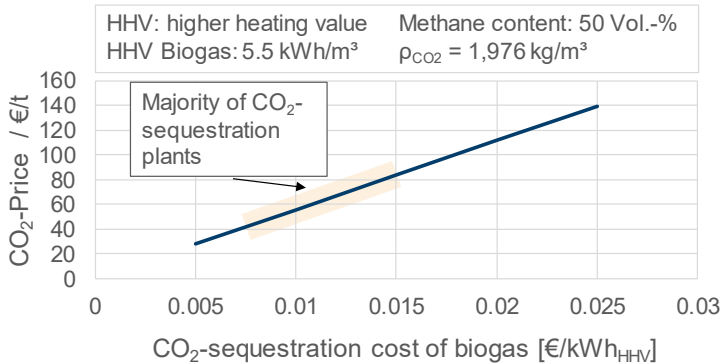


Abbildung 2-26: Berechnete CO₂-Preise in €/t (Ordinate) für den gesamten Bereich der in Adler et al. [300] angegebenen CO₂-Abscheidungskosten für Biogasanlagen, inklusive des angegebenen typischen Intervalls von 0,7-1,5 ct/kWh_{H₀}

Die Diskussion der entstehenden Kosten für die Abtrennung von CO₂ aus der Atmosphäre findet aktuell in der wissenschaftlichen Literatur und in Studien statt [257, 271, 273, 274, 278, 305]. Beispielsweise berechnen Fasihi et al. [274] auf Grundlage von Herstellerankündigungen und Prognosen für den Verlauf der Stromgestehungskosten von Wind und PV die resultierenden DAC-Produktionskosten. Mit einem elektrischen Energiebedarf von 0,9 GJ/t und einem Wärmebedarf von 6,3 GJ/t (vergleiche Abbildung 2-25) ergeben sich 222 €/tCO₂. Dabei belaufen sich die Kapitalkosten der Niedertemperatur-DAC auf 730 €/tCO₂*a. Entfallen die Kosten des Wärmebedarfs durch die Integration von Überschusswärme eines weiteren Prozesses, fallen die DAC-Kosten auf 133 €/tCO₂. Weiterhin werden Prognosen für die Jahre 2030-2050 erarbeitet, wobei die Preispanne von 60-141 €/tCO₂ für 2030 unter „Beispiel aus der wissenschaftlichen Literatur“ in Tabelle 2-8 angegeben ist. Die Tabelle beinhaltet weiterhin die in von den im Bereich der DAC-Technologie aktiven Firmen angekündigten Zielwerte, wobei auf einer Konferenz im Jahr 2020 ein allgemeiner Zielpreis von 100 €/tCO₂ diskutiert wurde [306]. Anhand der aufgeführten Spannweite der diskutierten Daten innerhalb der wissenschaftlichen Literatur ist die aktuell noch hohe Unsicherheit bezüglich der zukünftigen Abtrennungskosten für DAC abzulesen.

Tabelle 2-9: Übersicht der DAC-Produktionskosten, Angaben in €/tCO₂ mit angenommenem Wechselkurs von \$=€

Ankündigungen und Prognosen der DAC-Firmen				
	Climeworks	Global Thermostat	Carbon Engineering	
Heute	500-600 [307]	150 [308]	-	
Prognose / Zielwert	100 [306]	50 [309]	94-232 [229]	
Beispiele aus der wissenschaftlichen Literatur				
	Fasihi et al. [274]	Broehm et al. [273]	Krekel et al. [270]	Lackner und Azarabadi [310]
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

2.5.6 Zwischenfazit der CO₂-Bereitstellung

Nach der Vorstellung der Potenziale, Abtrenntechnologien und den damit verbundenen Kosten der drei CO₂-Quellen fasst Tabelle 2-10 die Haupteigenschaften der vorangegangenen Unterkapitel zusammen. Bezüglich der Verfügbarkeit von CO₂ schneiden insbesondere die Industrie und DAC sehr gut ab, da die prozessbedingten Industrieemissionen in Deutschland mit 44 Mt eine signifikante Quelle darstellen und die Abtrennung aus der Luft als unbegrenzt angesehen werden kann. Biomasse als Quelle weist insgesamt ebenfalls ein gutes Potenzial auf, welches allerdings dezentral und weit verteilt ist. Die Energieverbräuche der vorgestellten Abscheidetechnologien korrelieren mit der CO₂-Konzentration der jeweiligen Quelle. So weist eine Druckwechseladsorption (PSA) eines Biogases im besten Fall nur 0,7 GJ/t auf, wohingegen die Abtrennung von CO₂ aus der Luft bis zu 11 GJ/t hervorrufen kann. Die technologische Reife der Quellen ist mindestens auf dem Level 6 und damit bereits fortgeschritten. Industriell wird allerdings aktuell nur die Aminwäsche innerhalb der Industriequellen und alle drei Abscheidetechnologien der Biogasabtrennung eingesetzt. Hinsichtlich der Kosten sind für die ersten Anwendungen von PtF-Prozessen Biomasse und Industrieprozesse mit CO₂-Kosten von unter 150 €/t vorteilhaft. Wie Tabelle 2-10 aufzeigt, wird dieses Preisniveau für DAC-Technologie ebenfalls bis 2030 prognostiziert. Mit Berücksichtigung der jeweiligen Potenziale, ist mit einem Merit-Order-Effekt der CO₂-Nutzung zu rechnen. Dabei werden die im Potenzial begrenzteren, aber preisgünstigeren Biomassequellen zunächst genutzt, bevor Industrie und CO₂-Abtrennung aus der Luft folgen. Als letzten Punkt führt Tabelle 2-10 den nicht näher erläuterten, aber essentiellen Punkt der Nachhaltigkeit der CO₂-Quellen auf. Dabei ist hervorzuheben, dass zur Abtrennung grundsätzlich nur Strom und Wärme aus erneuerbaren Energien einzusetzen ist. Bei Industriequellen ist zusätzlich auf den prozessbedingten Charakter der CO₂-Emissionen zu achten sowie bei Biomassequelle auf Vermeidung von Ausgangsmaterialien, welche in

Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion stehen oder eine hohe Umweltwirkung aufgrund von Landnutzungsänderung vorweisen.

Tabelle 2-10: Zusammenfassung der Hauptkenntnisse der CO₂-Bereitstellung für die Kraftstoffsynthese

	Industrie	Biomasse	CO ₂ aus der Luft
Verfügbarkeit	Sehr gut [über 44 Mt in D], standortabhängig, zentral	Gut [bis zu 12 Mt in D], standortabhängig, dezentral	Unbegrenzt
Abscheide- technologien	Ab/Adsorption, Membran, Chilled Amonia, Oxyfuel	PSA, Aminwäsche, Membranverfahren	Ab- und Adsorptionsverfahren
Energieverbrauch kombiniert / G _{Jth&el} /tCO ₂	Moderat: 2,8 (min MEA) - 7 (max. Chilled Amonia)	Niedrig: 0,7 (min. PSA) - 2,6 (max. MEA)	Hoch: 5,3 (Global Thermostat) - 11 (Antecy)
TRL	7-9	9	6-9
Kosten	Niedrig (50-150 €/t) ⁴	Niedrig (<< 140 €/t)	Heute: Hoch (133-792 €/t) Perspektive 2030: Niedrig: (60-141 €/t)
Nachhaltigkeit	Abhängig vom Prozess und eingesetzter Energie	Gut, falls 2. Generation Biomasse eingesetzt wird	Gut, beim Einsatz erneuerbarer Energien

2.6 Ökonomische Bewertung von Kraftstoffgestehungskosten

Im letzten Literaturkapitel wird im Folgenden ein Überblick der aktuellen Möglichkeiten zur Bestimmung der Kosten synthetischer Kraftstoffe gegeben. Die Anwendung dieser Grundlagen auf die in dieser Arbeit entwickelte Methodik zur Berechnung der Produktgestehungskosten wird in Kapitel 3 vorgestellt. Eine wichtige Kenngröße beim Vergleich unterschiedlicher synthetischer Kraftstoffpfade sind die Kraftstoffgestehungskosten (engl. *Net Production Costs*). Diese hängen von den Kapital- und Betriebskosten (engl. *Capital/ Operational Expenditures: CAPEX/OPEX*) der chemischen Anlage ab [311], siehe Abbildung 2-27. CAPEX und OPEX teilen sich in weitere Unterkategorien auf, wobei Abbildung 2-27 aufdeckt, dass diese wiederum von den in Rot angegebenen Einflussfaktoren abhängen. Dabei bestimmt die Anlageneffizienz (*Plant Efficiency*) sowohl maßgeblich die Größe der Komponenten und damit die Investitionskosten (*Fixed Capital Investment*) als auch den Rohstoff und Materialbedarf (*raw materials & utilities*). Letztere hängen ebenfalls von dem jeweiligen Rohstoff und Betriebsmittelkosten ab. Weitere

direkte, fixe und generelle Betriebskosten können nach Turton et al. [311] in Abhängigkeit der Kapitalkosten, der Rohstoff- und Betriebsmittelkosten, sowie den Lohnkosten (*operating labor*) bestimmt werden. Für die weitere Aufteilung in der Betriebskosten-Unterkategorien wird auf Turton et al. [311], das Kapitel 3.3.3 und die Arbeiten von Otto [75] und Schemme [50] verwiesen.

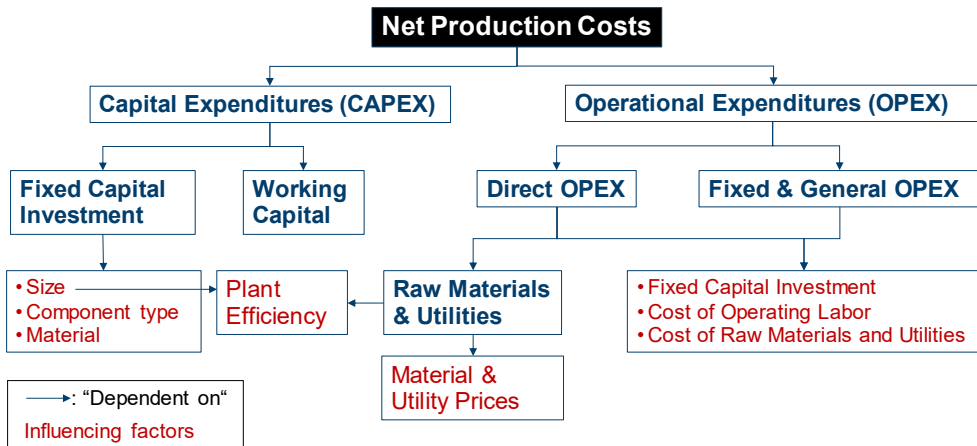


Abbildung 2-27: Qualitative Darstellung der Abhängigkeit der Produktgestehungskosten (*Net Production Costs*) von Kapital- und Betriebskosten auf Basis von Turton et al. [311] und Towler und Sinnott [312] in Anlehnung an Schemme [50]. Die Einflussfaktoren (eng. *Influencing factors*) auf die Hauptkostenkomponenten nach Turton et al. [311] sind in Rot aufgetragen

Die Investitionskosten können nach Towler und Sinnott [312] sowohl mithilfe von Skaleneffekte bereits bekannter Prozesse oder über eine Bauteilkostenmethode bestimmt werden. Die erste Variante eignet dabei für eine grobe Abschätzung der Investitionskosten, ist mit einer Genauigkeit nach der Einordnung der „Association for the Advancement of Cost Estimating International“ (AACE) von +100 % bis -50 % jedoch mit einer großen Unsicherheit verbunden [313]. Eine genauere Bestimmung mit einem Unsicherheitsintervall von +50 bis -30% kann auf Basis einer Prozesssimulation mithilfe der Aussummierung der jeweiligen Komponentenkosten erreicht werden. Die Investitionskosten der Einzelkomponenten können auf unterschiedliche Weise bestimmt werden. Towler und Sinnott [312] geben als präferierte Methodik die direkte Angebotseinholung bei Maschinen- und Anlagenbauunternehmen an. Ebenfalls existieren bei auf den Bau von schlüsselfertigen Anlagen spezialisierten Firmen (*engl. Engineering, Procurement, and Construction; EPC*) große Datenbanken für Equipmentkosten, welche auf Erfahrungswerten basieren [312, p. 320]. Da diese Daten einen Teil des Geschäftsmodells dieser Firmen ausmachen und dementsprechend nicht frei verfügbar sind, werden innerhalb der wissenschaftlichen Berechnung von Investitionskosten vornehmlich Korrelationen zur Bestimmung der Kostenkomponenten angewandt [312, p. 321]. Eine verbreitet angewandte Methodik wurde von Turton et al. [311] entwickelt, welche unterschiedliche frei verfügbare Datenquellen berücksichtigt [314-317].

Dabei können unter anderem die Investitionskosten der in Tabelle 2-11 angegebenen Standardkomponenten mit den dazu gehörigen Auslegungsparametern in den gezeigten Größenintervallen bestimmt werden. Weitere Kostenkorrelationen sind in Towler und Sinnott [312] und Seider et al. [318] hinterlegt.

Tabelle 2-11: Auswahl der in Turton et al. [311] verfügbaren Standardkomponenten zur Bestimmung der Investitionskosten mit zugehörigen Auslegungsparametern Z und minimaler und maximaler Größe

Standardkomponente	Beschreibung	Auslegungsparameter Z	Min. Größe	Max. Größe
Kompressor	Radial, Axial oder Kolben	Leistung in kW	450	3.000
Antrieb für Kompressor	Geschlossener Motor	Wellenleistung in kW	75	2.600
Pumpe	Kreisel	Wellenleistung in kW, Förderdruck in bar	1	300
Kolonne	Böden oder Packung	Volumen in m ³	0,3	520
Behälter	Horizontal und Vertikal	Volumen in m ³	0,3	628

3 Methodik

Ziel dieser Dissertation ist nach Kapitel 1 der techno-ökonomische Vergleich von verschiedenen methanolbasierten Synthesepfaden in Kombination mit erneuerbarem Kohlendioxid aus unterschiedlichen Quellen. Dieser Vergleich wird mithilfe detaillierter Prozesssimulationen in Aspen Plus[®] mit einer anschließenden Kostenrechnung ermöglicht. Als Bewertungskriterium der Syntheserouten und der CO₂-Abscheidungstechnologien 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 3.4 bis 6 zu bestimmen.

3.1 Systemgrenzen und allgemeines Vorgehen

Abbildung 3-1 visualisiert das in dieser Arbeit betrachtete System. Aus Wasserstoff und Kohlendioxid werden über das Zwischenprodukt Methanol die Zielprodukte Benzin, Kerosin und Butanol hergestellt. Dabei liegt der Fokus auf den in Blau hinterlegten Prozessschritten (engl. *Scope PhD*), welche durch Simulationen in AspenPlus und MatlabSimulink 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 3-1 beispielhaft durch den Transport des Methanols per Schiff verdeutlicht. Die im Kapitel 2.2 präsentierten, zukünftigen Wasserstoffkosten und die in Kapitel 4.1 bestimmten CO₂-Abtrennungsaufwände und Kosten bilden die beiden in Gelb hinterlegten Eingangswerte (engl. *Input*) der techno-ökonomischen Analyse. Daraus wird als Zwischenergebnis (engl. *interim output*) der Wirkungsgrad der Methanolsynthese in Abhängigkeit des CO₂-Abscheidungsaufwandes Δe_{CO_2} und die Methanolgestehungskosten (€/t) in Abhängigkeit verschiedener Szenarien für zukünftige Wasserstoffkosten bestimmt. Hierbei werden die Investitionskosten und Betriebsmittelverbräuche der Prozesssimulation der Methanolsynthese aus Schemme [50] verwendet. Das Methanol wird insgesamt in die drei Zielproduktgruppen über unterschiedliche Pfade umgewandelt. Die zugrunde liegende Prozessmodellierung der Kraftstoffsynthesepfade ermöglicht eine bauteilspezifische Bestimmung der Investitionskosten auf Basis des in Kapitel 2.6 vorgestellten Standardverfahrens, welches in Kapitel 3.3.3 auf diese Arbeit angepasst wird. Der Aufbau, das Vorgehen und die verfahrenstechnischen und ökonomischen Annahmen und Randbedingungen werden im Folgenden näher erläutert.

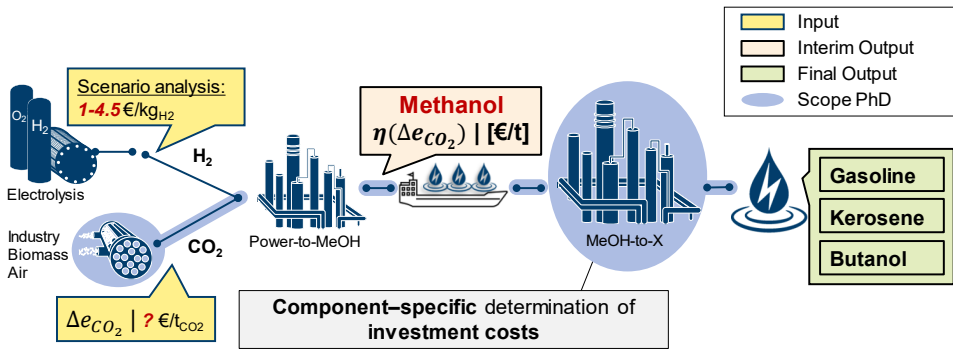


Abbildung 3-1: Betrachtetes System innerhalb dieser Arbeit. Die in Gelb hinterlegten Eingangswerte werden über das Zwischenprodukt Methanol in die in Grün hinterlegten Zielprodukte umgewandelt. Dabei werden die in Blau hinterlegten Prozessschritte detailliert durch Prozesssimulationen technisch und ökonomisch analysiert.

3.2 Vorgehen Prozessmodellierung

Abbildung 3-2 zeigt das vereinfachte Stoffstrombild aller implementierten Modelle dieser Dissertation ohne ausgetauschte Betriebsmittel. Für jeden Kraftstoffpfad existiert eine einzige Aspen-Datei mit einem Input Strom Methanol und den abgebildeten Ausgangsströmen. Der Produktstrom ist das gewünschte Erzeugnis des eintretenden Methanolstroms und damit die zu maximierende Zielgröße. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, entsteht bei der Umwandlung von Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen eine stöchiometrisch bedingte Menge an Wasser pro kg umgesetztes Methanol. Durch zusätzliche Zufuhr der Betriebsmittel Wasserdampf und Sauerstoff kann diese Menge noch ansteigen. Purgegase entstehen bei allen MtX Pfaden. Bei der MtG-Synthese werden diese zum Teil über einen autothermen Reaktor rezykliert und zu neuem Methanol umgewandelt. Aufgrund der deutlich komplexeren Anlagenstruktur bei den MtO Pfaden wurde hier darauf verzichtet. Eventuell auftretende Nebenprodukte (engl. *by-product*) mit mehr als drei Kohlenstoffatomen werden aus den Anlagen geführt. Diese werden in der Wirkungsgradbetrachtung der Kraftstoffrouten getrennt betrachtet.

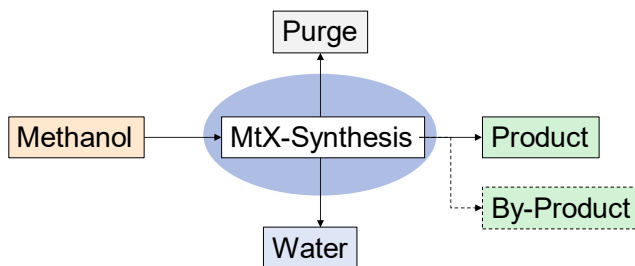


Abbildung 3-2: Ein- und austretende Stoffströme der Prozessmodellierung, ohne Betriebsmittel (MtX-Synthesis: Synthese von Verkehrskraftstoffen aus Methanol)

Auswahl thermodynamischer Modelle

Zur Modellierung der Prozesse in AspenPlus 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. [319, p. 221] kombiniert dieses Modell die Soave Redlich Kwong Zustandsgleichung [320] mit dem UNIFAC Aktivitätskoeffizientenmodell [321]. PSRK ist weiterhin ein Gruppenbeitragsmodell, welches die Eigenschaften wiederkehrender Gruppen wie CH_2 -, CH_3 - oder $-\text{OH}$ 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 [319, 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 [319, 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 [319, p. 276]. Fehlende binäre Wechselwirkungsparameter werden in AspenPlus ergänzt.

3.3 Definition techno-ökonomischer Randbedingungen

Um eine einheitliche Analyse der Kraftstoffpfade zu ermöglichen, werden technische Randbedingungen definiert. Dazu gehört die Festlegung einer Größenordnung der Kraftstoffsynthese und die verfahrenstechnisch einheitliche Auslegung der verwendeten Bauteile.

3.3.1 Größenordnung Kraftstoffpfade

Zum Vergleich der unterschiedlichen Kraftstoffpfade wird ein einheitlicher Eingangsstrom an Methanol in alle Synthesepfade definiert. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da von einer getrennten Methanolsynthese und späteren Folgesynthese ausgegangen wird. Somit stehen allen Routen die gleiche Menge an Methanol zur Verfügung. Die Methanol-Kapazität wurde mit 150 t/h gewählt, was bei einer jährlichen Betriebszeit von 8.000 h 1,2 Mio. t Methanol pro Jahr entspricht. Dabei fand eine Orientierung an typischen Produktionskapazitäten bestehender MtO-Anlagen in China statt. Diese liegen nach Xu et al. [131] zwischen 0,9 - 1,8 Mio. t-Methanol/a. Da CO_2 -basiertes Methanol bisher großtechnisch nicht hergestellt wird, wurde eine Kapazität im unteren Teil des genannten Bereiches gewählt. Die in Kapitel 2.3.2.1 vorgestellte MtG-Synthese aus den 1980er Jahren verarbeitete 183 t/h Methanol.

3.3.2 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 Tabelle 2-11 der Methodik von Turton et al. [311] 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 AspenPlus integrierten Programm AspenEnergy-Analyzer vor. Wärmetauscher in der Prozessmodellierungsoberfläche in AspenPlus 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 im AspenEnergy-Analyzer 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 3-1 aufgeführten Temperaturniveaus gekühlt oder beheizt. Anschließend folgt eine interne Verschaltung der restlichen Ströme, beginnend bei der heißesten bis zur kältesten Temperatur. Tabelle 3-1 zeigt die weiteren Betriebsmittel, 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, 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 werden, können die beiden in Tabelle 3-1 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 3-1: Thermische Betriebsmittel der Prozessmodellierung

	Spezifikation	ΔT_{\min}	Spezifische Kosten [€/MJ]	Literatur
Hochdrucksattdampf	39,7 bar 250 °C	10 K	0,0187	[50]
Mitteldrucksattdampf	8,9 bar, 175 °C	10 K	0,0158	[50]
Niederdrucksattdampf	2,3 bar, 125 °C	10 K	0,0146	[50]
Kühlluft	30 °C	10 K	0	
Kühlwasser	20 °C	5 K	0,0048	[50]
Kältemittel 1	-25 °C	5 K	0,0066	[311]
Kältemittel 2	-40 °C	5 K	0,0109	[311]

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 Drücken der Ströme und anhand der Kategorien des VDI in Tabelle 3-2 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:

$$A = \frac{\dot{Q}}{k \cdot \Delta\theta} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Tabelle 3-2: Kategorisierung der Wärmeübergangskoeffizienten nach VDI-Wärmeatlas [322] in Abhängigkeit des Aggregatzustandes und des Druckes

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

Dabei ist $\Delta\theta$ als logarithmische Temperaturdifferenz definiert. ΔT_1 und ΔT_2 in Gl. 3-2 sind als Temperaturdifferenz am Ein- und Austritt des Gegenstromwärmetauschers der beiden Medien festgelegt:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Für die Wärmetauscher der Kraftstoffsynthese wird kein Druckverlust berücksichtigt. Eine Ausnahme stellt der Wärmetauscher zur Trennung von CO₂ und Wasser in Kapitel 4.1 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 AspenPlus berechnet werden. Weiterhin werden hierdurch ebenfalls die Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Stoffkombination bestimmt.

Pumpen, Verdichter und Kompressoren

Tabelle 3-3 zeigt die allgemeine verfahrenstechnische Auslegung der Pumpen, Verdichter und Kompressoren in dieser Arbeit. Dabei wurden die in Schemme [50] verwendeten Empfehlungen von Woods [323] 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, vergleiche Tabelle 2-11. Diese Parameter können direkt der Prozesssimulation entnommen werden.

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

	Spezifikation	Wirkungsgrad	Literatur
Pumpen	Kreiselpumpe	Gesamt: 0,6	[50]
Verdichter	Radialverdichter (maximales Verdichtungsverhältnis: 1:3)	Isentrop: 0,76 Mechanisch: 0,9	[50]
Kompressor	Kolbenkompressor (Biogas-Oxyfuel- Verfahren in 4.1)	Isentrop :0,7 Mechanisch: 1	[324]

Kolonnen und Behälter

Destillationskolonnen werden in Aspen mit dem Standardmodell Radfrac simuliert. Dieses Modell ermöglicht Simulation aller Arten von mehrstufigen Dampf-Flüssigkeit-Destillationsverfahren [325]. Die notwendigen Eingangsparameter werden dabei durch die entwickelte Methodik von Schemme [50] 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 [325]. 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 Aspen Plus 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 [326].

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 [50] bestimmt:

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

$\dot{m}_{(l)}$ 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 et al. [326] 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 [75] entwickelten und von Schemme [50] 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} :

$$V_B = V_{B1} + V_{B2} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Das Behältervolumen ohne Wärmetauscher V_{B1} entspricht in dieser Arbeit dem vom Katalysator inklusive Hohlraum eingeschlossenen Volumen und kann demnach unter Berücksichtigung der Katalysatorporosität $\epsilon = 0,5$ [326] und der Raumgeschwindigkeit s berechnet werden, siehe Gl. 3-5. Katalysatorporosität und Raumgeschwindigkeit werden der Literatur entnommen [323]. Der Stoffstrom \dot{n} und die molare Dichte ρ_{mol} sind Ausgangswerte der Prozesssimulation.

$$V_{B1} = \frac{V_{Kat}}{1 - \epsilon} \rightarrow \text{mit } V_{Kat} = \frac{\dot{n}}{s \cdot \rho_{mol}} \text{ und } \epsilon = 0,5 \rightarrow V_{B1} = 2 \cdot \frac{\dot{n}}{s \cdot \rho_{mol}} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Das zusätzliche Volumen des im Behälter befindlichen Rohrbündelwärmetauschers V_{R2} wird mit der Wärmeaustauschfläche A (Gl. 3-1) und einem typischen Wert für Rohraußendurchmesser eines Wärmeübertragers von $d_{Rohr} = 1,91$ cm [311] bestimmt.

$$V_{B2} = A_{Rohr} \cdot l_{Rohr} = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \frac{A}{\pi \cdot d} = \frac{A \cdot d_{Rohr}}{4} \quad \text{Gl. 3-6}$$

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

3.3.3 Investitions- und Betriebskostenrechnung

Zur Bestimmung der Investitions- und Betriebskosten der Syntheserouten wird die von Turton et al. [311] 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 [313]. Die Anpassung dieser Methodik auf diese Arbeit wird im Folgenden vorgestellt.

Investitionskostenrechnung

Zur Bestimmung der Investitionskosten verwenden Turton et al. [311] 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:

$$C_p^0 = 10^{K_1 + K_2 \log_{10}(Z) + K_3 [\log_{10}(Z)]^2} \quad \text{Gl. 3-7}$$

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 nach Tabelle 2-11 jeweils Minima und Maxima existieren. Aus den Komponentenkosten im Grundzustand wird über einen Faktor F_{BM} die Bauteilkosten C_{BM} (engl. *Bare Module Cost*) berechnet, siehe Gl. 3-8. 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.

$$C_{BM} = C_p^0 \cdot F_{BM} \quad \text{Gl. 3-8}$$

Die in Turton et al. [311] publizierten Faktoren F_{BM} beruhen auf einer Korrelation einer Vielzahl an frei verfügbaren Vorhersagenmodellen zur Kostenvorhersage von Standardkomponenten in der chemischen Industrie [314-317]. Für eine detaillierte Angabe der Aufteilung der jeweiligen Faktoren wird auch auf die Arbeiten von Otto [75] und Schemme [50] verwiesen. Das durch Turton et al. [311] erstellte Kostenberechnungsmodell ist in Form des frei verfügbaren Exceltools CAPCOST [327] verfügbar. Zur Bestimmung der Bauteilkosten müssen hierbei die charakteristischen Auslegungsparameter, siehe Tabelle 2-11 der Komponenten, 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:

$$FCI = 1,18 \cdot \sum_{i=1}^n C_{BM} + 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n C_p^0 \quad \text{Gl. 3-9}$$

Diese Summe wird auch als *Grass Roots*-Kosten bezeichnet, da sie der Investitionssumme entspricht, die für den Neubau einer chemischen Anlage auf un bebautem 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 [311]. 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 [311].

Die in Turton et al. [311] 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. $CEPCI_{2019} = 607,5$ [328]) und des CEPCI von 2001 ($CEPCI_{2001} = 394$ [311]) 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 \$/€ [329].

$$FCI_{\text{€},2019} = FCI_{\text{\$,2001}} \cdot \frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{2001}} \cdot \frac{1}{1,211 \text{ \$/€}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

Im Rahmen dieser Arbeit 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 Annuitätmethodik 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 [312] innerhalb der Kapitalkostenrechnung ein Umlaufkapital (engl. *Working Capital*) mit berücksichtigt werden, siehe Abbildung 2-27, wobei typische Umlaufkapital-Werte 15 % der Investitionssumme betragen [312, 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 ($FCI \cdot 0,15 \cdot i$).

$$ACC = FCI \cdot \left(\frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} + 0,15 \cdot i \right) \quad \text{Gl. 3-11}$$

Bestimmung der Betriebskosten

Zur Bestimmung der Betriebskosten (engl. *Operational Expenditures: OPEX*) müssen nach Turton et al. [311] die folgenden fünf Kostenpunkte bekannt sein:

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

– Rohstoffkosten C_R

Dabei werden innerhalb dieser Arbeit 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. [311] vorgestellten und von Alkhayat und Gerrard [330] entwickelten Methodik bestimmt, welche in Abhängigkeit der installierten Komponenten die Anzahl an benötigten Arbeitskräften bestimmt. Die Methodik ist im Anhang B vorgestellt. Die Betriebsmittelkosten C_B ergeben sich aus den in der Prozesssimulation identifizierten Betriebsmittelbedarfen und den spezifischen Kosten, welche in Tabelle 3-9 festgehalten sind. Die Rohstoffkosten bestehen in dieser Arbeit hauptsächlich aus den Methanolkosten und außerdem aus dem in manchen Synthesen zusätzlich benötigten Wasserstoff. Aus den vier bestimmten Kostenpunkten kann über Tabelle 3-4 die Summe der Betriebskosten $\Sigma OPEX$ 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. [311] aufgeführten Kosten für die Distribution und den Verkauf, sowie Forschung und Entwicklung werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da die reinen Produktgestehungskosten am Standort bestimmt werden sollen. Die in Tabelle 3-4 gezeigten Faktoren für direkte und indirekte Betriebsmittelkosten hängen alle von den vier Kostenpunkten ab, sodass durch Addition der Kostenkomponenten die Betriebskosten $\Sigma OPEX$, 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.

Das vorgestellte Vorgehen der Prozessmodellierung und die techno-ökonomischen Randbedingungen ermöglichen, vergleichende Leistungskennzahlen zu definieren, welche im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

Tabelle 3-4: Zusammensetzung der Betriebskosten nach definierten Zuschlagsfaktoren von Turton et al. [311]. 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	$0,18 * C_{Per}$	$C_R + C_{Bet} + 1,33 * C_{Per} +$
Wartungs- und Reparaturarbeiten	$0,06 * FCI$	$0,069 * FCI +$
Hilfsstoffe inkl. Katalysator	$0,009 * FCI$	$0,03 * \Sigma OPEX$
Laborkosten	$0,15 * C_{Per}$	
Patent- und Lizenzgebühren	$0,03 * \Sigma OPEX$	
Steuern und Versicherungen	$0,032 * FCI$	OPEX fix:
Gemeinkosten	$0,708 * C_p + 0,036 * FCI$	<u>Summe:</u>
Administrative Kosten	$0,177 * C_p + 0,009 * FCI$	$0,885 * C_{Per} + 0,077 * FCI$
$\Sigma OPEX$	$1,031 (C_R + C_{Bet}) + 2,284 * C_{Per} + 0,151 * FCI$	

3.4 Leistungskennzahlen

Die für diese Arbeit betrachteten Leistungskennzahlen werden in interne und externe Leistungskennzahlen aufgeteilt. Dabei beruhen die internen Kennzahlen allein auf den erstellten Prozessmodellierungen dieser Arbeit, ohne weitere Prozessschritte aus der Literatur und liefern die notwendigen Informationen zur Beantwortung der aufgestellten Forschungsfragen. Die hierfür definierten Leistungskennzahlen sind in Tabelle 3-5 aufgeführt. Deren Bearbeitung innerhalb der Arbeit wird in Abbildung 3-3 erläutert. Zur Beantwortung der ersten Forschungsfrage werden der CO₂-Abscheidungsaufwand Δe_{CO_2} , und die CO₂-Abscheidungskosten C_{CO_2} innovativer und treibhausgasneutraler Quellen bestimmt. Um die Effizienzen und Kosten der Umwandlung von Methanol in Verkehrskraftstoffe zu beurteilen, wird ein Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad η_{MtF} , die Kohlenstoffausbeute Y_{Carbon} und die Umwandlungskosten CC_{MtF} der jeweiligen Routen ermittelt.

Tabelle 3-5: Interne Leistungskennzahlen der Kraftstoffrouten beruhend auf den spezifischen Prozesssimulationen

Kennzahl-kategorie	Leistungskennzahlen für Forschungsfrage 1	Leistungskennzahlen für Forschungsfrage 2
Energetisch	CO ₂ -Abscheidungsaufwand (Δe_{CO_2})	- Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{MtF}) - Kohlenstoffausbeute (Y_{Carbon}).
Ökonomisch	CO ₂ -Abscheidungskosten (C_{CO_2})	Methanol-to-Fuel Umwandlungskosten (CC_{MtF})

Die internen Leistungskennzahlen sind in Abbildung 3-3 in abgerundeten Kästen zusammen mit dem zugehörigen Ergebniskapitel dargestellt. Zu erkennen ist, dass auf Grundlage der internen Kennzahlen sich die beiden externen Kennzahlen Power-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{PtF}) und Produktgestehungskosten (*engl. Net Production Costs, NPC*) durch Hinzunahme externer Literaturdaten bestimmen lassen. Dies ermöglicht eine Einordnung der Kraftstoffpfade in den Gesamtkontext und den Vergleich mit weiteren Synthesewegen. Zudem zeigt Abbildung 3-3, dass sich die externen und internen Kennzahlen weiter in die Kategorien energetische und ökonomische Kennzahlen unterteilen lassen. Diesen werden im Folgenden nacheinander detailliert vorgestellt.

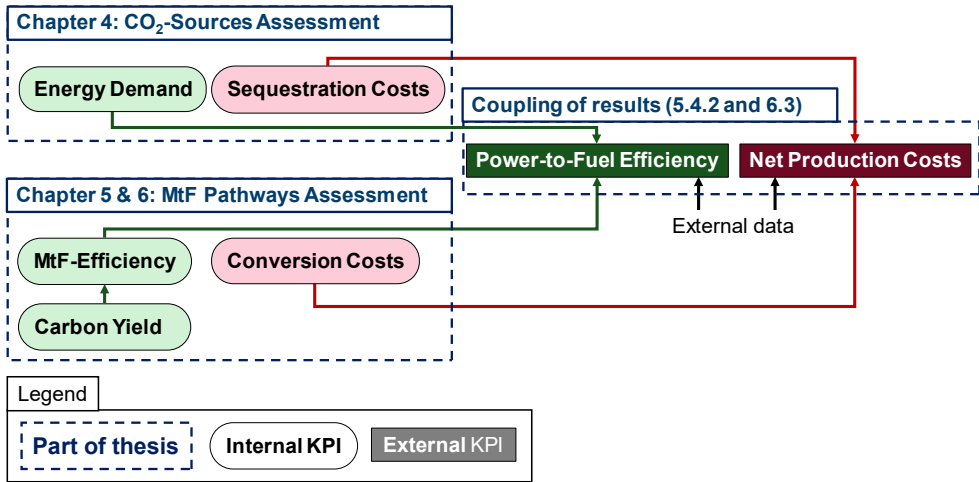


Abbildung 3-3: Übersicht der innerhalb dieser Arbeit bestimmten Leistungskennzahlen (engl.: Key Performance Indicators, KPI). In den Ergebniskapiteln 4-6 werden die Eingangswerte zur Berechnung von fünf internen Kennzahlen (Internal KPI) bestimmt. Diese teilen sich einmal in Kategorie I: Energetische Kennzahlen (grün) und Kategorie II: Ökonomische Kennzahlen (rot) auf. Aus den internen Kennzahlen lassen sich durch die Verwendung von Literaturdaten externe Kennzahlen (External KPI) zur Einordnung der Ergebnisse dieser Arbeit in den Gesamtkontext bestimmen

3.4.1 Kategorie I: Energetische Kennzahlen

Abbildung 3-4 zeigt die unterschiedlichen Möglichkeiten, Kraftstoffpfade mithilfe von Wirkungsgraden mit variierenden Systemgrenzen zu charakterisieren. Eingezeichnet sind die bereits erwähnten Wirkungsgrade Methanol-to-Fuel (η_{MtF}) und Power-to-Fuel (η_{PtF}), sowie der Power-to-Fuel Wirkungsgrad der Methanolsynthese (Power-to-Methanol η_{PtMeOH}). Diese sind zusammen mit der Kohlenstoffausbeute in Tabelle 3-6 definiert und werden innerhalb dieses Kapitels näher erläutert. Zunächst findet jedoch eine Einordnung der Wirkungsgrade in Bezug auf die Zielsetzung dieser Arbeit statt.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den internen Leistungskennzahlen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad und Kohlenstoffausbeute, da alle benötigten Informationen zur Berechnung direkt aus den durchgeführten Prozessmodellierungen, unter Verwendung der in den Kapiteln 3.2 und 3.3 vorgestellten Methodik, stammen. Weitere Annahmen zu zusätzlichen, in Abbildung 3-4 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 Methanol in Verkehrskraftstoffe umgewandelt werden kann, womit der erste Teil der zweiten Forschungsfrage beantwortet wird. Durch die Analyse des CO₂-Abtrennungsaufwandes Δe_{CO_2} in Kapitel 4 kann dessen Einfluss auf den Power-to-Methanol Wirkungsgrad η_{PtMeOH} aufgezeigt werden. Hierdurch kann die

Forschungsfrage 1 beantwortet werden. Aus den Informationen des Power-to-Methanol und Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades kann dann schlussendlich die externe Kennzahl Power-to-Fuel Wirkungsgrad bestimmt werden.

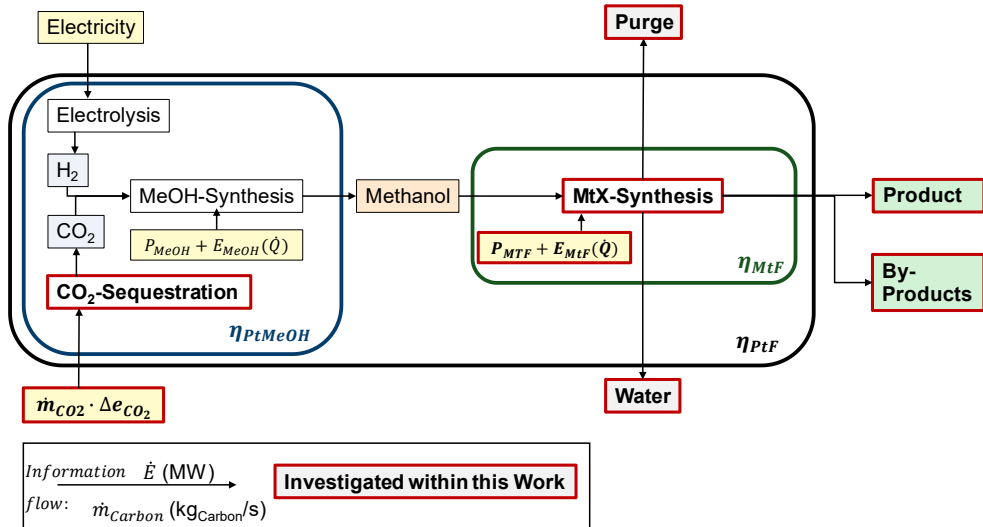


Abbildung 3-4: Veranschaulichung der unterschiedlichen Möglichkeiten der Energiebilanzierung von Kraftstoffpfaden. Die Definition der Wirkungsgrade Methanol-to-Fuel η_{MtF} , Power-to-Methanol η_{PtMeOH} und Power-to-Fuel η_{PtF} können Tabelle 3-6 entnommen werden. Die Pfeile geben den Informationsfluss 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 dieser Dissertation analysiert, die restlichen der Literatur entnommen

Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad

Die interne Leistungskennzahl Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad η_{MtF} ergibt sich aus einer Energiebilanz um die Methanol-to-Fuel Synthese in Abbildung 3-4 in Grün umrandet, siehe auch Gl. 3-13. 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 3-3 charakterisierten Pumpen $P_{MTF,P}$ und Kompressoren $P_{MTF,K}$, sowie einer, je nach Syntheseroute abhängigen, zusätzlichen Elektrolyseleistung P_{MTF,H_2} zusammen:

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

$$\text{mit } P_{MTF,H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2,add} \cdot H_{u,H_2}}{\eta_{\text{Elektrolyse}}} \quad \text{Gl. 3-12}$$

Tabelle 3-6: 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	Kategorie	Definition	Gleichung
η_{MtF}	intern	$\frac{\sum(\dot{m}_{p,i} \cdot H_{w,p,i})}{\dot{m}_{MeOH} \cdot H_{w,MeOH} + P_{MtF} + E_{MtF}(\dot{Q})}$	Gl. 3-13
η_{PtMeOH}	extern	$\frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot H_{w,MeOH}}{\frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{w,H_2}}{\eta_{Elektrolyse}} + \dot{m}_{CO_2} \cdot \Delta e_{CO_2} + P_{MeOH} + E_{MeOH}(\dot{Q})}$	Gl. 3-14
η_{PtF}	extern	$\frac{\sum(\dot{m}_{p,i} \cdot H_{w,p,i})}{\frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{w,H_2}}{\eta_{Elektrolyse}} + \dot{m}_{CO_2} \cdot \Delta e_{CO_2} + \sum P_i + \sum E_i(\dot{Q})}$	Gl. 3-15
Y_{Carbon}	intern	$1 - \frac{\dot{m}_{carbon,Purge}}{\dot{m}_{carbon,Methanol}}$	Gl. 3-16

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. 3-12. Die thermischen Betriebsmittel zur Berechnung des Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades setzen sich aus dem Dampf- und Kühlmittelbedarf der Synthesen nach Tabelle 3-1 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. Eine Beschreibung des Modells mit Beispielrechnung ist im Anhang B aufgeführt.

Power-to-Methanol Wirkungsgrad

Die Prozessmodellierung und der sich daraus ergebene Wirkungsgrad der CO₂-basierten Methanolsynthese η_{PtMeOH} (in Abbildung 3-4 in Blau umrandet) wurde, wie in Kapitel 2.2 erläutert, bereits intensiv in der Literatur diskutiert. Innerhalb dieser Arbeit wird daher ausschließlich der Einfluss des Abscheideaufwandes Δe_{CO_2} innovativer CO₂-Quellen auf den Power-to-Methanol Wirkungsgrad analysiert. Dieser setzt sich dabei aus einem elektrischen und thermischen Abscheidungsbedarf zusammen, siehe Gl. 3-17. Für den thermischen Abscheidungsbedarf wird analog zur Wirkungsgrad-Berechnung nur Dampf- und Kühlmittelbedarfe berücksichtigt.

$$\Delta e_{CO_2} = \Delta e_{CO_2,el} + \Delta e_{CO_2,th} \quad \text{Gl. 3-17}$$

Alle weiteren in Tabelle 3-6 (Gl. 3-14) definierten Eingangsparameter werden aus Schemme [50] entnommen und sind in Tabelle 3-7 aufgeführt. Aus den gewonnenen Erkenntnissen

werden Szenarien für unterschiedliche CO₂-Quellen entwickelt. Die aus diesen Szenarien resultierenden Werte für η_{PtMeOH} sind die Eingangswerte für den als nächstes beschriebenen Power-to-Fuel Wirkungsgrad.

Tabelle 3-7: Eingangsparameter zur Bestimmung von η_{PtMeOH} , aus Schemme [50]

Bezeichnung	Definition	Wert
\dot{m}_{H_2}	Wasserstoffbedarf je Kilogramm Methanol	0,186 kg/kg _{MeOH}
\dot{m}_{CO_2}	CO ₂ -Bedarf je Kilogramm Methanol	1,373 kg/kg _{MeOH}
P_{MeOH}	Elektrischer Strombedarf je Kilogramm Methanol	0,556 MJ/kg _{MeOH}
$E_{MeOH}(\dot{Q})$	Dampfbedarf je Kilogramm Methanol	MD-Dampf: -1,655 MJ/kg _{MeOH} ND-Dampf: -0,093 MJ/kg _{MeOH}

Power-to-Fuel Wirkungsgrad

Der Power-to-Fuel Wirkungsgrad η_{PtF} (in Abbildung 3-4 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 3-6 (Gl. 3-15) 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 (eigene Werte) zusammen.

Kohlenstoffausbeute

Als letzte energetische Kennzahl wird je Kraftstoffroute ebenfalls die Kohlenstoffausbeute Y_{Carbon} nach Gl. 3-16 bestimmt. Dies wird durch die Übergabe des Kohlenstoffmassenstroms \dot{m}_{carbon} eines jeden in Abbildung 3-4 dargestellten Stroms ermöglicht. Da das für die Synthese von Methanol erforderliche CO₂ mit hohem Aufwand einer der drei untersuchten Quellen entnommen wird, ist ein möglichst geringer Kohlenstoffverlust über die Purgase das erklärte Ziel. Zur Erhöhung der Kohlenstoffausbeute wird innerhalb der MtG-Prozessmodellierung der techno-ökonomische Einfluss einer Wiederverwendung der Purgase über die Verwendung eines Reformers untersucht.

3.4.2 Kategorie II: Ökonomische Kennzahlen

Analog zur Kategorie I lassen sich die Kennwerte der Ökonomie ebenfalls in in- und externe Kennzahlen unterteilen. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei erneut auf den internen Kennzahlen, siehe Abbildung 3-3. Diese sind die Methanol Umwandlungskosten und die CO₂-Abscheidungskosten des entwickelten Oxyfuel-Prozesses für biogene CO₂-Quellen, welche auch auf Grundlage von Prozesssimulationen bestimmt werden. Die externe Kennzahl der

Kategorie II entspricht den Produktgestehungskosten des jeweiligen Kraftstoffpfades. Diese werden im Anschluss an die Umwandlungskosten mithilfe der in Kapitel 6.1 erarbeiteten Abhängigkeit des Methanolpreises von den Wasserstoff- und CO₂-Kosten bestimmt.

Die Kosten der ausgelegten Syntheserouten, bzw. Abtrennungstechnologien bestehen aus Kapital- und Betriebskosten. Die Kapitalkosten werden nach dem in Kapitel 2.6 vorgestellten Standardverfahren nach Turton et al. [311] mit den Eingangswerten aus der verfahrenstechnischen Bauteilauslegung in Kapitel 3.3.2 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 3-8 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.

Tabelle 3-8: Ökonomische Rahmenbedingungen der Investitionskostenrechnung

Definition	Bezeichnung	Wert	Literatur
Chemical Engineering Plant Cost Index für 2019	CECPI	607,5	[328]
Lebensdauer der Anlagen	n	20 a	-
Zinssatz	i	8%	-
Material der Komponenten	-	Rostfreier Stahl	-
Katalysatorkosten	-	Kosten nach Literaturangaben & Preisanfragen	-
Wechselkurs US-Dollar /Euro (Mittelwert 1999-2019)	-	1,211 \$/€	[329]

Die Betriebskosten bestehen aus den in Tabelle 3-4 aufgezeigten direkten und indirekten OPEX mit den jeweiligen Zuschlagsfaktoren. Zur Bestimmung der direkten OPEX werden die in Tabelle 3-9 gewählten, Rahmenbedingungen genutzt. Die Methanol- und Wasserstoffkosten in Tabelle 3-9 beziehen sich dabei auf das Betrachtungsjahr 2030, da die Annahme getroffen wird, dass vorher keine großtechnischen Realisierungen der untersuchten MtF-Synthese stattfinden. Der in der ersten Zeile aufgeführte Methanolpreis ist dabei nicht zur Bestimmung der internen Kennzahlen notwendig. Für die Bestimmung der internen Kennzahl Methanol-Umwandlungskosten sind nur die vier letzten Zeilen der Tabelle 3-9 notwendig. Die thermischen Betriebsmittel werden nach den in Tabelle 3-1 aufgeführten Preisen eingekauft. Für überschüssige Betriebsmittel wird keine Vergütung berücksichtigt.

Tabelle 3-9: Ökonomische Rahmenbedingungen der Betriebskostenrechnung

Bezeichnung	Definition	Wert	Literatur
c_{MeOH}	Methanolpreis	Szenarioanalyse in Kapitel 6.1	-
c_{H_2}	Zusätzlicher Wasserstoff	3 €/kg	
–	Thermische Betriebsmittel	Siehe Tabelle 3-1	[50, 311]
c_{Strom}	Betriebsstrom (Kompressoren, Pumpen, KKM)	97,6 €/MWh	[50]
C_{Per}	Personalkosten	Siehe Kapitel 3.3.3	[330]

Aus den beschriebenen Kapital- und Betriebskosten der Anlage können die Methanol Umwandlungskosten (*engl.: conversion cost methanol to fuel: CC_{MtF}*) in Bezug auf die produzierte Menge Kraftstoff $\dot{m}_{Product}$ bestimmt werden. Dazu werden für die Berechnung der Umwandlungskosten die Rohstoffkosten für Methanol nicht berücksichtigt. Somit beinhalten die Umwandlungskosten alle Kosten, die durch Bau und den Betrieb der Anlage hervorgerufen werden, welche Methanol in ein Folgeprodukt umwandeln. Die Umwandlungskosten CC_{MtF} sind demnach eine interne Kennzahl zum Vergleich der unterschiedlichen Kraftstoffpfade, da sie allein auf der erstellten Prozessmodellierung beruhen, ohne weitere externe Literaturdaten, siehe Abbildung 3-3.

$$CC_{MtF} = \frac{ACC + (OPEX)_{c_{MeOH}=0}}{\dot{m}_{Product}} \quad \text{Gl. 3-18}$$

Durch die Hinzunahme der Kosten, die für den Verbrauch an Methanol von der Anlage hervorgerufen werden (Massenstrom Methanol \dot{m}_{MeOH} multipliziert mit den Methanolpreis c_{MeOH}), können im Anschluss die Produktgestehungskosten (*engl. Net Production Costs: NPC*) bestimmt werden. Durch den auf Literaturdaten basierenden Methanolpreis, sind die Produktgestehungskosten somit eine externe ökonomische Kennzahl. 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.

$$NPC = \frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot c_{MeOH}}{\dot{m}_{Product}} + CC = \frac{ACC + \sum OPEX}{\dot{m}_{Product}} \quad \text{Gl. 3-19}$$

Die in diesem Kapitel vorgestellte Methodik der Prozessmodellierung und die daraus resultierenden Leistungskennzahlen werden in den folgenden Ergebniskapiteln 4 bis 6 genutzt, um die aufgestellten Forschungsfragen zu analysieren. Dabei werden die Leistungskennzahlen Δe_{CO_2} und C_{CO_2} in Kapitel 4, η_{MtF} , η_{PtF} und Y_{Carbon} in Kapitel 5 und CC_{MtF} und NPC in Kapitel 6 bestimmt.

4 Der Einfluss der CO₂-Abtrennung auf die erneuerbare Methanolsynthese

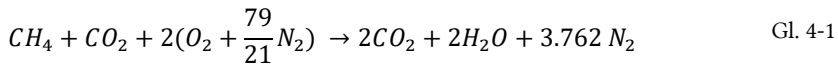
Übergreifendes Ziel dieses Kapitels ist, den Einfluss der CO₂-Abscheidung auf die Methanolsynthese aufzuzeigen. Dazu werden zum einen die unterschiedlichen, bereits in Kapitel 2.5 diskutierten Werte aus der Literatur zu den Abscheidungsaufwänden für CO₂ aus den drei Quellen, Biogas, Industrieprozesse und DAC-Verfahren verwendet. Zum anderen werden neue Konzepte entwickelt, welche zwei CO₂-Quellen mithilfe von Prozesssimulationen mit der Methanolsynthese koppeln. Am Ende können dann für diese Verfahren ebenfalls der Abscheidungsaufwand angegeben werden. Diese Konzepte sind ein Biogas-Oxyfuel-Prozess und ein wärmeintegriertes DAC-Verfahren. Für den Biogas-Oxyfuel-Prozess kann aufgrund der Prozesssimulation in Aspen Plus nach der vorgestellten Methodik ebenfalls die CO₂-Abscheidungskosten bestimmt werden. Beide neuen Verfahren werden in den folgenden Kapiteln zunächst vorgestellt. Zum Abschluss folgt die Gegenüberstellung aller Quellen aus der Literatur und dieser Arbeit, wodurch von den CO₂-Quellen abhängige Szenarien des Power-to-Methanol Wirkungsgrades bestimmt werden können. Diese dienen dann der Bestimmung der Power-to-Fuel Wirkungsgrade der unterschiedlichen Kraftstoffrouten in Kapitel 5.

4.1 Biogas-Oxyfuel-Verfahren

Im folgenden Kapitel wird ein neues Konzept zur CO₂-Abtrennung aus Biogasanlagen mithilfe einer Kopplung an eine Power-to-Fuel Synthese entwickelt. Teile der Ergebnisse des Kapitels 4.1 wurden innerhalb einer im Rahmen der Dissertation betreuten Masterarbeit generiert (siehe Tabelle A-1 im Anhang) und in Form eines Artikels im Journal of CO₂-Utilization veröffentlicht [262].

Kapitel 2.5.2 zeigte das vor allem in Europa vorliegende, große Potenzial von biogenem CO₂ aus der Biogasproduktion. Die Analyse des Status Quo heutiger Biogasaufbereitungsanlagen in Abbildung 2-17 ergab jedoch, dass eine typische Biogasaufbereitungsanlage keine optimale Kohlenstoffquelle für eine PtF-Anwendung ist, da die maximale Ausbeute an biogenem Kohlenstoff stark begrenzt ist. Dies ist verständlich, da aktuell der Fokus dieser Anlagen auf dem Verkauf von Strom, Wärme und Methan liegt, und das abgetrennte CO₂ nur ein Nebenprodukt darstellt. Wäre die Zielsetzung allerdings, das volle Kohlenstoffpotenzial des Biogases auszuschöpfen und trotzdem Wärme und Strom erzeugen zu können, wäre eine vollständige Verbrennung des Biogases in einem BHKW mit nachgeschalteter Abtrennung des CO₂ notwendig. Da jedes Methanmolekül bei der Verbrennung zu einem Kohlendioxidmolekül reagiert, würde sich die volumetrische Menge an biogenem CO₂ für die PtF-Nutzung pro Anlage etwa verdoppeln. Dies geschieht bereits in der großen Mehrheit der bekannten 10.000 Biogasanlagen in Deutschland. Das Problem bei einem regulären Verbrennungsprozess in einem BHKW ist, dass das produzierte CO₂ durch den Stickstoff in der Luft stark verdünnt wird. Eine stöchiometrische Verbrennung eines Biogases mit 50 %

Methananteil führt zu einem Abgas mit einem volumetrischen CO₂-Gehalt von ca. 25,8 %, siehe Gl. 4-1. Um das Kohlendioxid aus dem Abgas zu trennen, wäre wiederum die aufwändige Technik notwendig, welche besonders für die durchschnittlichen Größen von Biogasanlagen nicht wirtschaftlich ist [264], siehe auch Kapitel 2.5.2



Die Verdünnung des Abgases mit Stickstoff kann durch eine Oxyfuel-Verbrennung vermieden werden. Hier wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt, so dass nur ein Rauchgasgemisch verbleibt, das Wasser, CO₂ und potenzielle nicht brennbare Schadstoffe enthält [31]. Da in einem Power-to-Fuel-System der Sauerstoff ein Nebenprodukt der Wasserelektrolyse ist, ist die Kopplung der Oxyfuel-Verbrennung mit einer Biogasanlage und einer Power-to-Fuel-Anwendung möglich. Aus diesem Grund wurde ein neuer Prozess nach dem Schema in Abbildung 4-1 entwickelt, welcher ein Power-to-Fuel System mit einer Biogasanlage zweifach koppelt. Die erste Kopplung ist der in der Elektrolyse erzeugte Sauerstoff, welcher im Oxyfuel-Betrieb genutzt wird. Die zweite Kopplung ist das aus dem Abgas durch Kondensation mit geringem Aufwand abtrennbare CO₂. Eine verfahrenstechnische Simulation liefert den energetischen und ökonomischen Aufwand der Nachrüstung eines solchen Systems an bereits existierende Biogasanlagen. Die Ergebnisse werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt.

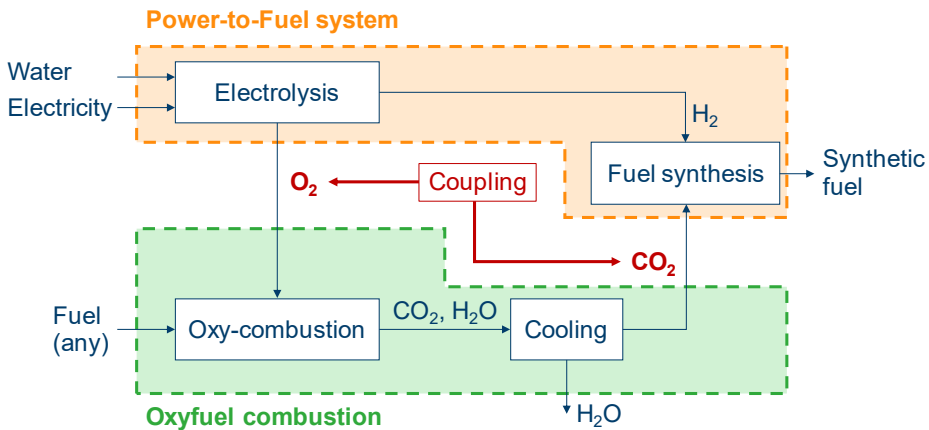


Abbildung 4-1: Konzept der zweifachen Kopplung einer Oxyfuel-Verbrennung mit einer Power-to-Fuel Synthese: Die Elektrolyse liefert den für den Oxyfuel-Betrieb benötigten Sauerstoff (O₂). Aus dem entstehenden Abgas kann CO₂ für die Kraftstoffsynthese durch Kondensation mit geringem Aufwand abgetrennt werden

4.1.1 Verfahrenstechnische Simulation

Abbildung 4-2 zeigt das allgemeine Schema des entwickelten Biogas-Oxyfuel-Prozesses. Im Elektrolyseur wird Wasser mittels erneuerbarer Elektrizität in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten. Wasserstoff wird zur Methanolsynthese geschickt, während das Nebenprodukt Sauerstoff zum Blockheizkraftwerk geleitet und mit Biogas aus dem Fermenter sowie recyceltem und gekühltem CO₂ gemischt wird. Das recycelte CO₂ übernimmt die Rolle des Inertgases, das bei der Verbrennung mit Luft normalerweise Stickstoff ist. Das Abgas aus dem BHKW wird in einem Kondensator abgekühlt, um das Abgas teilweise zu trocknen. Der resultierende CO₂-Strom wird in zwei Ströme aufgeteilt, die zur Methanolsynthese und zur Abgasrückführung geleitet werden. Für die in Abbildung 4-2 eingezeichnete Systemgrenze wurde eine Prozesssimulation erstellt. Dieses beinhaltet die Implementierung der thermodynamischen Zustandsänderungen eines Viertakt-Ottomotors, die anschließende Anpassung an ein aus Biogas, Sauerstoff und CO₂ bestehendes Brenngas und die Abtrennung von CO₂ aus dem Rauchgas des Oxyfuel Prozesses.

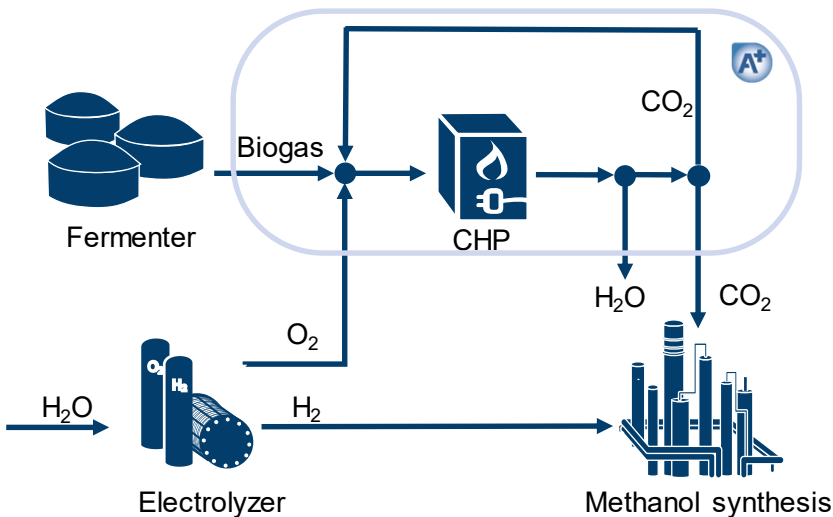


Abbildung 4-2: Prozessflussbild des Biogas-Oxyfuel-Prozesses. Das vorgestellte Modell analysiert die thermodynamischen Zustandsänderungen im BHKW (engl. combined heat and power: CHP)

Basismodell

Um die wichtigsten thermodynamischen Zustände innerhalb der in Abbildung 4-2 gezeigten Systemgrenzen zu analysieren, wurden zwei Prozesse mit AspenPlus modelliert. Zunächst wurde ein Basisprozess eingerichtet, um einen regulären Viertakt-Otto-Zyklus, der ein BHKW verwendet, in eine stationäre verfahrenstechnische Simulation zu übertragen. Das Prinzip ist in Abbildung 4-3 dargestellt. Innerhalb des Prozesses werden die thermodynamischen Bedingungen für jeden der folgenden Schritte bewertet.

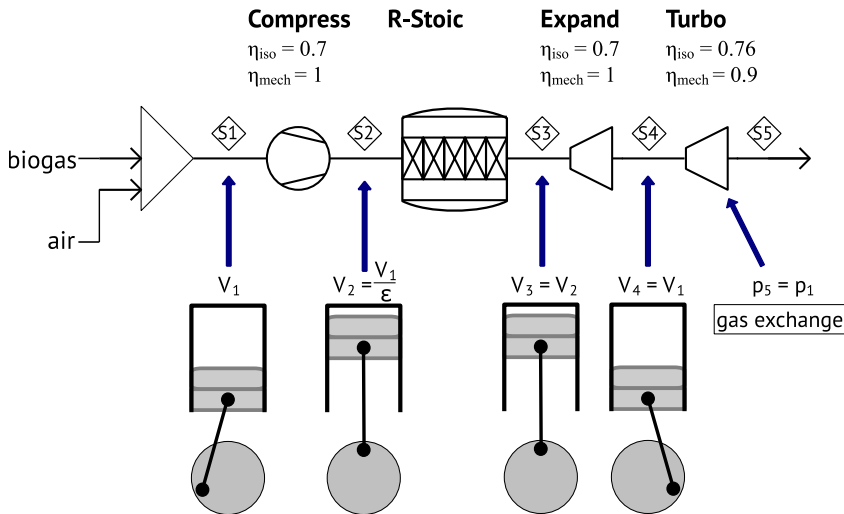


Abbildung 4-3: Prozessfließbild des Biogas-Oxyfuel-Prozesses. Das vorgestellte Modell analysiert die thermodynamischen Zustandsänderungen im BHKW (engl. *combined heat and power: CHP*). (S1-S5: Schritt 1- Schritt 5, welche nachfolgend im Fließtext vorgestellt werden

1→2 Die Verdichtung des Ansauggasgemisches wird als adiabate Kompression (**Compress**) mit einem isentropen Wirkungsgrad von 70 % modelliert [324]. Mit einem definierten Kompressionsverhältnis ϵ wird der Druck in Stufe 2 (p_2) mit einer Design-Spezifikation berechnet. Diese variiert p_2 so, dass die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\epsilon = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad \text{mit } m_1 = m_2 \quad \text{Gl. 4-2}$$

2→3 Der zweite Schritt wird als adiabater Reaktor mit isochorer Verbrennung (**RStoic**) modelliert. Da Masse und Volumen in diesem Schritt konstant bleiben, ändert sich auch die Dichte nicht. Daher kann der Druck berechnet werden, indem der Reaktionsdruck angepasst wird, um die Anforderung $\rho_3 = \rho_2$ zu erfüllen.

3→4 Die adiabate Expansion (**Expand**) wird unter der Bedingung modelliert, dass die Dichten von Schritt 1 und 4 ebenso wie die Masse und das Volumen gleich sind. Der isentrope Wirkungsgrad beträgt erneut 70 %. Der Enddruck p_4 wird berechnet, indem die Design-Spezifikation $\rho_4 = \rho_1$ erfüllt wird.

4→5 Um den Ladungswechsel mit einer stationären verfahrenstechnischen Software zu modellieren, wird der verbleibende Druck p_4 im Zylinder in einer Turbine (**Turbo**) auf Atmosphärendruck entspannt. Dies agglomeriert den zweistufigen Abgasauslass und den Frischgemischeinlass. Da der atmosphärische Druck konstant ist, muss keine weitere Design-Spezifikation hinzugefügt werden. Der Turbolader wird mit einem

isentropen Wirkungsgrad von 76% und einem mechanischen Wirkungsgrad von 90% modelliert [36].

Die gesamte mechanische Energie P_{mech} des Modells setzt sich somit aus der Summe der mechanischen Arbeit des Kolbenkompressors (P_{comp}), der Ausdehnung innerhalb des Kolbens (P_{expand}) und der Gasturbine (P_{turbo}) zusammen:

$$P_{mech} = P_{comp} + P_{expand} + P_{turbo} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Mithilfe einer weiteren Design-Spezifikation wird der Biogasvolumenstrom variiert um die gewünschte mechanische Gesamtenergie zu erhalten. Mit dieser und dem unteren Heizwert von Methan ($H_{u,CH_4} = 50,05 \text{ MJ/kg}$ [331]) kann der mechanische Wirkungsgrad des Systems berechnet werden:

$$\eta_{mech} = \frac{P_{mech}}{\dot{m}_{CH_4} \cdot H_{u,CH_4}} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Der verwendete Ansatz und die verfahrenstechnische Software haben offensichtlich Grenzen und bilden den tatsächlichen Prozess innerhalb eines Viertakt-Ottomotors nicht vollständig ab. So kann zum Beispiel die Gemischbildung und der Verlauf der Verbrennung nicht abgebildet werden. Das beschriebene Modell liefert jedoch ausreichende Informationen für eine erste Bewertung des Prozesses. Das übergeordnete Ziel des Basismodells besteht darin, die drei charakteristischen Werte für maximalen Druck und maximale Temperatur sowie den Wirkungsgrad des BHKW zu berechnen. Diese wichtigen Eingangsdaten werden für die Umstellung von regulärem Biogas- auf Oxyfuel-Verbrennung verwendet. Der Vergleich und die Validierung des Maximaldrucks und der Effizienz werden anhand der Literaturdaten [259, 261] im Ergebnisbereich durchgeführt.

Anpassung auf Oxyfuel-Betrieb

Für den Oxyfuel-Betrieb wird das Basismodell wie beschrieben verwendet, jedoch ersetzt reiner Sauerstoff aus der Elektrolyse und CO₂ aus dem Rückführstrom die Umgebungsluft. Dabei wird die Menge an Sauerstoff, die in die Brennkammer eintritt geregelt, um die Anforderung einer stöchiometrischen Verbrennung zu erfüllen ($\lambda=1$). Um sicherzustellen, dass der Motor weder einer thermischen noch einer mechanischen Überlastung ausgesetzt ist, werden die maximale Temperatur und der maximale Druck sowie der Wirkungsgrad des Basisfalles als Grenzwerte verwendet. Zur Steuerung der thermischen Belastung wird genügend CO₂ hinzugefügt, damit die maximale Temperatur der regulären Verbrennung mit Luft nicht überschritten wird. Eine mechanische Überlastung würde auftreten, wenn entweder der maximale Druck oder der maximale Wirkungsgrad im Vergleich zum Basismodell erhöht würde. Wenn das Verdichtungsverhältnis ϵ des BHKWs nicht geändert wird, zeigt eine thermodynamische Analyse, dass aufgrund des Wechsels des Arbeitsgases von Luft zu Sauerstoff/CO₂ der Wirkungsgrad des Motors leicht abnimmt. Der

Wirkungsgrad eines idealen Otto-Motors hängt vom Verdichtungsverhältnis und dem Isentropenkoeffizienten κ ab, siehe Abbildung 4-4(a). Der Isentropenkoeffizient unterscheidet sich dabei signifikant im Fall des Oxyfuel-Betriebes gegenüber dem Betrieb mit Luft aufgrund der höheren Wärmekapazität von Kohlendioxid gegenüber Stickstoff. Um den Isentropenkoeffizienten des Oxyfuel-Brenngases zu untersuchen, wurden die spezifischen Wärmekapazitäten unter konstantem Druck für ein Temperaturfenster von 300 bis 3300 K unter Verwendung des UNIFAC-Modells in AspenPlus berechnet. Abbildung 4-4(b) zeigt die Ergebnisse. Für die beiden Brenngaszusammensetzungen sind für eine stöchiometrische Verbrennung ($\lambda=1$) jeweils der Verlauf von κ aufgetragen. Die Menge an CO₂ im Oxyfuel-Brenngas ist bereits angepasst, um die Anforderung einer konstanten Maximaltemperatur im Vergleich zum Basisprozess mit Luft zu erfüllen. Die Verläufe in Abbildung 4-4(b) veranschaulichen, dass über das gesamte Temperaturfenster der resultierende Isentropenkoeffizient des Oxyfuel-Gemisches mit Biogas niedriger ist als das Gemisch mit Luft. Daher muss mit einem Wirkungsgradabfall gerechnet werden, wenn das BHKW unter den gleichen Randbedingungen betrieben wird. Somit kann eine mechanische Überlastung vernachlässigt werden. Der verringerte Wirkungsgrad führt jedoch zu einer geringeren Stromerzeugung und daher zu einem Umsatzverlust für den Betreiber der Anlage. Diese Einkommensdifferenz wird dem produzierten CO₂ zugeordnet und bestimmt zusammen mit den Investitionskosten für weitere Geräte die CO₂-Kosten der vorgeschlagenen Oxyfuel-Anlage. Die wirtschaftliche Bewertung wird in Kapitel 4.1.3 ausführlich beschrieben.

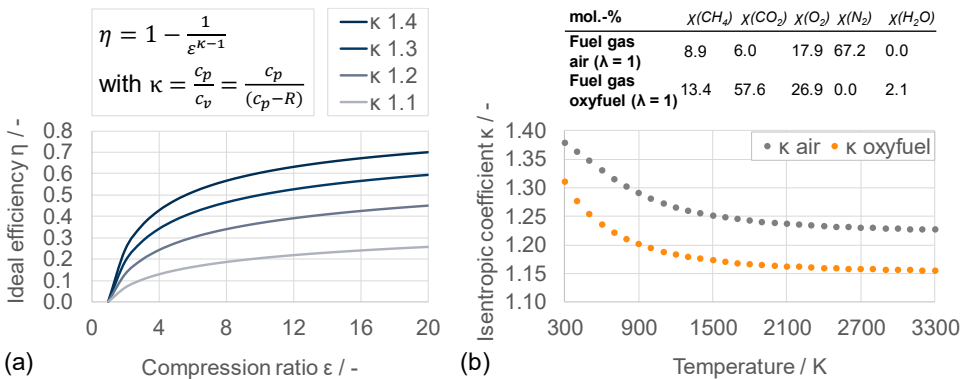


Abbildung 4-4: (a): Berechnete Abhängigkeit des Wirkungsgrades eines idealen Otto-Motors vom Verdichtungsverhältnis ϵ und dem Isentropenkoeffizienten κ
 (b): Berechnete Isentropenkoeffizienten κ in Abhängigkeit der Temperatur für die stöchiometrischen ($\lambda=1$) Brenngaszusammensetzungen Luft und Oxyfuel

CO₂-Separation

Das nach dem Oxyfuel-Verfahren erzeugte Abgas besteht aus Kohlendioxid und Wasser. Nach der Verbrennung wird es abgekühlt, um Prozesswärme zu liefern. In der Produktspezifikation der BHKW-Hersteller sind eine Abgastemperatur von 120 °C und Atmosphärendruck nach

der Prozesswärmeverwertung [260] angegeben, die als Einlassparameter herangezogen werden. Das Trennsystem der Produkte ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Ein Rohrbündelwärmetauscher kühlt den Gasstrom auf 30 °C ab, welcher anschließend in einem Behälter (Flash) in eine flüssige (Wasser) und gasförmige Komponente (CO₂) getrennt wird. Wie in Kapitel 3.3.2 dargestellt, erfolgt die Auslegung in diesem Spezialfall mit dem Modell HX in AspenPlus und einer Eingangstemperatur von 25 °C des Kühlwassers. Ein Ventilator überwindet die im System anfallenden Druckverluste, welche aus der Wärmetauscherlegung resultieren. Somit liefert das gezeigte Modell die erforderliche Wärmeübertragungsfläche des Wärmetauschers und die benötigte Leistung des Lüfters.

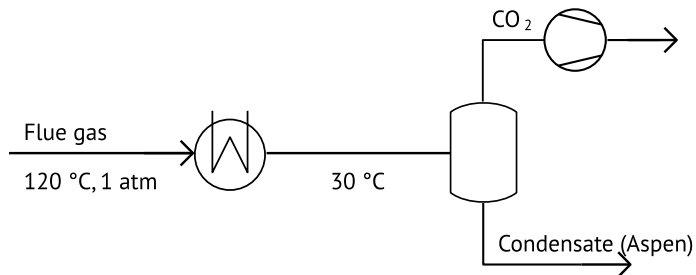


Abbildung 4-5: Modell der CO₂-Abtrennung aus dem Abgas der Oxyfuel-Verbrennung zur Berechnung der Wärmeübertragungsfläche und des Druckverlustes im System. Der thermodynamischer Zustand des eintretenden Abgasmassenstroms sind der Literatur entnommen [260]

4.1.2 Energetische Auswertung

In diesem Abschnitt werden die Simulationsergebnisse der implementierten Prozessmodellierung des Biogas-Oxyfuel-Prozesses vorgestellt. Nach der Darstellung des Ergebnisses und der charakteristischen Parameter des Basismodells werden die Ergebnisse in das Oxyfuel- und CO₂-Separationsmodell übertragen. Die Ergebnisse zeigen den energetischen Abscheideaufwand dieses Konzeptes auf und liefern die Eingangswerte für die wirtschaftliche Bewertung in Kapitel 4.1.3.

Basismodell

Abbildung 4-6 zeigt die Ergebnisse im Prozessfließbild des Basismodells. Ein Biogas mit 60 Vol.-% CH₄ und 40 Vol.-% CO₂ wurde angenommen [247 p. 228 - 230] und das Verdichtungsverhältnis auf $\epsilon=13$ eingestellt, was ein typischer Wert für BHKW-Motoren ist [259]. Die maximale Temperatur und der maximale Druck 2407 °C bzw. 122 bar werden nach dem Reaktor in Strom S3 erreicht. Dabei liegt der beobachtete Spitzendruck im regulären Bereich von Erdgasmotoren [261]. Die maximale Temperatur für die adiabate Verbrennung dient als theoretischer Wert, welcher bei der Auslegung der Oxyfuel-Verbrennung konstant gehalten wird. Die Massen- oder Molströme des Systems sind in Abbildung 4-6 nicht dargestellt, da sie die intensiven Zustandsgrößen Druck und Temperatur des idealen Systems

nicht beeinflussen und daher unabhängige Übertragungsinformationen für das Oxyfuel-Verbrennungsmodell sind. Der jeweilige Biogasfluss in das System für die verschiedenen Systemgrößen wird jedoch für das CO₂-Trennungsmodell benötigt, um die Investitionskosten für die zusätzlichen Geräte zu berechnen.

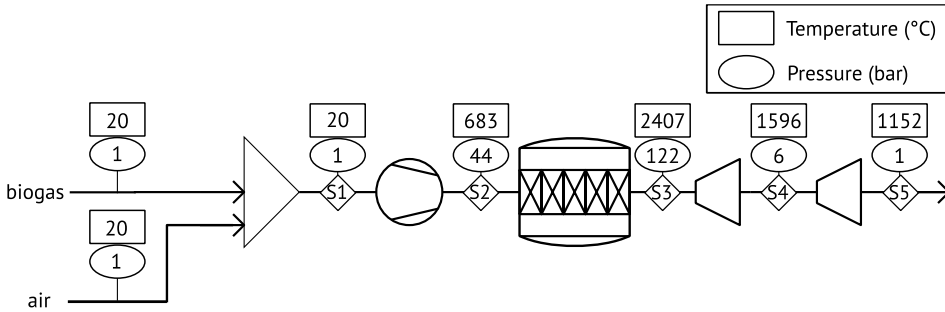


Abbildung 4-6: Ergebnisse der Prozessmodellierung des Basismodells. Die maximale Temperatur in S3 wird zur Auslegung des folgenden Oxyfuel-Modells verwendet.

Tabelle 4-1 zeigt die untersuchten Biogasanlagengrößen und gibt die Ergebnisse für die Massen- und Enthalpieströme für das eintretende Biogas und sowie die CO₂-Massenströme im System an. Der Mittelwert für den mechanischen Wirkungsgrad nach Gl. 4-4 beträgt 40,6 %, was den derzeitigen Erdgasmotoren zur Stromerzeugung aus Biogas in BHKW-Anlagen gut entspricht [259]. Der resultierende CO₂-Massenstrom ändert sich beim Übergang zum Oxyfuel-Verbrennungsmodell nicht, lässt sich jedoch deutlich einfacher vom Abgas trennen und steht dann für eine Power-to-Fuel-Anwendung zur Verfügung.

Tabelle 4-1: Resultierende Massenströme des Basismodells in Abhängigkeit der untersuchten Anlagengrößen.

P_{mech} (Gl. 4-3)	Biogas- strom	Biogas Enthalpiestrom	CO ₂ -Strom Zufuhr Verbrennungskammer (S2)	CO ₂ Strom im Abgas (S3-S5)
[kW]	[kg/h]	[kJ/s]	[kg/h]	[kg/h]
75	37,6	186	24,3	60,8
125	62,7	308	40,5	101,4
250	125,4	614	81,1	202,7
375	186,9	919	120,8	302,0
500	250,9	1,231	162,2	405,5
1.000	502,2	2.465	324,7	811,6

Oxyfuel-Betrieb

Für die Oxyfuel-Verbrennung wurde die maximale Temperatur des Basismodells als Referenz verwendet, um den Gehalt an recyceltem CO₂ im Abgas des BHKW einzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Um die Temperatur auf 2407 °C zu begrenzen,

muss das CO₂/CH₄-Massenverhältnis auf 11,8 eingestellt werden. Infolgedessen müssen 68 % des CO₂ im Rauchgas recycelt werden. Die genauen Zusammensetzungen der einzelnen Ströme können Tabelle A-9 im Anhang C entnommen werden. Der maximale Druck (S3) von 119 bar liegt unter dem Druck von 122 bar des Basismodells, wodurch eine mögliche mechanische Überlastung verhindert wird. Aufgrund der größeren Wärmekapazität des Arbeitsgases ist die Temperatur des Stroms S5 höher als die des Basismodells. Dies führt zu einer höheren Wärmeabgabe der BHKW-Anlage. Aufgrund der beschriebenen Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften der Arbeitsgase sinkt der mechanische Wirkungsgrad auf 34,8 %, was einem absoluten Abfall von $\Delta\eta = 5,8 \%$ pkt. und eine Verringerung der mechanischen Leistung von ungefähr 14,5 % entspricht. Tabelle 4-2 vergleicht daher die anfängliche mechanische Leistung des BHKW mit der Leistung während der Oxyfuel-Verbrennung. Beide Prozesse haben den in Tabelle 4-1 aufgezeigten, gleichen Biogaseinlassstrom. Für die nachfolgende Diskussion wird die ursprüngliche mechanische Leistung der Biogasanlage als Referenz für die Leistungsklasse verwendet, um die verschiedenen Systemgrößen zu beschreiben.

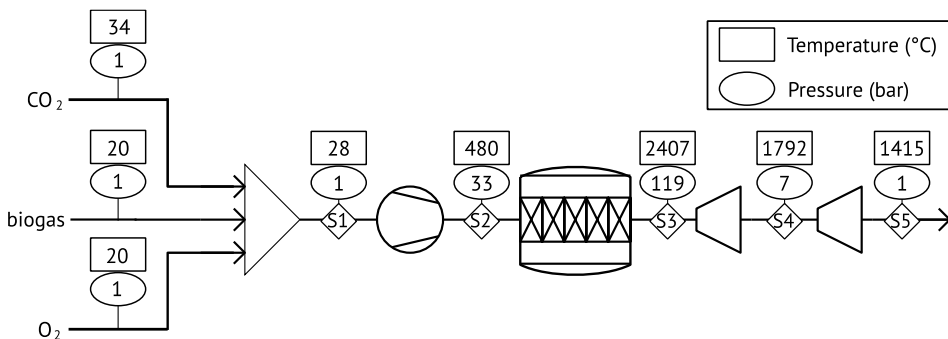


Abbildung 4-7: Ergebnisse der Prozessmodellierung des Oxyfuel-Modells.

Tabelle 4-2: Vergleich der mechanischen Leistung im Basis- und Oxyfuelbetrieb. P_{mech} im Basisbetrieb wird im Folgenden als Vergleichsgröße gewählt

P_{mech} im Basismodell [kW]	P_{mech} im Oxyfuel-Betrieb [kW]
75	64
125	107
250	214
375	319
500	428
1000	857

CO₂-Separation

Das CO₂-Separationsmodell liefert die entscheidenden Größen zur Bestimmung des energetischen und ökonomischen Abscheidungsaufwands. Das aus Wasser und CO₂ bestehende Abgas des Oxyfuel-Verbrennungsmodells tritt nach der Prozesswärmenutzung mit 120 °C in die CO₂-Trennung ein. Ab dieser Temperatur wird das Abgas in einem Rohrbündelwärmetauscher mit Kühlwasser weiter auf 30 °C temperiert. Ein Temperatur-Wärmeleistungskurve dieses Wärmetauschers kann Abbildung A-7 im Anhang C entnommen werden. Das Ergebnis des Modells sind der Wärmeübergangskoeffizient k , die logarithmische Temperaturdifferenz $\Delta\theta$ und der Druckabfall Δp im System. Mithilfe von k und $\Delta\theta$ kann mit Gl. 3-1 die Wärmeübertragungsfläche bestimmt werden, die in Tabelle 4-3 dargestellt sind. Diese Information ist ein Eingangsparameter für die ökonomische Analyse der CO₂-Abscheidungskosten. Der durch die Auslegung als „Wärmetauscher-HeatX“ (vergleiche Kapitel 3.3.2) bestimmte Druckverlust von $\Delta p = 61$ mbar verursacht die in Tabelle 4-3 dargestellten Gebläseleistungen je nach Größenordnung der Anlage. Zusammen mit dem in Tabelle 4-1 dargestellten CO₂-Massenstrom, ergibt sich somit ein elektrischer Energiebedarf des Oxyfuel-Prozesses von $\Delta e_{CO_2,el} = 0,016$ MJ/kgCO₂. Da für den Betrieb der CO₂-Abscheidung ansonsten nur Kühlwasser als Betriebsmittel benötigt wird, ist der elektrische Energiebedarf somit gleich dem Gesamt-Abscheidungsaufwand Δe_{CO_2} des Oxyfuelprozesses. Wird dieser in Gl. 3-14 eingesetzt, kann über das Biogas-Oxyfuel-Verfahren Methanol mit einem Power-to-Methanol Wirkungsgrad von $\eta_{PtMeOH} = 0,604$ hergestellt werden.

Tabelle 4-3: Energetische Ergebnisse des CO₂-Separationsmodells. Für den Wärmetauscher ergeben sich folgende Kennwerte: $k = 237 \frac{W}{m^2K}$, $\Delta\theta = 14,2 K$, $\Delta p = 61 mbar$

Ursprüngliche Leistung im Basismodell [kW]	Kühlleistung \dot{Q} [kW]	A [m ²]	Gebläse Leistung [kW]
75	26	8	0,3
125	43	13	0,5
250	85	25	0,9
375	128	38	1,4
500	170	51	1,9
1000	340	101	3,8

4.1.3 Bestimmung der CO₂-Abscheidekosten

Nachdem über die Modellierung des Oxyfuel-Prozesses der Abscheidungsaufwand bestimmt werden konnte, ist im Anschluss ebenfalls eine Berechnung der zusätzlichen Kapital- und Betriebskosten für eine Nachrüstung bestehender Biogasanlagen auf einen Biogas-Oxyfuel-Betrieb möglich. Die bestehenden Biogasanlagen umfassen bereits einen Fermenter, eine Biogasvorbehandlung zur Feuchtigkeits- und Schwefelentfernung sowie das BHKW und arbeiten in ihrer jetzigen Form wirtschaftlich. In diesem Fall tritt, wie im vorherigen Abschnitt

erläutert, ein Wirkungsgradabfall und damit eine verringerte Stromerzeugung auf, was zu einem Umsatzverlust für den Betreiber der Biogasanlage führt. Zusätzlich müssen weitere Investitionen für die neu installierten Einheiten, den Wärmetauscher und das Gebläse getätigt und deren Betriebskosten berücksichtigt werden. Um den Umsatzverlust und die zusätzlichen Kapitalkosten auszugleichen, müsste der Anlagenbetreiber für das erzeugte CO₂ vergütet werden. Andernfalls würde die angenommene Nachrüstung nicht vom Betreiber vorgenommen, da dies nur zu erhöhten Kosten führen würde. Dies ist unabhängig von der weiteren Verwendung des erzeugten CO₂, sei es bei Power-to-Fuel-Anwendungen oder beispielsweise bei der Abscheidung und Speicherung des Kohlendioxids. Daher werden die zusätzlichen Kapital- und Betriebskosten und der Umsatzverlust dem erzeugten CO₂ zugeordnet und als CO₂-Vergütung für das Anlagenbetreiben (*revenue for CO₂*) definiert, was in Abbildung 4-8 dargestellt ist. Die Berechnung dieser beiden Komponenten der notwendigen CO₂-Vergütung für einen kontinuierlichen wirtschaftlichen Betrieb, welche der internen Leistungskennzahl CO₂-Abscheidungskosten C_{CO_2} entspricht, werden im Folgenden dargestellt.

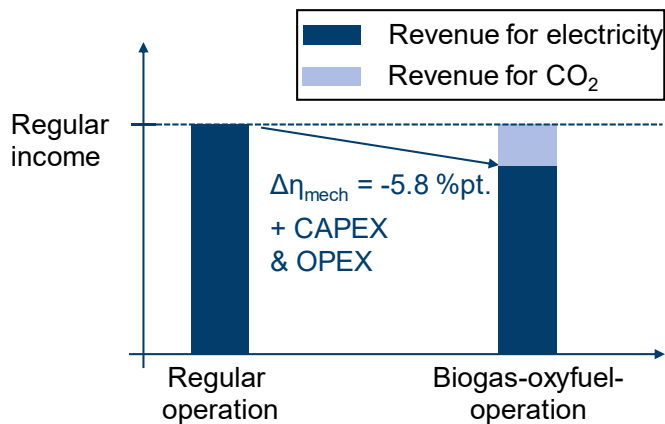


Abbildung 4-8: Qualitativer Vergleich des Einkommens (engl. *income*) während des Basisbetriebes (engl. *regular operation*) gegenüber dem Oxyfuel-Betrieb. Reduziertes Einkommen durch Stromverkauf (engl. *revenue for electricity*) des BHKW Betreibers entsteht durch den geringeren Wirkungsgrad während des Oxyfuel-Betriebes und den Kosten des zusätzlichen Equipments, welche durch entsprechende Vergütung des CO₂ (engl. *revenue for CO₂*) allerdings ausgeglichen werden können

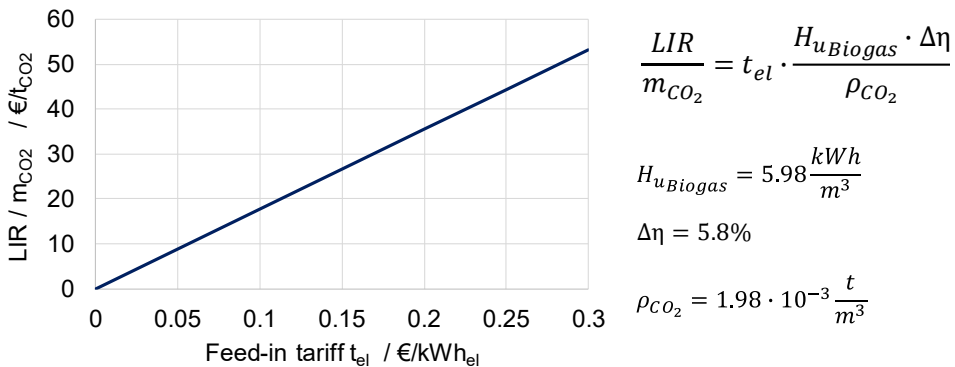
Die erste Komponente der CO₂-Vergütungskosten ist der Umsatzverlust (engl.: *Loss in revenue: LIR*) im Oxyfuel-Betrieb. Dieser hängt vom Einspeisetarif für die Stromerzeugung t_{el} , dem Biogasvolumenstrom \dot{V}_{Biogas} , dem unterem Heizwert $H_{uBiogas}$ des Biogases und der Wirkungsgraddifferenz $\Delta\eta$ des BHKW ab:

$$LIR = t_{el} \cdot \dot{V}_{Biogas} \cdot H_{uBiogas} \cdot \Delta\eta \quad \text{Gl. 4-5}$$

Die Umsatzverluste werden, wie erläutert, auf die in Tabelle 4-1 dargestellten CO₂-Produktionsmenge bezogen:

$$\frac{LIR}{m_{CO_2}} = t_{el} \cdot \frac{H_{uBiogas} \cdot \Delta\eta}{\rho_{CO_2}} \quad \text{mit} \quad \dot{m}_{CO_2} = \dot{V}_{Biogas} \cdot \rho_{CO_2} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Der resultierende Zusammenhang des Umsatzverlustes von den in Gl. 4-6 aufgeführten Parametern ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Für typische Einspeisevergütungen von 0,05-0,25 €/kWh_{el} liegt der Umsatzverlust durch den niedrigeren elektrischen Wirkungsgrad des BHKW zwischen 9-44 €/tCO₂.



$$\frac{LIR}{m_{CO_2}} = t_{el} \cdot \frac{H_{uBiogas} \cdot \Delta\eta}{\rho_{CO_2}}$$

$$H_{uBiogas} = 5.98 \frac{kWh}{m^3}$$

$$\Delta\eta = 5.8\%$$

$$\rho_{CO_2} = 1.98 \cdot 10^{-3} \frac{t}{m^3}$$

Abbildung 4-9: Durch die berechneten Wirkungsgraddifferenz hervorgerufener Umsatzverlust (engl.: *Loss in revenue: LIR*) in Abhängigkeit der Einspeisevergütung (engl. *feed-in tariff*) des produzierten Stroms.

Die zweite Komponente der CO₂-Vergütungskosten sind die zusätzlichen Kapital- und Betriebskosten des Wärmetauschers und des Lüfters. Diese werden mit der in Kapitel 3.4.2 vorgestellten Methodik bestimmt. Die Ergebnisse der Kapitalkostenrechnung sind in Abbildung 4-10 gegeben. Beim Vergleich der Investitionskosten in Abbildung 4-10 (a) steigen die zusätzlichen Kosten für das erforderliche System nur langsam mit der Systemgröße. Dies führt zu einem starken Rückgang der spezifischen Investitionskosten, bezogen auf die jährliche CO₂-Produktionsmenge, die in Abbildung 4-10 (b) dargestellt ist. Daher ist im Hinblick auf die Investitionskosten der Oxyfuel-Betrieb insbesondere für größere Systeme besonders vorteilhaft. Als Betriebskosten werden die Stromkosten des Gebläses c_{fan} berücksichtigt. Diese ergeben sich aus der in Tabelle 4-3 aufgeführten Gebläseleistung, den Betriebsstunden von 8.000 h/a und einem Stromeinkaufspreis von 0,15 €/kWh.

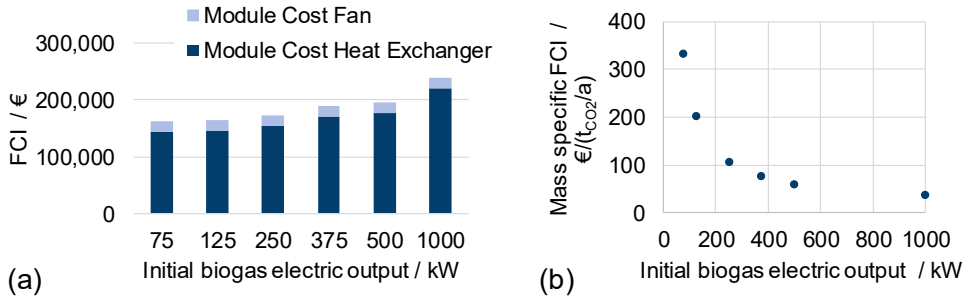


Abbildung 4-10: (a): Investitionskosten FCI des Wärmetauschers (*engl.: Heat Exchanger*) und des Gebläses (*engl.: Fan*) in Abhängigkeit der ursprünglichen Leistung des BHKW im Basismodell (*engl.: initial biogas electric output*)
 (b): Spezifische Investitionskosten (*engl. mass specific FCI*) der Summe der Investitionskosten aus (a) bezogen auf die jährliche CO₂-Produktionsmenge in Abhängigkeit der ursprünglichen Leistung des BHKW im Basismodell

Somit sind beide Komponenten der CO₂-Vergütung bestimmt. Innerhalb einer technoökonomischen Bewertung der Nachrüstung der Biogasanlage können nun die Herstellkosten (Net Production Costs; NPC) von CO₂ bestimmt werden. Um den beschriebenen Ausgleich des Umsatzverlustes durch eine CO₂-Vergütung zu erreichen, müssen die Herstellungskosten von CO₂ gleich der Menge an produziertem CO₂ multipliziert mit der CO₂-Vergütung, beziehungsweise den CO₂-Abscheidungskosten C_{CO_2} sein:

$$NPC_{CO_2} = m_{CO_2} \cdot C_{CO_2} \rightarrow C_{CO_2} = \frac{NPC_{CO_2}}{m_{CO_2}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

Die Betriebskosten ($\Sigma OPEX$) bestehen nach Tabelle 3-4 aus den folgenden Bestandteilen nach Turton et al. [311]:

(C_R : Rohstoffe, C_{Bet} : Betriebsmittel, C_{Per} Personal, FCI: Investitionen)

$$\Sigma OPEX = 1,031 (C_R + C_{Bet}) + 2,284 \cdot C_{Per} + 0,151 \cdot FCI \quad \text{Gl. 4-8}$$

Die Personalkosten C_{Per} werden bei dieser wirtschaftlichen Bewertung vernachlässigt, da davon ausgegangen wird, dass der erforderliche Wärmetauscher und Lüfter von demselben Personal gewartet werden, das die Biogas- und BHKW-Anlage betreibt. Gleiches gilt für die Kosten der Administration. Die spezifischen Umsatzverluste werden als zusätzliche Betriebsmittelkosten C_{Bet} neben den Betriebskosten des Gebläses C_{fan} der Anlage behandelt.

$$C_{Bet} = LIR + C_{fan} \quad \text{Gl. 4-9}$$

Materialkosten C_R fallen ebenfalls nicht an, da der genutzte Sauerstoff aus der Elektrolyse als kostenfrei angenommen wird. Für die Abschreibung wird die in 3.3.3 beschriebene

Annuitätenmethode ohne Umlaufkapital verwendet. Somit vereinfacht sich Gl. 4-8 für die Herstellungskosten NPC_{CO_2} des erzeugten CO₂ zu:

$$NPC_{CO_2} = 0.141 FCI + 1.03 \cdot C_{Bet} + FCI \cdot \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Durch Teilen von Gl. 4-10 durch das durch den Biogas-Oxyfuel-Prozess erzeugte CO₂ und unter Berücksichtigung von Gl. 4-6 und Gl. 4-7 kann die CO₂-Vergütung C_{CO_2} berechnet werden:

$$C_{CO_2} = 1.03 \cdot \left(t_{el} \cdot \frac{e_{biogas} \cdot \Delta\eta}{\rho_{CO_2}} + \frac{C_{fan}}{m_{CO_2}} \right) + \frac{FCI}{m_{CO_2}} \cdot \left(0.141 + \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \right) \quad \text{Gl. 4-11}$$

Erhält der Betreiber die berechnete CO₂-Vergütung werden die verringerten Einnahmen bedingt durch den Oxyfuel-Betrieb genau ausgeglichen, wodurch sie als Grenzpreis (*engl.: break-even-price*) definiert werden können. Um das Vorgehen der CO₂-Vergütungspreisbestimmung zusammenzufassen, zeigt Tabelle 4-4 die wichtigsten Annahmen und Randbedingungen.

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der Annahmen zur Kapital- und Betriebskostenbestimmung für die Nachrüstung einer bestehenden Biogasanlage auf Oxyfuel-Betrieb

Kapitalkostenbestimmung		Betriebskostenbestimmung	
Spezifikation	Wert	Spezifikation	Wert
Zusätzliche Komponenten	Wärmetauscher, Gebläse	Zusammensetzung Betriebskosten	Umsatzverluste+ Stromkosten Gebläse
Kapitalkostenmethodik	Siehe Kapitel 3.3.3. Vernachlässigung der Personal- und Administrationskosten	Materialkosten C_R für Sauerstoff	0 €/t
		Elektrizitätskosten Gebläse (C_{fan})	0,15 €/kWh
		Einspeisetarif t_{el}	0-0,3 €/kWh
		C_{Per}	0

Die Ergebnisse aus Gl. 4-11 zeigt Abbildung 4-11. Dabei ist die CO₂-Vergütung C_{CO_2} , bzw. der Grenzpreis für den wirtschaftlichen Weiterbetrieb der Anlage, in Abhängigkeit des Einspeisetarifs und der Anlagengröße dargestellt. Die bereits beobachteten Trends in Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 werden hier kombiniert. Dies bedeutet, dass die CO₂-Vergütung für größere Systeme abnimmt und bei Erhöhungen des Einspeisetarifs zunimmt. Herauszustellen ist, dass selbst bei einem unkonventionell hohen Einspeisetarif von

0,3 €/kWh_{el} und der kleinsten Biogasanlagengröße von 75 kW_{el} die resultierende CO₂-Vergütung 120 €/t nicht überschreitet. Dieser Wert entspricht dem aktuellen Niveau der CO₂-Abscheidungskosten für industrielle Post-Combustion Abtrennung, vergleiche Tabelle 2-10. Der Einspeisetarif von 0 €/kWh_{el} in Abbildung 4-11 ist nur der Vollständigkeit halber enthalten, stellt jedoch keine gültige Lösung dar. Der Hauptzweck der Biogasanlage ist nach wie vor Strom und Wärme zu produzieren. Wenn der Betreiber für die Stromerzeugung nicht vergütet wird (= 0 €/kWh_{el}), ist kein wirtschaftlicher Betrieb möglich.

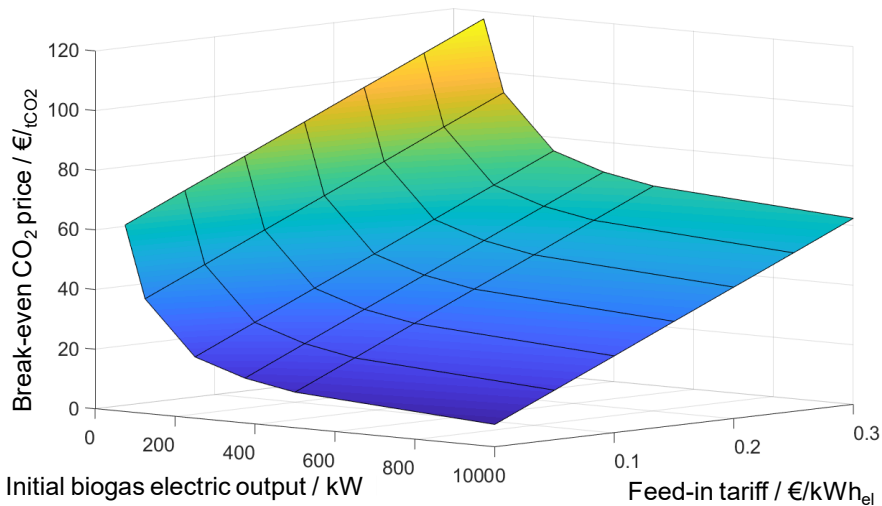


Abbildung 4-11: CO₂-Vergütungspreis, bzw. CO₂-Grenzpreise (engl.: *Break-even CO₂-prices*) in Abhängigkeit der ursprünglichen Leistung des BHKW im Basismodell (engl.: *initial biogas electric output*) und der Einspeisevergütung (engl.: *feed-in tariff*) der Stromerzeugung des BHKW

Für einen typischen Einspeisetarif für bis 2014 gebaute deutsche Biogasanlagen von 0,15 €/kWh_{el} sind die detaillierten Betriebs- und Kapitalkosten als Extraktion aus Abbildung 4-11 in Tabelle 4-5 aufgeführt. Da die Betriebskosten (OPEX) vorwiegend vom Umsatzverlust aufgrund geringerer mechanischer Effizienz abhängen, hat der höhere Strombedarf des Lüfters mit zunehmender Systemgröße nur einen geringen Einfluss, wodurch die spezifischen OPEX konstant bleiben. Da die spezifischen Kapitalkosten mit der Anlagengröße sinken, wird der Umsatzverlust der wichtigste Kostenfaktor. Dies ist in Abbildung 4-12 dargestellt, welche die Zusammensetzung der CO₂-Vergütung in Kreisdiagrammen für drei verschiedene Systemgrößen und den Einspeisetarif von 0,15 €/kWh zeigt. Für eine Biogasanlage in der Leistungsklasse 500 kW_{el} machen die Umsatzverluste 68 % der CO₂-Vergütung aus. Dies bietet erhebliche Kostensenkungspotenziale für neu gebaute Biogasanlagen mit Oxyfuel-Verbrennungstechnologie, da der Wirkungsgradabfall bei einem angepassten Motor möglicherweise weitaus geringer ist. Trotzdem liegen bereits die in Tabelle 4-5 aufgeführten

CO₂-Vergütungspreise zwischen 33-88 €/tCO₂ am unteren Ende der aktuellen CO₂-Abscheidungskosten aus industriellen Abgasen. Die CO₂-Vergütungskosten sind daher auf einem sehr geringen Niveau, was vorteilhaft für eine anschließende Verwendung in einem Power-to-Fuel Verfahren ist.

Tabelle 4-5: Zusammensetzung der CO₂-Vergütung (= CO₂-Abscheidungskosten) C_{CO_2} in Abhängigkeit der Anlagengröße für einen Einspeisetarif $t_{el} = 0,15 \frac{\text{€}}{\text{kWh}_{el}}$. [Betriebskosten (OPEX), Investitionskosten (CAPEX), jährliche Kapitalkosten (ACC), Umsatzverluste (LIR), Betriebskosten für das Gebläse (Fan)]

Ursprüngliche Leistung im Basismodell [kW]	OPEX (Fan+LIR) [€]	ACC [€]	Produziertes CO ₂ [t/a]	Spezifische OPEX [€/tCO ₂]	Spezifische CAPEX [€/tCO ₂]	C_{CO_2} [€/tCO ₂]
75	12,900	31,200	500	26	62	88
125	21,600	31,800	840	26	38	64
250	43,200	33,500	1680	26	20	46
375	64,700	36,400	2520	26	14	40
500	86,400	38,000	3360	26	11	37
1000	172,700	46,000	6720	26	7	33

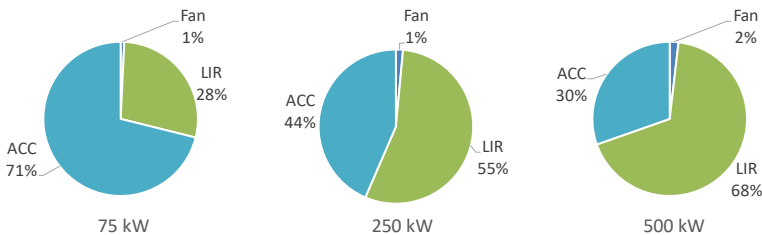


Abbildung 4-12: Zusammensetzung der CO₂-Vergütung für drei betrachtete Systemgrößen in jährliche Kapitalkosten (ACC), Umsatzverluste (LIR) und Betriebskosten für das Gebläse (Fan).

4.1.4 Diskussion und Zwischenfazit des Biogas-Oxyfuel-Verfahrens

Der in diesem Kapitel entwickelte Biogas-Oxyfuel-Prozess zeigt eine Möglichkeit auf, die signifikanten, aber stark verteilten Mengen an erneuerbarem CO₂ von Biogasanlagen zu erschließen. Der Gesamt-Abscheidungsaufwand Δe_{CO_2} liegt dabei mit 0,016 MJ/kgCO₂ auf einem sehr geringem Niveau. Tabelle 4-6 zeigt die jährliche CO₂-Produktion der analysierten Systemgrößen mit 8.000 Betriebsstunden, das produzierbare Methanol und den erforderlichen Wasserstoff. Die jährlichen CO₂-Produktionsmengen der Systeme weisen ihre jeweiligen Höchstwerte auf, da der gesamte Kohlenstoff des Biogases in Form von Kohlendioxid genutzt wird. Der klassische Ansatz einer Trennung in CO₂ und Methan würde deutlich weniger

Methanol ergeben, da das Methan abgetrennt und Teile des Biogases für die Beheizung des Fermenters genutzt werden müssten.

Tabelle 4-6: Jährliche CO₂-Produktion des Biogas-Oxyfuel-Prozesses mit daraus resultierender Methanol Produktionskapazität und benötigter Wasserstoff-Produktionsmenge

Ursprüngliche Leistung im Basismodell [kW]	CO ₂ -Strom im Abgas [kg/h]	Jährliche CO ₂ Produktion [t/a]	Methanol Produktionskapazität [t/a]	Benötigtes H ₂ zur Methanolproduktion [t/a]
75	61	486	354	67
125	101	811	590	112
250	203	1621	1181	223
375	302	2416	1759	333
500	405	3243	2362	446
1000	811	6492	4728	894

Das vorgestellte System ist ein stationäres Modell, das mit konstanten Wasserstoff- und Sauerstoffströmen einer vor Ort installierten Elektrolyse arbeitet. Mit dem fortschreitenden Übergang des Energiesektors hin zu erneuerbarer und schwankender Stromerzeugung wäre die Möglichkeit eines dynamischen Betriebs des Systems erstrebenswert. Dies könnte entweder durch den dynamischen Betrieb des Gesamtsystems oder durch Gasspeichern als Puffer erreicht werden. Mit dem dynamischen Betrieb des Gesamtsystems ist ein transienter Betrieb der Methanolsynthese bei Drücken von bis zu 8 MPa und Temperaturen von 250 °C eine Herausforderung. Durch die Gasspeicherung von Biogas, CO₂, H₂ und O₂ kann eine konstante Methanolproduktion erreicht werden. Mit dieser Konfiguration könnte das System entweder Strom aus dem Netz beziehen, um Wasserstoff zu erzeugen, oder Strom über das BHKW liefern. Die daraus resultierenden Kosten für den Gasspeicher und insbesondere die reduzierten Betriebsstunden würden jedoch die Wirtschaftlichkeit des Systems beeinträchtigen.

Das vorgeschlagene Konzept unterscheidet sich in zwei Punkten stark im Vergleich zum gegenwärtigen Stand der Technik der Biogasaufreinigung, der in Kapitel 2.5.2 dargestellt ist. Zuerst wird im Biogas-Oxyfuel-Prozess der gesamte biogene Kohlenstoff für eine Power-to-Fuel-Nutzung durch Verbrennung des gesamten Biogases im BHKW nutzbar gemacht und gleichzeitig weiterhin Strom und Wärme erzeugt. Dies ist bei einer klassischen Biogas-Aufbereitungsanlage nicht möglich. Zweitens unterscheidet sich die Technik der CO₂-Abscheidung grundlegend von anderen Abscheidetechnologien. Während bei klassischen Biogas-Aufbereitungsanlagen CO₂ von einem Biogas getrennt wird, um das gewünschte Produkt Methan zu erhalten, muss beim Biogas-Oxyfuel-Prozess das CO₂ nur durch Kondensation vom Wasser im Abgas getrennt werden. Dies wird erreicht, indem das Biogas mit Sauerstoff verbrannt wird, wodurch die Komplexität der Trennung und der energetische Aufwand erheblich reduziert werden. Ein direkter Vergleich der aktuellen Biogasaufreinigung

mit dem Biogas-Oxyfuel-Prozess System ist jedoch nicht treffend, da die derzeitigen Biogasaufbereitungssysteme nicht zur Erzeugung eines reinen Kohlendioxidstroms, sondern zur Erzeugung von Methan für das Gasnetz ausgelegt sind. Daher sind die jeweiligen Produkte der beiden Systeme unterschiedlich.

Im Vergleich zur industriellen Post-Combustion Abtrennung liefert das Biogas-Oxyfuel-Verfahren ähnliche Abscheidungskosten von 33-88 €/tCO₂, obwohl die CO₂-Produktion mit maximal 6.492 t/a (siehe Tabelle 4-6) erheblich geringer ist, als die derzeitigen industriellen CO₂-Abscheidungsanlagen von bis zu 8,4 Mt/a [227]. Dies ist begründet durch die einfache Abscheidung mit einem Wärmetauscher im Biogas-Oxyfuel-Prozess, der Möglichkeit, das BHKW auch im Oxyfuel-Modus zu betreiben, und die kostenlose Verfügbarkeit von Sauerstoff aus der Elektrolyse. Wenn der Sauerstoff vor Ort erzeugt werden müsste, würde der CO₂-Preis entsprechend steigen. Durch den beschriebenen Rückgang der Förderung von Biogasanlagen in Kapitel 2.5.2, könnte der Verkauf von CO₂ zu Preisen oberhalb der berechneten Abscheidungskosten eine zusätzliche Einnahmequelle für Biogasanlagenbetreibern darstellen.

Die Kopplung einer Power-to-Fuel-Produktion mit der Oxyfuel-Verbrennung von Biogas erweist sich somit abschließend als äußerst vorteilhaft. Der Trennaufwand gegenüber klassischen Biogas-Aufbereitungsanlagen wird signifikant reduziert, während die maximale biogene Kohlenstoffausbeute zur Verfügung gestellt wird. Zudem können mit diesem Konzept auch kleine biogene CO₂-Quellen wirtschaftlich erschlossen werden. Die Kopplung macht jedoch beide Prozesse voneinander abhängig, was bedeutet, dass ein Prozess nicht ohne den anderen ausgeführt werden kann.

4.2 Luft als Kohlenstoffquelle

Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben, kann durch die Abtrennung von Kohlendioxid (engl. direct air capture: DAC) aus der Luft eine Standortunabhängigkeit der Power-to-Fuel Synthese erreicht werden. Somit können Standorte mit besonders vorteilhaften Randbedingungen zur Erzeugung erneuerbarer Energie für die synthetische Kraftstoffproduktion erschlossen werden. Eine Herausforderung in der Abtrennung ist die geringe CO₂-Konzentration, was zu einem erhöhten Energieaufwand führt, wie in der Literaturübersicht in Kapitel 2.5.4 gezeigt. Ziel dieses Unterkapitels ist, den Energieaufwand einer CO₂-Adsorption aus der Umgebungsluft anhand eines erstellten Modells zu analysieren, um den Einfluss der äußeren klimatischen Randbedingungen aufzuzeigen. Dazu wird analog zu Kapitel 4.1 die CO₂-Abtrennung mit einer Methanolsynthese kombiniert und die zwei in Kapitel 2.5.3 vorgestellten Konzepte der Firmen Climeworks und Global Thermostat zusammengeführt. Gekoppelt wird die Synthese mit dem DAC-Verfahren über die überschüssige Prozesswärme der Methanolsynthese. Teile der Ergebnisse des Kapitels 4.2 wurden innerhalb einer im Rahmen der Dissertation betreuten Masterarbeit generiert (siehe Tabelle A-1 im Anhang).

4.2.1 Aufbau des Simulationsmodelles

Das Schema des Power-to-Fuel-Modells zur Analyse des-DAC-Energieverbrauches ist in Abbildung 4-13 dargestellt. Dieses wurde in Matlab Simulink implementiert, um eine standortabhängige, dynamische Simulation zu ermöglichen. Somit kann der in Kapitel 2.5.3 beschriebene, zyklische Verlauf der Ad- und Desorption abgebildet und mit der fluktuierenden Stromerzeugung aus Windstrom kombiniert werden. Die Eingangsgröße des Systems ist die Windgeschwindigkeit v_{Wind} , die pro Zeiteinheit (1 h) elektrische Energie W_{WEA} erzeugt, welche zum Betrieb einer Elektrolyse zur Wasserstoffproduktion genutzt wird. Der Wasserstoff wird in einer kontinuierlich betriebenen Synthese-Anlage zu Methanol weiterverarbeitet, welche zusätzlich einen elektrischen Energiebedarf $W_{el,MeOH}$ aufweist. Das zweite Edukt der Methanolsynthese Kohlendioxid wird durch die Direct-Air-Capture Einheit bereitgestellt, in der CO₂ aus einem Luftstrom $\dot{m}_{Air,in}$ abgetrennt wird. Der Wärmebedarf der DAC-Anlage kann zum Teil durch die Abwärme der Methanol-Anlage Q_{MeOH} gedeckt werden. Der restliche Bedarf wird die durch externe Wärme $\Delta e_{CO_2,th}$ zugeführt. Das abgebildete Modell berechnet diesen zusätzlichen Wärmebedarf und die benötigte elektrische Energie der DAC-Anlage $\Delta e_{CO_2,el}$.

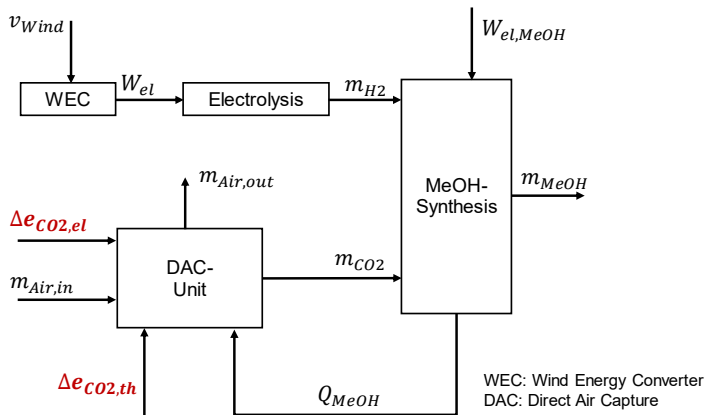


Abbildung 4-13: Oberste Prozessebene des in Matlab-Simulink implementierten Modells zur Analyse der Methanolsynthese aus Windstrom und CO₂ aus der Umgebungsluft. Wind wird über eine Windenergieanlage WEC (engl.: *Wind Energy Converter*) zu Strom und dann in einer Elektrolyse (engl.: *Electrolysis*) in Wasserstoff umgesetzt. Dieser wird zusammen mit CO₂ aus einer DAC-Anlage zu Methanol synthetisiert. Prozesswärme der Methanolsynthese wird zur Abtrennung von CO₂ aus der Luft (engl.: *Air*) genutzt. Werte in Rot werden durch das Modell berechnet.

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Modellierung und der späteren Auswertung der Ergebnisse der DAC-Einheit. Die Modellierung der Komponenten Windenergieanlage, Elektrolyse und Methanolsynthese erfolgt als „Blackbox-Modelle“ mit Literaturangaben. Diese zeichnen sich damit aus, dass sie für einen einzigen Eingangswert, in Abhängigkeit einer hinterlegten Kennlinie, einen Ausgangswert ausgeben. Für die Modellierung der

Methanolsynthese werden die in Tabelle 3-7 aufgeführten Betriebsmittelbedarfe aus Schemme [50] verwendet. Detaillierte Angaben zur Blackbox-Modellierung können dem Anhang D entnommen werden. Im Folgenden wird der Aufbau des Direct-Air-Capture Einheit vorgestellt.

Modellierung der Direct-Air-Capture Einheit

Der Aufbau der DAC-Anlage ist in Abbildung 4-14 dargestellt. Die Anlage setzt sich aus einer Anzahl n an Adsorbern, einem CO₂-Speicher, zwei Dampfspeichern und einem Ventilator zur Durchströmung des Adsorbers mit Luft und einer Vakuumpumpe zusammen. Wie in Abbildung 4-14 zu entnehmen, sind die Massen- und Energieströme entweder zeitlich konstant oder zyklisch. Die zyklischen Energie- und Massenströme fallen lediglich bei bestimmten Prozessschritten der Adsorber an, beispielsweise die CO₂-Produktion. Ein CO₂-Speicher gleicht die schwankende CO₂-Produktion $\dot{m}_{CO_2,prod}$ aus, sodass ein konstanter CO₂-Massenstrom \dot{m}_{CO_2} die DAC-Anlage verlässt. Dieser konstante CO₂-Massenstrom wird von der Methanol-Anlage vorgegeben und entspricht der CO₂-Menge, die erforderlich ist, um den ebenfalls konstanten Wasserstoffstrom zu Methanol umzusetzen. Der konstante Strom an Wasserstoff kann durch die Implementierung eines Wasserstoff-Pufferspeichers erreicht werden. Die Abwärme der Methanol-Synthese \dot{Q}_{MeOH} ist konstant. Da aber kein konstanter Wärmebedarf im System herrscht, wird die Methanol-Abwärme in den Dampfspeicher mit dem höchsten Temperaturniveau von 125 °C zusammen mit dem externen Wärmebedarf $\Delta e_{CO_2,th}$ eingespeist. Der zweite Dampfspeicher hält bei 45,8 °C die Dampfmenge zur Spülung (engl.: *Purge*) des Adsorbers unter Vakuum vor.

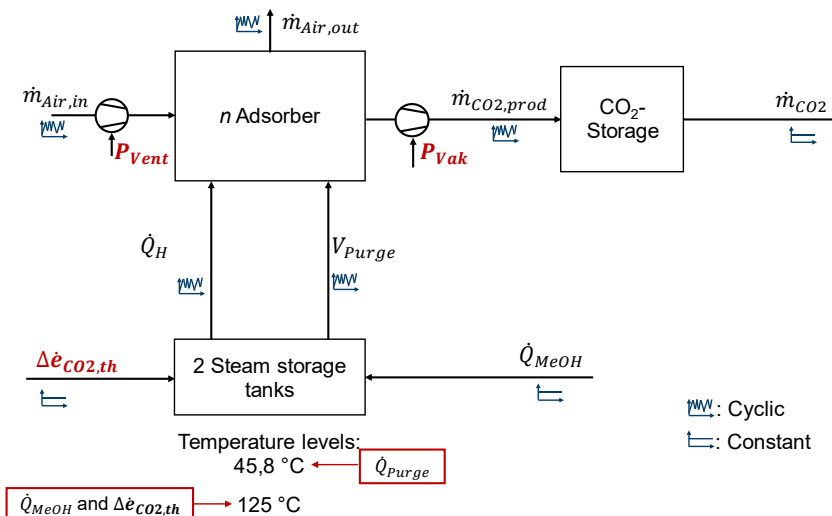


Abbildung 4-14: Zweite Prozessebene des DAC-Simulationsmodells: Aufbau der DAC-Einheit mit Adsorbern, CO₂- und Dampfspeichern. Die Dampfspeicher (engl.: *steam storage tanks*) liegen dabei auf zwei Temperaturniveaus.

Die Anzahl an Adsorbern in der DAC-Anlage ist variabel, beträgt jedoch mindestens zwei, damit eine Wärmeintegration zwischen den Adsorbern stattfinden kann. Die Wärmeintegration orientiert sich dabei an dem DAC-Verfahren von Global Thermostat [271], siehe Abbildung 2-24.

Nachdem aus Abbildung 4-13 der Fokus auf die DAC-Einheit gelegt und deren Aufbau nun vorgestellt wurde, wird im Folgenden aus Abbildung 4-14 der Fokus auf die Modellierung des Adsorbers gelegt. Dieser bestimmt maßgeblich den thermischen und elektrischen Wärmebedarf der DAC-Anlage. Die Modellierung der CO₂- und Dampfspeicher kann Anhang D entnommen werden.

Modellierung und Aufbau der Adsorber-Einheit

Durch den Adsorber, inklusive des darin enthaltenen Adsorptionsmaterials und der Peripherie zur Druckabsenkung und Durchströmung, werden die folgenden energetischen Kennwerte der DAC-Anlage beeinflusst:

- Energiebedarf des Ventilators W_{Vent} durch den Druckverlust Δp_{Vent} und die CO₂-Abtrennungsrate Δw_{CO_2} der Adsorbensschüttung,
- Energiebedarf der Vakuumpumpe W_{Vak} durch die Porosität und Dichte des Adsorbensschüttung,
- Wärmebedarf während des Desorptionsschrittes durch die Eigenschaften des Adsorptionsmaterials.

Der CO₂-abhängige Energiebedarf des Ventilators W_{Vent} ist nach Kapitel 2.5.3 vom Druckverlust der Strömung durch den Adsorber Δp_{Vent} , dem Wirkungsgrad des Ventilators η_{Vent} , sowie der CO₂-Abtrennungsrate Δw_{CO_2} , sowie der CO₂-Konzentration in der Luft $c_{CO_2, Luft}$ abhängig, siehe Gl. 2-10. Die Angaben der verwendeten Parameter sind in Tabelle 4-7 aufgeführt. Zur Bestimmung des Energiebedarfes der Vakuumpumpe, ist der Aufbau eines Adsorbers in Abbildung 4-15 dargestellt. Dieser weist eine zylindrische Form mit dem Durchmesser D auf, welche mit einer Adsorbensschüttung mit der Dichte $\rho_{Schütt}$ gefüllt ist. Dabei sind h die Adsorberhöhe und d der Partikeldurchmesser. Die Werte für die charakteristischen Größen des Adsorbers sind Roestenberg et al. [275] entnommen und in Tabelle 4-7 aufgeführt. Die Porosität der Schüttung ist $\epsilon = 0,375$. Dabei gibt die Porosität

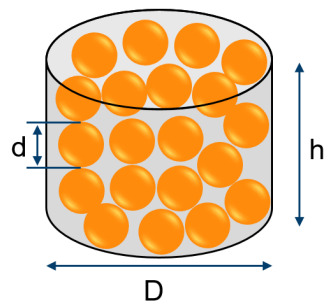


Abbildung 4-15: Adsorber mit Durchmesser D , Schütthöhe h und Partikeldurchmesser d

an, welcher Anteil des Adsorbervolumens nicht von der Schüttung eingenommen wird. Dieses Volumen V_{frei} muss im Desorptionsschritt evakuiert werden und hat somit Einfluss auf den Energiebedarf der Vakuumpumpe W_{Vak} . Das Volumen wird mit der Masse an Adsorbens m_{Ads} und der Dichte der Schüttung $\rho_{Schütt}$ (siehe Tabelle 4-7) berechnet. Dabei lässt sich m_{Ads} mithilfe der Adsorptionskapazität κ_{CO_2} in Abhängigkeit der adsorbierten CO₂-Menge m_{CO_2} ausdrücken:

$$V_{frei} = \epsilon \cdot V_{Adsorber} = \epsilon \frac{m_{Ads}}{\rho_{Schütt}} = \epsilon \frac{m_{CO_2}}{\kappa_{CO_2} \cdot \rho_{Schütt}} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Der Energiebedarf der Vakuumpumpe W_{Vak} ergibt sich danach in Abhängigkeit der Druckdifferenz und des Wirkungsgrades der Vakuumpumpe (modelliert als Verdichter, Wirkungsgrad=0,76, siehe Tabelle 3-3) zu

$$W_{Vak} = \frac{V_{frei} \cdot \Delta p_{ges}}{\eta_{Vak}} \quad \text{Gl. 4-13}$$

Zuletzt hat das gewählte Adsorbensmaterial einen maßgeblichen Einfluss auf den Wärmebedarf der CO₂-Adsorption. Als Adsorptionsmaterial wird das Adsorbens APDMS-NFC-FD gewählt, da dieses über eine Adsorptionskapazität im mittleren Bereich $\kappa_{CO_2} = 0,955 \frac{mol_{CO_2}}{kg_{Ads}} = 42,02 \frac{g_{CO_2}}{kg_{Ads}}$, verfügt, vergleiche Abbildung 2-21. Die Kapazität des Adsorbens wird hierbei als konstant betrachtet. Da die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur ebenfalls einen Einfluss auf die Kapazität aufweisen (siehe Kapitel 2.5.3), wurde eine Parametervariation in Abbildung A-12 im Anhang durchgeführt.

Parallel zur CO₂-Adsorption findet ebenfalls eine Adsorption von Wasser statt. Die Aufnahmekapazität von Wasser κ_{H_2O} ist dabei abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit φ und wird durch lineare Interpolation mit Literaturwerten von Climeworks [296] bestimmt:

$$\kappa_{H_2O} = 3 \frac{mol_{H_2O}}{kg_{Ads}} + \frac{\varphi - 0,4}{0,8 - 0,4} \left(5 \frac{mol_{H_2O}}{kg_{Ads}} \right) \quad \text{Gl. 4-14}$$

Für die Adsorption von Wasser wird keine Adsorptionsrate berücksichtigt. Stattdessen wird angenommen, dass am Ende der Adsorptionsphase das Adsorbens jeweils mit Wasser gesättigt ist. Für die adsorbierte Wassermenge gilt dann

$$m_{H_2O,ad} = \kappa_{H_2O} M_{H_2O} m_{Ads} = \kappa_{H_2O} M_{H_2O} \cdot \frac{m_{CO_2}}{\kappa_{CO_2}} \quad \text{Gl. 4-15}$$

Tabelle 4-7: Parameter zur Berechnung des thermischen und elektrische Energiebedarfes des Adsorbers

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Literatur
Partikeldurchmesser des Adsorbens	d	mm	5	[275]
Adsorberhöhe	h	m	0,5	[275]
Schüttdichte	$\rho_{Schütt}$	$\frac{kg}{m^3}$	400	[275]
Porosität der Schüttung	ϵ	–	0,375	[275]
Druckdifferenz Vakuumpumpe	Δp_{ges}	Pa	90.000	
Wirkungsgrad Ventilator	η_{Vent}	%	50	[272]
Druckverlust bei Durchströmung	Δp_{Vent}	Pa	150	[271]
CO ₂ -Abtrennungsrate aus der Luft	Δw_{CO_2}	%	55	[271]
Volumenanteil CO ₂ in Luft	$v_{CO_2, Luft}$	ppm	408	[332]
Dichte Luft	ρ_{Luft}	kg/m^3	1,204	
Adsorptionsrate von CO ₂	r_{Ad}	$\frac{g_{CO_2}}{kg_{Ads} h}$	20,07	[283]
Adsorptionskapazität für CO ₂	κ_{CO_2}	$\frac{g_{CO_2}}{kg_{Ads}}$	42,02	[284]
Wärmekapazität des Adsorbens	c_{Ads}	$\frac{kJ}{kg K}$	1,4	[296]
Desorptionsenthalpie CO ₂	$\Delta h_{Des, CO_2}$	$\frac{kJ}{mol}$	70	[296]
Desorptionsenthalpie H ₂ O	$\Delta h_{Des, H_2O}$	$\frac{kJ}{mol}$	47	[296]
Verdampfungsenthalpie H ₂ O	Δh_v	$\frac{kJ}{kg}$	2.260	[296]

Prozesszyklus der DAC-Einheit

Nachdem die Modellierung der DAC-Einheit erläutert wurde, zeigt Abbildung 4-16 die Prozessschritte, welche ein Adsorber zyklisch durchläuft. Dabei sind elektrische Energieaufwände in Gelb, Wärmequellen in Rot und Wärmesenken in Blau hinterlegt. Der Verlauf der Prozessschritte orientiert sich an den acht in Kapitel 2.5.3 vorgestellten Schritten des Verfahrens von Climeworks [296]. Durch die zusätzliche Wärmeintegration nach dem Konzept von Global Thermostat [271] steigt die Anzahl an Prozessschritten von acht auf elf an. Die zusätzlichen Prozessschritte sind Schritte (2), (3), und (10). Folgend werden die wichtigsten Charakteristika der elf Prozessschritte, inklusive der jeweiligen Energiebedarfe und der Energieintegration, vorgestellt. Eine genaue Beschreibung der implementierten, mathematischen Zusammenhänge in Matlab je Prozessschritt kann Anhang D entnommen werden.

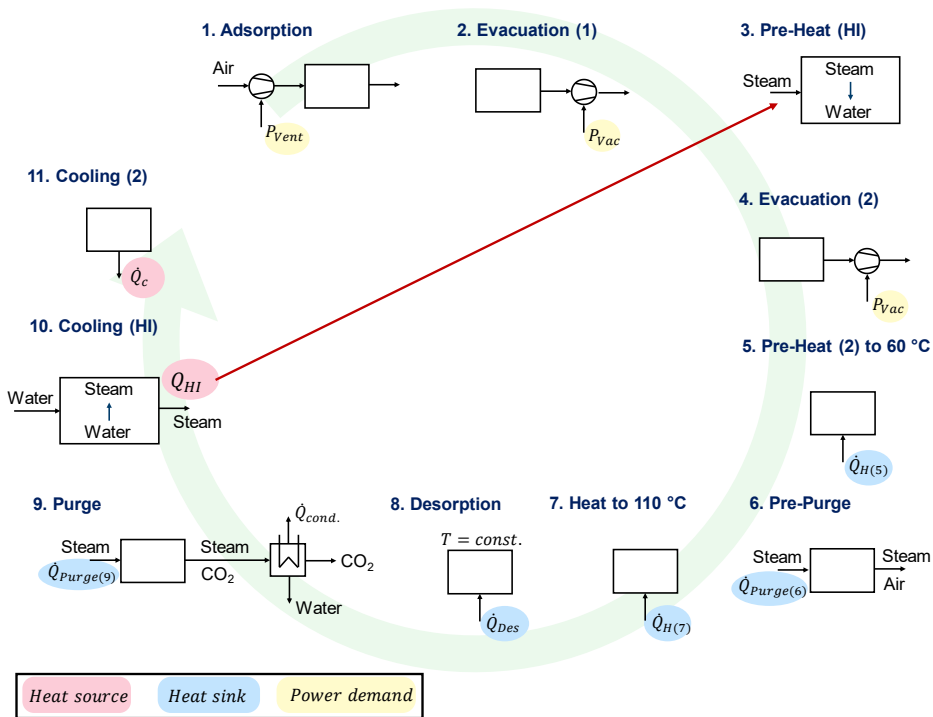


Abbildung 4-16: Prozesszyklus eines Adsorbers inklusive zu- und abgeführter Energieflüsse. Die mit rotem Pfeil dargestellte Wärmeintegration HI (engl. *heat integration*) wird von einem benachbarten Adsorber zur Verfügung gestellt, der sich gerade im Prozessschritt (10) befindet. Der Adsorber ist stets als Rechteck dargestellt.

In Schritt (1) in Abbildung 4-16 wird während der Adsorptionsphase Luft durch den Adsorber geführt. Hierfür wird ein Ventilator installiert, der eine Leistung P_{Vent} benötigt und somit den ersten Teil des elektrischen Energiebedarfes der DAC-Einheit nach Gl. 2-10 ausmacht. Wasser und CO₂ werden adsorbiert. Dabei wird die Menge an mitadsorbiertem Wasser mithilfe der vorherrschenden relativen Luftfeuchtigkeit am Standort nach Gl. 4-15 bestimmt. Sobald der Adsorber mit CO₂ in Abhängigkeit der in Tabelle 4-7 aufgeführten Adsorptionsrate und -kapazität gesättigt ist, folgt die erste Drucksenkung in Schritt (2). Eine Vakuumpumpe senkt den Druck nach Gl. 4-13 auf den standortabhängigen Satttdampfdruck des benachbarten Adsorbers, sodass Schritt (3), die Heizphase durch Wärmeintegration (HI), folgen kann. Hier wird ein Teil der Abwärme eines benachbarten Adsorbers, welcher sich in Schritt (10) befindet, zurückgewonnen und zum Aufheizen genutzt. Die Abwärme wird in Form von Dampf abgegeben. Der Dampf kondensiert dabei im Adsorber und heizt diesen auf, vergleiche Abbildung 2-24. Die erreichbare Temperatur ist von der standortabhängigen Einflussfaktoren Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit abhängig. Darauf folgt in Schritt (4) eine weitere Drucksenkung im Adsorber auf den Desorptionsdruck von 100 mbar. Somit setzt sich der Energiebedarf der Vakuumpumpe W_{vak} aus den Einzelbedarfen aus Schritt (2) und (4) nach Gl. 4-13 zusammen. In Schritt (5) wird der Adsorber, inklusive des adsorbierten CO₂ und

Wassers, weiter auf eine Temperatur von 60 °C aufgeheizt. Danach erfolgt der Pre-Purge in Schritt (6). Hierbei wird die im Adsorber eingeschlossene Luft durch Dampf verdrängt. Dadurch wird sichergestellt, dass das Adsorptionsmaterial keinen Schaden nimmt, indem es Sauerstoff bei hohen Temperaturen ausgesetzt wird. In Schritt (7) wird auf die Desorptionstemperatur von 110 °C geheizt, bevor in Schritt (8) bei konstanter Temperatur die benötigte Desorptionswärme Q_{Des} bereitgestellt wird und somit Wasser und CO₂ desorbieren. In diesen beiden Schritten steht die Abwärme der Methanolsynthese aus dem Dampfspeicher und die zusätzliche externe Wärme $\Delta e_{CO_2,th}$ zur Verfügung. Im darauffolgenden Purge-Schritt (9) werden die desorbierten Stoffe H₂O und CO₂ mit Dampf aus dem Adsorber herausgespült. Das Gasgemisch wird in einem Kondensator vom Wasser getrennt. Die dabei anfallende Kondensationswärme liegt aufgrund des vorliegenden Desorptionsdruckes von 100 mbar unterhalb der Satttdampf Temperatur von 45,8 °C und stellt somit keine attraktive Wärmequelle dar. Das abgetrennte Wasser wird zur erneuten Dampferzeugung genutzt. In der Kühlphase durch Wärmeintegration (Schritt (10)), wird Wasser in den Adsorber eingespritzt, welcher noch die Desorptionstemperatur von 110 °C aufweist. Dieses verdunstet und kühlt dadurch den Adsorber. Der entstandene Dampf wird in einen benachbarten Adsorber geleitet, der durch die Kondensation dieses Dampfes aufgeheizt wird (Schritt (3) des benachbarten Adsorbers). Von der Kühlleistung $\dot{Q}_{K(1)}$ kann unter Berücksichtigung der minimalen Temperaturdifferenzen zwischen Dampf und Adsorbieren der Anteil der nutzbaren Wärmeintegration \dot{Q}_{HI} zurück gewonnen werden. Abschließend wird in Schritt (11) der Adsorber weiter auf eine Temperatur von 60 °C gekühlt. Der dabei freiwerdende Energiestrom $\dot{Q}_{K(2)}$ wird nicht weiter genutzt. Anschließend werden die Druckventile geöffnet, wodurch sich Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur im Adsorber wiedereinstellen und ein neuer Zyklus beginnen kann.

Nach der der Beschreibung der Prozessschritte aus Abbildung 4-16 setzt sich der Energiebedarf Δe_{CO_2} der DAC-Einheit aus einer elektrischen $\Delta e_{CO_2,el}$ und thermischen $\Delta e_{CO_2,th}$ Komponente zusammen, siehe Gl. 4-16. Dabei besteht der elektrische Energieaufwand nach Gl. 4-17 aus den Energieaufwänden für Ventilator und Vakuumpumpe (gelb in Abbildung 4-16). Der thermische Aufwand ist die Differenz aus Wärmesenken $\sum Q_{Senken}$ und nutzbaren Wärmequellen $\sum Q_{Quellen}$, siehe Gl. 4-18. Die Wärmesenken $\sum Q_{Senken}$ (Gl. 4-19) setzen sich dabei aus dem Heizbedarf $\sum Q_{Heiz}$ in den Schritten (5) und (7), der Desorptionswärme Q_{Des} und dem Wärmebedarf zur Erzeugung des Purge-Dampfes $\sum Q_{Purge}$ in den Schritten (6) und (9) zusammen (blau in Abbildung 4-16). Als Wärmequellen $\sum Q_{Quellen}$ (Gl. 4-20) können die in Abbildung 4-16 in Rot hinterlegte Wärmeintegration durch Dampferzeugung (Schritt (3) mit (10)) und zusätzlich noch die Abwärme der Methanolsynthese Q_{MeOH} genutzt werden.

$$\Delta e_{CO_2} = \Delta e_{CO_2,el} + \Delta e_{CO_2,th} \quad \text{Gl. 4-16}$$

$$\Delta e_{CO_2,el} = W_{el,DAC} = W_{Vent} + W_{Vak} \quad \text{Gl. 4-17}$$

$$\Delta e_{CO_2,th} = \sum Q_{Senken} - \sum Q_{Quellen} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 4-18}$$

$$\sum Q_{Senken} = \sum Q_{Heiz} + Q_{Des} + \sum Q_{Purge} \quad \text{Gl. 4-19}$$

$$\sum Q_{Quellen} = Q_{HI} + Q_{MeOH} \quad \text{Gl. 4-20}$$

In der folgenden energetischen Auswertung wird die Zusammensetzung des Energiebedarfes Δe_{CO_2} für zwei Standorte mithilfe des vorgestellten Systems untersucht. Das Modellverhalten der simulierten DAC-Einheit, inklusive dem zeitabhängigen, zyklischen Verlauf der Ad- und Desorption im Adsorber kann Abbildung A-11 im Anhang D entnommen werden.

4.2.2 Energetische Auswertung

Im vorherigen Kapitel wurden die Modellierung und der Ablauf der CO₂-Abtrennung des erstellten DAC-Prozesses vorgestellt. Dabei zeigte sich durch Gl. 4-14 direkt, dass die Luftfeuchtigkeit am Standort einen Einfluss auf die mitadsorbierte Menge Wasser und somit den Energieverbrauch hat. Gleiches trifft auf die vorliegende Umgebungstemperatur zu, da im Desorptionsschritt das System von dieser auf 110 °C aufgewärmt werden muss. Für die Analyse des energetischen Aufwandes der CO₂-Abtrennung aus der Luft wird daher das beschriebene Modell an zwei exemplarischen Standorten mit guten Bedingungen zur Windenergieerzeugung, aber ansonsten gegensätzlichen klimatischen Bedingungen untersucht. Anhand des von der *Technical University of Denmark* verfügbaren Global Wind Atlas [333] wurden die beiden Standorte Patagonien, mit Längen- und Breitengrad (-52° | -70°), und Westsahara, mit Längen- und Breitengrad (21,5° | -15,5°) ausgewählt. Aus dem Copernicus Climate Data Store [334] können anschließend für diese Standorte die Winddaten in stündlicher Auflösung und 100 Metern Höhe, sowie die Verläufe von Umgebungs- T_U und Taupunkttemperaturen T_{tau} für das Jahr 2019, abgerufen werden. Aus der Taupunkttemperatur kann mit der August-Roche-Magnus-Gleichung die relative Luftfeuchtigkeit bestimmt werden [335].

$$\varphi = \frac{\exp\left(\frac{17,625 * T_{tau}}{243,04 + T_{tau}}\right)}{\exp\left(\frac{17,625 * T_U}{243,04 + T_U}\right)} \quad \text{Gl. 4-21}$$

In Tabelle 4-8 sind die Mittelwerte der Windgeschwindigkeiten, Temperaturen und Luftfeuchtigkeitswerte für die Standorte zusammengefasst. Dabei werden für die Modellierung der DAC-Einheit die angegebenen Mittelwerte für T_U und φ genutzt, was den Modellierungsprozess vereinfacht. Insbesondere ermöglicht dieses Vorgehen die Berechnung eines konstanten CO₂-spezischen Energiebedarfes. Für die Berechnung des Energiebedarfs stellt die Verwendung von Mittelwerten der Umgebungstemperaturen keinen

Genauigkeitsverlust dar, da sich hohe und niedrige Werte zum bestimmten, mittleren Energiebedarf ausgleichen. Durch die Annahme von mittleren Luftfeuchtigkeitswerten wird jedoch ein Einfluss auf die Adsorbenskapazität vernachlässigt. Nach Wurzbacher [292] fällt die Kapazität der CO₂- Aufnahme insbesondere bei einer Luftfeuchtigkeit unter 20 % ab (siehe Kapitel 2.2).

Tabelle 4-8: Gegenüberstellung der beiden Standorte Patagonien und Westsahra mit den jeweiligen Wetterdaten des Copernicus Climate Data Store [334]

Parameter	Patagonien	Westsahara
Koordinaten	-52° -70°	21,5° -15,5°
Mittlere Windgeschwindigkeit	9,8 m/s	8 m/s
Mittlere Umgebungstemperatur T_U	7,3 °C	26,4 °C
Mittlere Luftfeuchtigkeit φ	64,52%	27,25%

Abbildung 4-17 zeigt die Ergebnisse der standortabhängigen Energiebedarfe als t^* -Q-Diagramm. Aufgetragen sind für Patagonien und die Westsahara die Temperaturverläufe der Wärmesenken und -quellen nach Abbildung 4-16 über die ab-, bzw. zugeführte Wärmemengen. Insgesamt lässt sich aus Abbildung 4-17 somit der standortabhängige thermische Energiebedarf der CO₂-Abtrennung $\Delta e_{CO_2,th}$ ablesen. Im Folgenden werden die Ergebnisse detailliert erläutert.

In den blauen Strichlinien in Abbildung 4-17 sind die Wärmesenken aufgetragen, deren Summe $\sum Q_{Senken}$ jeweils unter den t^* -Q-Diagrammen abgelesen werden kann. Dabei sind die Temperaturniveaus der Wärmesenken für die spätere Wärmeintegration um 15 K angehoben:

$$T_{Senken}^* = T_{Senken} + 15 K \quad \text{Gl. 4-22}$$

Der erste Teil dieser Wärmebedarfe $\sum Q_{Heiz}$ setzt sich nach Gl. 4-23 zusammen. Neben der Aufheizung der Adsorbermasse und den adsorbierten Stoffen CO₂ und H₂O wird das Miterwärmen der eingeschlossenen Luft in Schritt (5), beziehungsweise auch des eingeschlossenen Dampfes im Adsorber in Schritt (7) mitberücksichtigt.

$$\begin{aligned} \sum Q_{Heiz} = & \left(m_{CO_2} \left(\frac{c_{Ads}}{\kappa_{CO_2}} + c_{CO_2} \right) + m_{H_2O,ad} c_{H_2O} \right) (110 \text{ °C} - T_U) + \\ & V_{frei} (\rho_{Luft} c_{Luft} (60 \text{ °C} - T_U) + \rho_{D,100 \text{ mbar}} c_{Dampf} (110 \text{ °C} - 45,8 \text{ °C})) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-23}$$

$\sum Q_{Heiz}$ ist demnach abhängig von den Adsorbereigenschaften, der Umgebungstemperatur des Standorts und von der Luftfeuchtigkeit φ . Je größer φ , desto mehr Wasser $m_{H_2O,ad}$ wird zusammen mit CO₂ adsorbiert und desto mehr Wasser muss auf 110 °C miterhitzt werden. Gleichzeitig steigt der Energiebedarf mit sinkender Umgebungstemperatur. Die Kombination dieser beiden Effekte ist in Abbildung 4-17 jeweils im eigenzeichneten Anteil $\sum Q_{Heiz}$ der beiden Standorte zu erkennen. Durch die geringe Umgebungstemperatur und die höhere

Menge an mitadsorbiertem Wasser liegt ΣQ_{Heiz} in Patagonien um 51 % höher, als in der Westsahara. Alle Zahlenwerte der Wärmequellen und -senken aus Abbildung 4-17 sind dabei in Tabelle 4-9 aufgeführt. In der zweiten und dritten Zeile in Tabelle 4-9 sind die beiden Bestandteile der zweiten Wärmesenke Q_{Des} aufgetragen, welche sich nach Gl. 4-24 zusammensetzt.

$$Q_{Des} = m_{CO_2} \Delta h_{Des,CO_2} + m_{H_2O,ads} \Delta h_{Des,H_2O} \quad \text{Gl. 4-24}$$

Q_{Des} ist somit lediglich von der Luftfeuchtigkeit abhängig, da durch die konstante CO₂-Aufnahmekapazität κ_{CO_2} an beiden Standorten die gleiche Menge CO₂ je Zyklus aufgenommen wird. Demgegenüber wird in Patagonien deutlich mehr Wasser mit adsorbiert, als in der Westsahara. Dies führt zu dem auch in Abbildung 4-17 deutlich erkennbaren Anstieg Q_{Des} der benötigten Desorptionswärme.

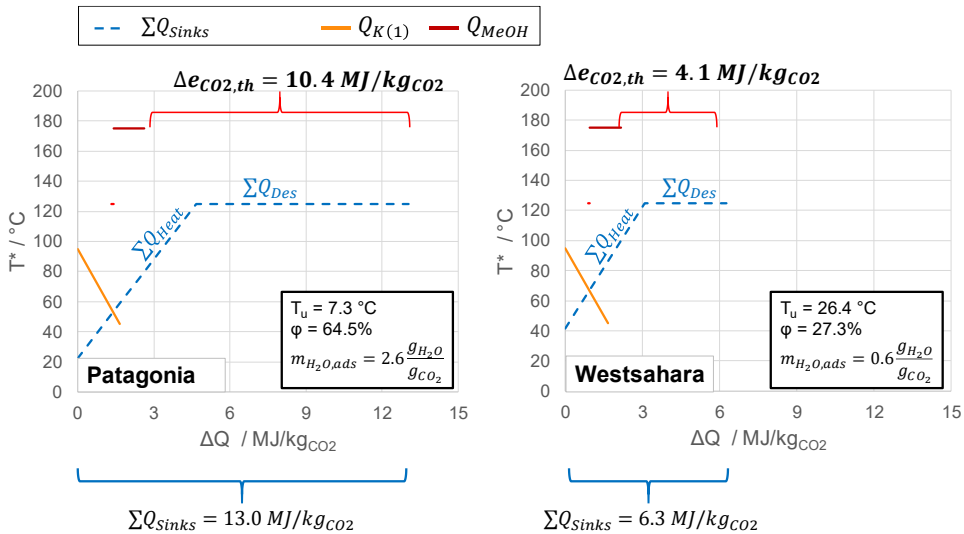


Abbildung 4-17: Ergebnisse des thermischen Energiebedarfes $\Delta e_{CO_2,th}$ für die beiden Standorte Patagonien und Westsahara.

Der letzte Anteil der Wärmesenken ΣQ_{Purge} lässt sich mit Gl. 4-25 berechnen. Der Wärmebedarf muss zweimal je Zyklus aufgebracht werden, einmal für den Pre-Purge (Schritt 6) und einmal für den eigentlichen Purge (Schritt 9) und ist standortunabhängig. Tabelle 4-9 zeigt, dass ΣQ_{Purge} mit 0,01 MJ/kg_{CO₂} einen gegenüber den beiden anderen Wärmesenken sehr geringen Anteil ausmacht.

$$\Sigma Q_{Purge} = 2 \rho_{D,100 \text{ mbar}} \Delta h_v V_{frei} \quad \text{Gl. 4-25}$$

Insgesamt ergeben sich durch Aufsummieren der drei Wärmesenken ein Wärmebedarf $\sum Q_{Senken}$ für Patagonien von 13,0 MJ/kgCO₂ und für die Westsahara 6,3 MJ/kgCO₂. Der Unterschied der beiden Standorte beträgt somit 6,8 MJ/kgCO₂, wobei von diesem Betrag allein 5,2 MJ/kgCO₂ auf den Unterschied im Bedarf an H₂O-Desorptionswärme Q_{Des,H_2O} entfallen, siehe Tabelle 4-9. Die Desorptionswärme des in Patagonien zusätzlich adsorbierten Wassers verursacht damit etwa 77 % des Unterschieds im Wärmebedarf.

Dieser Wärmebedarf kann durch die in Abbildung 4-17 in vollen Linien eingezeichneten Wärmequellen reduziert werden. Die erste Wärmequelle ist die Abwärme des benachbarten Adsorbers, der sich in der Phase Kühlen durch Wärmeintegration (Schritt 10) befindet. Da für die Wärmeintegration die zweifache minimale Temperaturdifferenz beachtet werden muss (siehe Abbildung 2-24), wird die Temperatur des zu kühlenden Adsorbers angepasst.

$$T_K^* = T_K - 15 \text{ K} \quad \text{Gl. 4-26}$$

Damit kann der nutzbare Anteil Q_{HI} der freiwerdenden Kühlenergie $Q_{K(1)}$ des Adsorbers in Schritt (10) aus Abbildung 4-17 am Schnittpunkt der in orange eingetragenen Geraden der Kühlenergie und der Geraden der Wärmesenke $\sum Q_{Heiz}$ abgelesen werden. $Q_{K(1)}$ ist dabei standortunabhängig, da in Schritt (10) bereits H₂O und CO₂ desorbiert sind und nur der jeweils gleiche Adsorber von 110 °C auf 60 °C abgekühlt wird. Tabelle 4-9 zeigt, dass aufgrund der niedrigeren Umgebungstemperatur in Patagonien ein höherer Anteil Q_{HI} zurückgewonnen werden kann, als in der Westsahara. Am Schnittpunkt der beiden Geraden kann ebenfalls die Siedetemperatur T_s des Wassers, das zum Kühlen durch Wärmeintegration (Schritt 10) verwendet wird, abgelesen werden. Die Siedetemperatur beträgt in Patagonien 55,0 °C und in der Westsahara 68,2 °C. Daraus lässt sich der erforderliche Druck der Wärmeintegration, auf den die Adsorber in Schritt (2) gebracht werden, bestimmen. Dieser Druck entspricht dem Sattedampfdruck des verwendeten Wassers und beträgt in Patagonien 0,16 bar und in der Westsahara 0,29 bar.

Weitere Wärmequellen in Abbildung 4-17 sind der Nieder- (ND) und der Mitteldruckdampf (MD) der Methanolsynthese Q_{MeOH} . Diese können unter Berücksichtigung der einfachen minimalen Temperaturdifferenz genutzt werden. Da auf die Temperatur des Wärmebedarfs bereits 15 K addiert wurden, gilt $T_{ND}^* = T_{ND} = 125 \text{ °C}$ und $T_{MD}^* = T_{MD} = 175 \text{ °C}$.

Nachdem alle Wärmequellen genutzt wurden, reduziert sich der gesamte thermische Energiebedarf auf die in der Ergebniszeile in Tabelle 4-9 gezeigten Werte $\Delta e_{CO_2,th}$. Das Temperaturniveau von $\Delta e_{CO_2,th}$ liegt dabei bei der Desorptionstemperatur von 110 °C. Durch die Definition eines Wärmedeckungsgrades ϑ (Gl. 4-27) in Gl. 4-27 können die Anteile an intern gedeckter Wärme des Systems je nach Standort verglichen werden.

$$\vartheta = 1 - \frac{\Delta e_{CO_2,th}}{\sum Q_{Senken}} \quad \text{Gl. 4-27}$$

Der Wärmedeckungsgrad liegt in Patagonien bei 20,0 % und in der Westsahara bei 34,5 %. Ohne die Kopplung der DAC-Einheit mit der Methanolsynthese geht ϑ in Patagonien um 9,8 %-pkt. und in der Westsahara um 20,3 %-pkt. zurück. Somit trägt die Kopplung in beiden Fällen wesentlich zur Wärmedeckung bei.

Der Wärmebedarf der DAC-Einheit ist damit für die beiden Standorte bestimmt. Insgesamt muss nach Tabelle 4-9 in Patagonien für das aufgestellte System 10,4 MJ und in der Westsahara 4,1 MJ an thermischer Energie aufgebracht werden, um ein Kilogramm CO₂ aus der Luft zu trennen.

Tabelle 4-9: Zusammensetzung der Wärmequellen und -senken aus Abbildung 4-17 mit Angabe der jeweiligen Schritte, an denen sie anfallen. Alle Werte sind auf MJ/kgCO₂ normiert

Anteile Q_{Senken} , bzw. $Q_{Quellen}$		Schritt	Patagonien	Westsahara
ΣQ_{Senken}	ΣQ_{Heiz}	(5) & (10)	4,66	3,09
	Q_{Des,CO_2}	(8)	1,59	1,59
	Q_{Des,H_2O}	(8)	6,78	1,57
	ΣQ_{Purge}	(6) & (9)	0,01	0,01
$Q_{K(1)}$		(10)	1,67	1,67
$\Sigma Q_{Quellen}$	Q_{WI} (nutzbarer Anteil von $Q_{K(1)}$)	(10)→(3)	1,33	0,89
	Q_{MeOH}	(1)-(11)	1,27	1,27
$\Delta e_{CO_2,th} = \Sigma Q_{Senken} - \Sigma Q_{Quellen}$			10,43	4,09

Der elektrische Energieverbrauch $\Delta e_{CO_2,el}$ setzt sich aus den definierten Energiebedarfen zum Betrieb des Ventilators und der Vakuumpumpe zusammen (siehe Gl. 2-10 und Gl. 4-13) und ist demnach Standortunabhängig. Mithilfe der in Tabelle 4-7 definierten Werte ergeben sich die in Tabelle 4-10 aufgeführten Werte der Energieverbräuche. Der Energiebedarf des Ventilators dominiert hier den gesamten elektrischen Energiebedarf $\Delta e_{CO_2,el}$.

Somit ist der CO₂-Abtrennungsaufwand Δe_{CO_2} für das aufgestellte System in den beiden betrachteten Standorten bestimmt. Die daraus resultierenden Schlussfolgerungen werden im nächsten Unterkapitel diskutiert.

Tabelle 4-10: Elektrische Energiebedarfe der DAC-Einheit in MJ/kgCO₂

Parameter	Werte	Gleichung
W_{Vent}	0,736	Gl. 2-10
W_{Vak}	0,003	Gl. 4-13
$\Delta e_{CO_2,el} = W_{Vent} + W_{Vak}$	0,739	

4.2.3 Diskussion und Zwischenfazit der Luft als Kohlenstoffquelle

Durch Aufsummieren der in Tabelle 4-9 und Tabelle 4-10 aufgeführten thermischen und elektrischen Energiebedarfe ergeben sich die Energiebedarfe Δe_{CO_2} der DAC-Einheit zu 4,8 MJ/kg_{CO₂} am Standort Westsahara und 11,2 MJ/kg_{CO₂} am Standort Patagonien. Abbildung 4-18 zeigt, dass dieser Unterschied einen deutlichen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Methanolsynthese hervorruft. Aufgetragen sind im oberen Diagramm der in Kapitel 3.4.1 definierte Power-to-Methanol Wirkungsgrad über der am Standort vorliegenden, relativen Luftfeuchtigkeit für die beiden Umgebungstemperaturen der untersuchten Standorte. Mit den Punkten sind jeweils die Kombination aus Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur der Westsahara, beziehungsweise Patagonien eingetragen. Im unteren Diagramm ist die mitadsorbierte Masse an Wasser, ebenfalls in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit, nach Gl. 4-15 aufgetragen. Im Vergleich der beiden Standorte ist ersichtlich, dass in Patagonien mit 2,6 g_{H₂O}/g_{CO₂} deutlich mehr Wasser mit adsorbiert wird, als in der Westsahara mit 0,6 g_{H₂O}/g_{CO₂}. Dies bewirkt, dass der in Tabelle 4-9 gezeigte Desorptionsenthalpie des Wassers Q_{Des,H_2O} in Patagonien um den Faktor des Quotienten der beiden Adsorptionsraten von Wasser (2,6/0,6=4,31) höher ist, als in der Westsahara. Zusätzlich steigt der Heizbedarf $\sum Q_{Heiz}$. Somit kann die am Standort vorliegende Luftfeuchtigkeit als bedeutender Einflussfaktor definiert werden, da der Power-to-Methanol-Wirkungsgrad für die Differenz der Luftfeuchtigkeit von 37,2 % um 9 %-pkt. steigt. Zu beachten ist jedoch, dass Standorte mit einer Luftfeuchtigkeit von weniger als 20 % für die verwendete Technologie nicht in Frage kommen, da die Adsorptionskapazität nach Wurzbacher [292] bis 0 % Luftfeuchtigkeit um die Hälfte zurück geht. Der hier ausgewählte Standort Westsahara mit einer durchschnittlichen Luftfeuchtigkeit von 27,3 % ist damit bereits am unteren Rand der tolerierbaren Luftfeuchtigkeit. Die generelle Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von der Luftfeuchtigkeit kann zudem ebenfalls einen Einfluss auf die Energiebilanz des Systems aufweisen. Der Einfluss der Adsorptionskapazität auf den Energiebedarf zeigt eine Parametervariation in Abbildung A-12 im Anhang. Als zweiten Einflussfaktor kann anhand Abbildung 4-18 die Umgebungstemperatur identifiziert werden. Für die 19,1 K Temperaturdifferenz der Standorte ergibt sich insgesamt eine Differenz im Power-to-Methanol-Wirkungsgrad von etwa 0,6 %-pkt. Diese beruht auf dem erhöhten Heizbedarf bei geringer Umgebungstemperatur. Somit kann geschlussfolgert werden, dass bei der Auswahl von Standorten zur Produktion von Methanol nach dem Power-to-Fuel Verfahren und mit DAC als CO₂-Quelle, die klimatischen Randbedingungen nicht nur für die Erzeugung der erneuerbaren Energie, sondern auch für die Abtrennung von CO₂ aus der Luft berücksichtigt werden müssen.

Die Kopplung der DAC-Einheit mit einer Methanolsynthese zeigte einen deutlichen Anstieg des Wärmedeckungsgrades ϑ . Ohne diese Wärmeintegration ($Q_{MeOH}=0$) sinken die Power-to-Methanol Wirkungsgrade für die beiden exemplarischen Standorte um 1,6 (Westsahara), beziehungsweise 1,1 (Patagonien) Prozentpunkte.

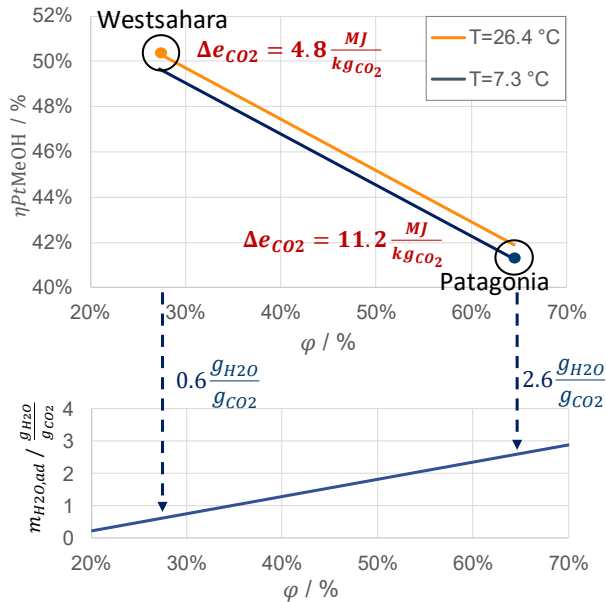


Abbildung 4-18: Power-to-Methanol-Wirkungsgrad der DAC-Anlagen in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit φ und der Umgebungstemperaturen T der beiden Standorte Westsahara und Patagonien

4.3 Diskussion und Fazit: Auswertung der ersten Forschungsfrage

Innerhalb des Kapitels 1 wurden die beiden Forschungsfragen dieser Dissertation vorgestellt und diskutiert, wobei die Erste lautete:

Wie beeinflussen unterschiedliche Kohlendioxidquellen die Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid?

Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse dieses Kapitels kann die Forschungsfrage in folgender Weise beantwortet werden:

„Neben der Wasserstoffherzeugung ist die CO₂-Bereitstellung eine Schlüsseltechnologie mit signifikantem Einfluss auf die erneuerbare Methanolsynthese.“

Diese Schlussfolgerung kann mithilfe von Abbildung 4-19 erläutert werden. Aufgetragen sind auf der linken Achse die Summe der Energiebedarfe zur Herstellung eines Kilogramms Methanol für unterschiedliche CO₂-Abscheideaufwände Δe_{CO_2} . Dabei sind sowohl die in Kapitel 2.5.4 in Abbildung 2-25 vorgestellten und aus der Literatur stammenden Abscheideaufwände, als auch die innerhalb dieses Kapitels selbst bestimmten Werte für Δe_{CO_2} (gelb umrahmt) aufgeführt. Die CO₂-Quellen sind in die drei für PtX-Anwendungen in Frage kommenden Quellen Biomasse, prozessbedingte Industrie und direkte Abtrennung aus der Luft eingeteilt. Für alle angegebenen Methanol-Erzeugungsrouten ist der Energiebedarf für

die Elektrolyse und des sonstigen Betriebsstromes P_{MeOH} identisch und wurde, wie in Kapitel 3.4.1 erläutert, nach Tabelle 3-7 aus Schemme [50] entnommen. Klar zu erkennen ist, dass der Energiebedarf der Elektrolyse mit 32 MJ/kg_{MeOH} den Gesamtenergiebedarf dominiert, dieser aber je nach CO₂-Quelle bis auf 48 MJ/kg_{MeOH} im Fall von DAC am Standort Patagonien ansteigt. Aus der Summe der angegebenen Energiebedarfe lässt sich mithilfe von Gl. 3-14 der Power-to-Methanol Wirkungsgrad bestimmen, welcher auf der rechten Achse in Abbildung 4-19 aufgetragen ist. Im bestmöglichen Fall mit $\Delta e_{CO_2} = 0$, ergibt sich ein Power-to-Methanol Wirkungsgrad von 61 %, im schlechtesten Fall bei DAC in Patagonien von 41 %. Als zentrale Erkenntnis aus Abbildung 4-19 zeigt sich somit die starke Abhängigkeit der Methanolsynthese von der gewählten CO₂-Quelle, der Abscheidetechnologie und ebenfalls den äußeren Randbedingungen. Bezüglich der CO₂-Quellen zeigen Biogase die höchsten Werte für η_{PtMeOH} , gefolgt von den Industriequellen und schlussendlich der direkten Abtrennung aus der Luft. Diese Reihenfolge ist aufgrund der abnehmenden CO₂-Konzentration der drei Quellen plausibel. Innerhalb der Biogasquellen zeigt der entwickelte Biogas-Oxyfuel Prozess den geringsten CO₂-Abscheidungsaufwand und somit den höchsten Power-to-Methanol Wirkungsgrad. Somit kann die Kopplung einer Elektrolyse mit einem Biogas-Blockheizkraftwerk als effiziente und kostengünstige Methodik für eine lokale Methanol Produktion identifiziert werden. Die zusätzliche vollständige Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Kohlenstoffpotenzials der Biomasse ist ein weiteres Alleinstellungsmerkmal gegenüber den weiteren, unter der Kategorie Biogas aufgetragenen, CO₂-Abscheidetechnologien. Die drei Industrietechnologien weisen wie in Kapitel 2.5.1 erläutert einen ähnlichen CO₂-Abscheidungsaufwand auf, wodurch auch die Werte für η_{PtMeOH} mit 51-53 % auf gleichem Niveau sind. Durch Kopplung dieser Abtrennungsmöglichkeiten mit Kraftstoffsynthesen ist der in schwarzen Balken angegebene thermische Energieaufwand $\Delta e_{CO_2,th}$ noch reduzierbar. Kann dieser durch externe Quellen komplett gedeckt werden, steigt der Power-to-Methanol-Wirkungsgrad auf 56-58 % an. Hierdurch zeigt sich das hohe Potenzial effizienter Wärmeintegration. Innerhalb des Kapitels 4.2 konnte die Standortabhängigkeit der Abtrennung von CO₂ aus der Luft aufgezeigt werden. Die aus dem erstellten Modell berechneten Power-to-Methanol Wirkungsgrade der beiden Standorte von 41 und 50 % liegen jeweils am oberen und unteren Rand der Literaturangaben. Zu beachten ist, dass im erstellten Modell jeweils eine Kopplung mit einer Methanolsynthese berücksichtigt wurde, welche die Werte für η_{PtMeOH} um 1,1-1,6 Prozentpunkte verbessert. Analog zu der Industriequelle kann der hohe thermische CO₂-Abscheidungsaufwand noch durch weitere Kopplung reduziert werden. So wäre beispielsweise eine Wärmeintegration der Abwärme der Elektrolyse über eine Wärmepumpe denkbar, da das benötigte Temperaturniveau von 125 °C nur leicht oberhalb der Abwärme von Niedertemperatur-Elektrolysen liegt.

Die in Abbildung 4-19 zusammengefassten Ergebnisse des Kapitels 3.4 werden im weiteren Verlauf in Kapitel 5.4.2 genutzt, um aus den im nächsten Kapitel bestimmten Methanol-to-Fuel Wirkungsgraden die Gesamtbilanz der Power-to-Fuel Prozesskette aufzuzeigen.

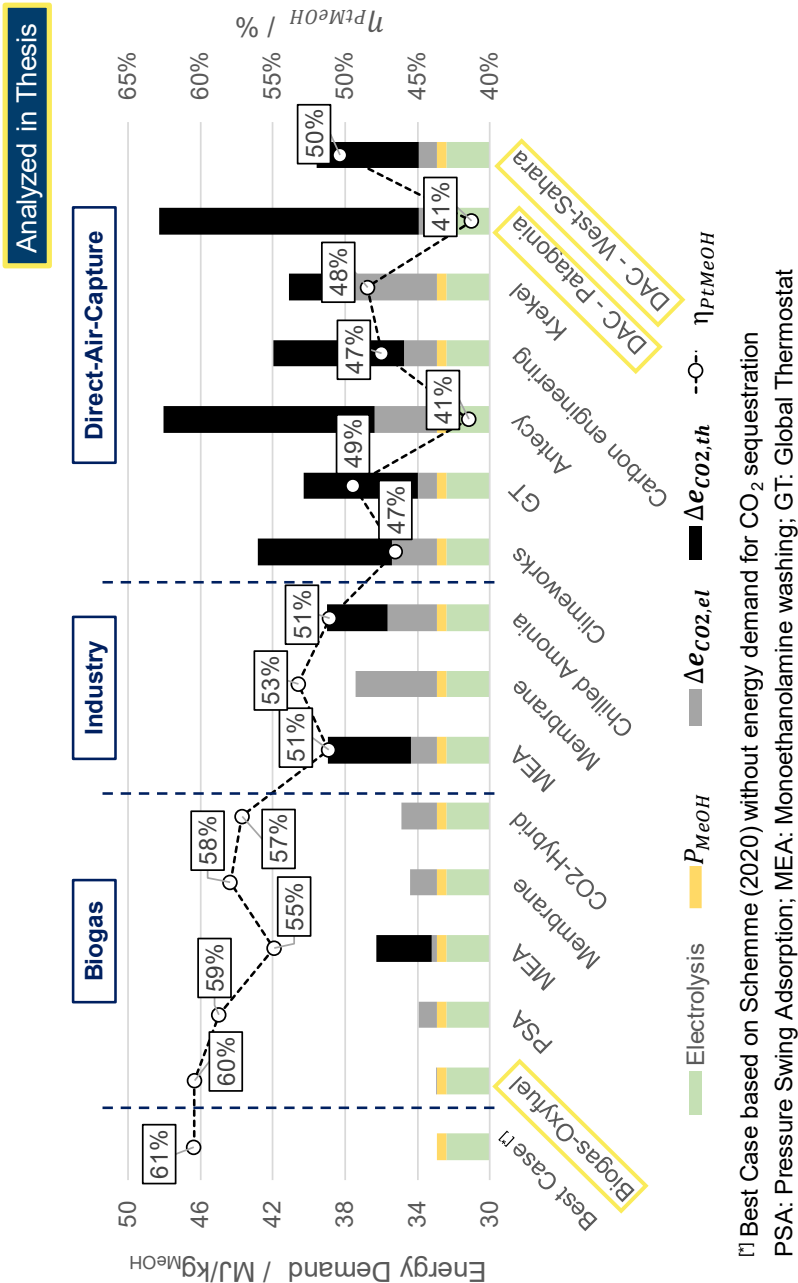


Abbildung 4-19: Vergleich der Energiebedarfe zur Erzeugung eines Kilogramms Methanol und daraus resultierende Power-to-Methanol Wirkungsgrade in Abhängigkeit der literaturbasierten (siehe Abbildung 2-25) sowie in diesem Kapitel berechneten CO₂-Abscheidungsanswände Δe_{CO_2} . Im als „Best Case“ markierten Fall ist $\Delta e_{CO_2} = 0$, die restlichen Betriebsmittelaufwände stammen aus Scheme [50], siehe Tabelle 3-7.

5 Evaluierung von Methanol-Folgeprodukten für den Einsatz im Verkehrssektor

Im letzten Kapitel konnte durch die Beantwortung der ersten Forschungsfrage gezeigt werden, dass je nach CO₂-Abscheidetechnologie zwischen 41-60 % der elektrischen Energie in chemischer Energie in Form von Methanol gespeichert werden kann. Ziel dieses Kapitels ist nun, die Synthesewege der drei in Kapitel 1 definierten Zielprodukte Benzin, Kerosin und Butanol zu analysieren. Dadurch kann zum einen die Umwandlungseffizienz von Methanol zu den jeweiligen Kraftstoffen und somit auch die Gesamtwirkungsgradkette der Power-to-Fuel Synthesen bestimmt werden. Zum anderen liefern die in AspenPlus erstellten Prozesssimulationen die Eingangswerte für die in Kapitel 6 folgende ökonomische Analyse der Kraftstoffrouten.

5.1 Methanol-zu-Benzin

In diesem Unterkapitel werden die Prozesssimulationen zweier innovativer Konzepte zur Herstellung von Benzinkraftstoff aus Methanol vorgestellt und deren Ergebnisse ausgewertet. Diese sind die in Kapitel 2.3.2.1 beschriebenen Verfahren der TU Bergakademie Freiberg (MtG-TUF) und des National Renewable Energy Laboratory (MtG-NREL). Beide Verfahren werden nach dem von Schemme [50] vorgeschlagenen Konzept mit einem Reformer kombiniert, der eine Wiederverwertung der innerhalb des MtG-Reaktors entstehenden leichten Gase ermöglicht. Ein energetischer und in Kapitel 6 auch ökonomischer Vergleich zeigt auf, in wieweit beide Konzepte von einer Implementierung eines Reformers profitieren. Abschließend werden die produzierten Kraftstoffe der aktuell geltenden Benzin-Norm EN 228 gegenübergestellt und mögliche Abweichungen hingehend ihrer negativen oder positiven Eigenschaften diskutiert.

5.1.1 Verfahrenstechnische Simulation

Im Folgenden werden die beiden entwickelten Prozessfließbilder vorgestellt. Diese enthalten alle zu- und abgeführten Ströme, sowie die zur späteren Investitionsrechnung benötigten Komponenten, mit Ausnahme der Wärmetauscher. Wie in Kapitel 4 beschrieben, dienen die in den Prozessfließbildern gezeigten Wärmetauscher allein der Temperierung auf ein bestimmtes Temperaturniveau. Die Anzahl an benötigten Wärmetauscher der Prozesssimulation wird im Anschluss bestimmt. Das Vorgehen ist im Anhang E exemplarisch beschrieben.

5.1.1.1 MtG mit isothermem Festbettreaktor

Abbildung 5-1 zeigt das implementierte Prozessfließbild der Synthese von Benzin aus Methanol über das Verfahren der TU Bergakademie Freiberg („MtG-TUF“). Gegenüber der klassischen MtG-Synthese erfolgt die Umsetzung von Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen in

einem einzigen Reaktor, was durch einen adaptierten ZSM-5 Katalysator und einem isothermen Reaktor erreicht wird, vergleiche Kapitel 2.3.2.1. Im abgebildeten Prozess wurde somit die veröffentlichten Produktzusammensetzungen des MtG-Reaktorproduktes [141] genutzt, um ein gesamtes Prozessmodell zu erstellen. Zusätzlich wurde die in Abbildung 5-1 in Grau hinterlegte Reformer-Einheit hinzugefügt, um entstehende leichte Gase wiederzuverwenden.

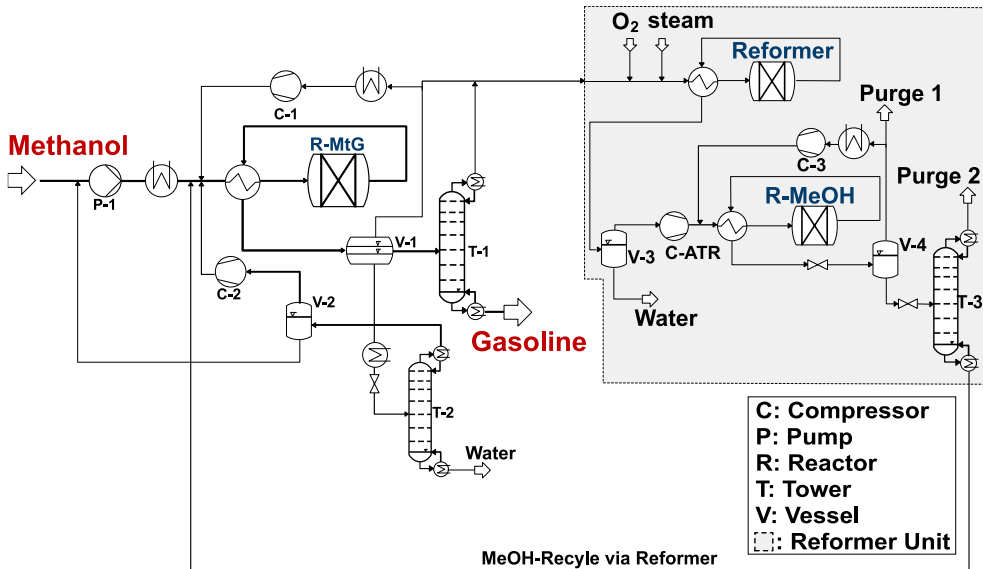


Abbildung 5-1: Prozessfließbild der MtG-TUF Synthese und optionaler Reformer-Einheit (engl. *Reformer-Unit*). Diese besteht aus einem Reformer, einem Methanolreaktor und einer Kolonne (engl.: *Tower*), um aus den leichten Gasen der MtG-Synthese erneut Methanol zur Verfügung zu stellen.

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 [138] 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 Produktzusammensetzung am Reaktorausritt aus Stahlschmidt [141] abzubilden. Diese ist in Tabelle A-11 aufgeführt. Das Produkt wird anschließend im Dreiphasentrenner V-1 (engl. *Vessel*) in leichte Gase, eine flüssige Rohbenzinfraction und eine Methanol-Wasserfraction bei 10 °C und einem Druckverlust von 0,5 bar getrennt. Die leichten Gase werden über Kompressor C-1 (engl. *Compressor*) rezykliert, wobei 0,5 % des Volumenstroms abgetrennt werden, um ein Aufstauen des produzierten Methans zu verhindern. Aus der Rohbenzinfraction wird in Kolonne T-1 (engl. *Tower*) das Zielprodukt Benzin über den Sumpf gewonnen. Zielvorgabe der Modellierung von T-1 ist ein Dampfdruck des Produktes von 60 kPa, was dem Grenzwert zwischen Sommer- und Winterbenzin darstellt, siehe Kapitel

2.4.1. Die am Kopf von T-1 abgetrennten leichten Gase werden der optionalen Reformereinheit zugeführt. Die Methanol-Wasserfraktion aus V-1 wird auf 1 bar entspannt und in Kolonne T-2 in eine Methanolfraktion und Wasser getrennt. Da die Methanolfraktion ebenfalls leichtsiedende Komponenten wie DME enthält, wird die in Behälter V-2 bei 30 °C in eine Gas- und Flüssigphase aufgetrennt, welche jeweils entweder über Kompressor C-2 oder Pumpe P-1 zum Reaktor zurückgeführt werden.

Das bis hierhin beschriebene Verfahren bildet das Grundkonzept der MTG-Synthese ab, welches in Abbildung 5-1 links dargestellt ist. Zusätzlich kann optional eine Reformereinheit hinzugeführt werden, siehe Abbildung 5-1 rechts in grau hinterlegt. Diese nutzt die Purge-Gase der Kolonne T-1 und des Rezyklierungsstroms, um erneut Methanol bereit zu stellen. Dazu wird analog zum Konzept von Schemme [50] das Purgegas in einem autothermen Reformier zu Synthesegas umgesetzt, dessen Auslegung im Anhang E beschrieben ist. Nach Abtrennung von Wasser wird dieses Synthesegas auf die Reaktionsbedingungen von 100 bar und 200 °C gebracht, um nach Wernicke et al. [78] einen hohen Methanol-Ausbeute zu erreichen. Der Methanolreaktor wird mithilfe eines R-Gibbs-Blocks modelliert. Das sich somit im chemischen Gleichgewicht befindende Reaktorprodukt wird im Behälter V-4 in Gas- und Flüssigphase getrennt. Die Gasphase besteht zu 83 Vol.-% aus CO, da dieses aufgrund des H₂/CO Verhältnisses des Synthesegases von 1,67 nach dem Reformier nicht vollständig nach der Reaktionsstöchiometrie aus Gleichung Gl. 2-5 umgesetzt werden kann. Daher wird aus dem Rezyklierungsstrom um den Methanolreaktor 8 % des Volumenstromes als Purge 1 entnommen, siehe Abbildung 5-1. Die Flüssigphase aus Behälter V-4 wird in Kolonne T-3 bei 7 bar von restlichen leichten Gasen getrennt, die als Purge 2 das System verlassen. Der zu 99,995 Vol.-% aus Methanol bestehende Sumpfstrom der Kolonne T-3 wird abschließend zur MtG-Synthese zurückgeführt. Mit 0,21 kg rezykliertem Methanol pro Kilogramm frisch zugeführtem Methanol macht der Rezyklierungsstrom über den Reformier einen signifikanten Anteil aus.

Der Effekt des zusätzlich implementierten Reformiers ist ebenfalls in Tabelle 5-1 ersichtlich. Aufgetragen sind die Massen- und Kohlenstoffströme der Edukte und Produkte für den in Abbildung 5-1 dargestellten Prozess. Dabei repräsentieren die Spalten „mit Reformier“ die gesamte Abbildung, die Spalten „ohne Reformier“ zeigen die Ergebnisse ohne die grau hinterlegte Reformier-Einheit. Die ansonsten in die Reformier-Einheit strömenden Gase werden in diesem Fall automatisch als Purge 1 zugeordnet. Im Vergleich der Massenströme zeigt sich eine um 21 % höhere Benzin-Ausbeute der Variante mit Reformier (61.069 kg/h gegenüber 50.339 kg/h). Für den Betrieb mit Reformier müssen die angegebenen Mengen an Sauerstoff und Wasserdampf bereitgestellt werden. Die nicht vollständig geschlossene Massenbilanz der Edukte und Produkte ist der Vorgabe einer festen Zusammensetzung am Reaktoraustritt geschuldet, welche ohne Eingreifen in die Simulation zu einer Zunahme der Kohlenstoffmenge im System und somit zu einer Überschätzung des Potenzials der Route führen würde. Daher wird dem Reaktorprodukt mithilfe einer Designvorgabe so viel Produkt entnommen, dass die Kohlenstoffbilanz des Systems erfüllt wird. Der abgetrennte Strom wird

nicht weiter im System berücksichtigt. Die Gesamt- und Kohlenstoffausbeuten der Produkte aus Tabelle 5-1 sind bezogen auf die zugeführten Edukte in Abbildung 5-2 dargestellt. Bei der Gesamtausbeute (Y_{Total}) liegt ein Anteil von 54 Gew.-% Wasser im Fall ohne Reformier (w/o Reformier) vor. Mit Reformier (w/ Reformier) steigt dieser Anteil durch die Zugabe von Wasserdampf. Die Gesamtausbeute an Benzin steigt um 1.5 %-pkt. im Fall mit Reformier. Die Kohlenstoffausbeute (Y_{Carbon}) zeigt, dass mit Reformier 93 % des im Methanol gespeicherten Kohlenstoffes in die Benzinfraktion überführt werden können, ohne Reformier nur 77 %. Dies ist ebenfalls deutlich am erhöhten Purgeanteil im Fall ohne Reformier in Abbildung 5-2 zu erkennen.

Tabelle 5-1: Massen- und Kohlenstoffbilanz der MtG-TUF-Synthese

	Strom	Massenbilanz		Kohlenstoffbilanz	
		Mit Reformier	Ohne Reformier	Mit Reformier	Ohne Reformier
Edukte [kg/h]	Methanol	150.000	150.000	56.227	56.227
	O ₂	15.314	0	0	0
	Wasserdampf	9.330	0	0	0
Produkte [kg/h]	Benzin	61.069	50.339	52.500	43.327
	Wasser	98.345	78.138	0	0
	Purge 1+ 2	9.381	16.584	3.730	12.886

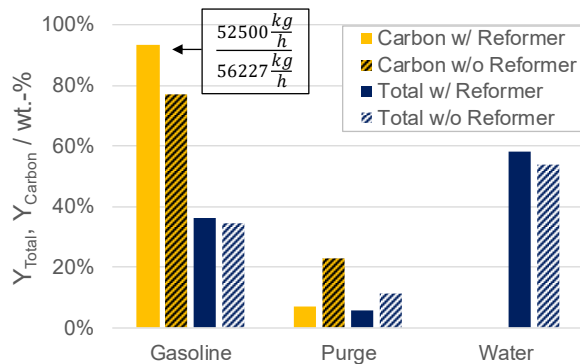


Abbildung 5-2: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) für die beiden Fälle mit (w/) und ohne (w/o) Reformier-Einheit. Die Werte werden mithilfe der Massen- und Kohlenstoffbilanz aus Tabelle 5-1 bestimmt, siehe eingezeichnetes Beispiel.

5.1.1.2 MtG mit Cu-Bea-12 Katalysator und Wasserstoffzugabe

Abbildung 5-3 zeigt das entwickelte Prozessfließbild der MtG Synthese nach dem von Tan et al. [129] vorgestellten Konzept zur Herstellung von hochoktanigem Benzin auf Basis von Biomassevergasung („MtG-NREL“). Innerhalb der Prozesssimulation wurde die von Tan et al.

[129] 2015 als Entwicklungsziel genau definierte Reaktorzusammensetzung abgebildet, um so den MtG-Reaktor (R-MTG in Abbildung 5-3) zu modellieren. Wichtig festzuhalten ist daher, dass gegenüber der auf Grundlage von realen Prozessdaten erstellten Simulation im Fall von MtG-TUF hier eine bisher nicht erreichte Produktzusammensetzung abgebildet wird. Allerdings zeigen regelmäßige Jahresberichte [143, 144] der experimentellen Forschung am NREL, dass die Differenz zwischen experimentell bestimmten Katalysator-Umsätzen und den Zielvorgaben stetig sinkt. Der Prozess orientiert sich zunächst an einer klassischen MtG-Synthese, da im ersten Schritt Dimethylether aus Methanol synthetisiert wird, bevor die Umwandlung in Kohlenwasserstoffe stattfindet. Anschließend weicht der Prozess deutlich vom klassischen Prozess ab, da durch einen mit Kupfer modifiziertem BEA-Katalysator (vgl. Kapitel 2.3.2.1) und durch die Zugabe von Wasserstoff die Entstehung von Aromaten weitgehend unterbunden werden. Analog zur MtG-TUF Synthese wurde das Konzept erneut über eine Reformer-Einheit erweitert, welche wieder in Grau in Abbildung 5-3 hinterlegt ist.

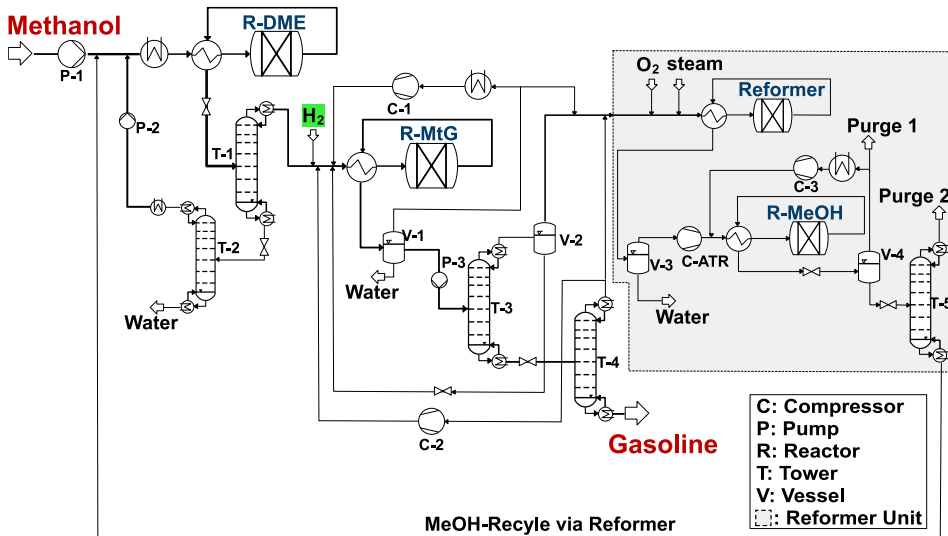


Abbildung 5-3: Prozessfließbild der MTG-NREL Synthese und optionaler Reformer-Einheit (engl. *Reformer Unit*). Diese besteht aus einem Reformer, einem Methanolreaktor und einer Kolonne (engl.: *Tower*), um aus den leichten Gasen der MtG-Synthese erneut Methanol zur Verfügung zu stellen.

Die Synthese von DME aus Methanol wurde basierend auf den von Otto [75] vorgestellten und von Schemme [50] weiter entwickelten Prozess ausgelegt. Hierbei wird Methanol adiabatisch bei 15,5 bar im Gleichgewichtsreaktor R-DME (RGibbs) über einen γ - Al_2O_3 Katalysator zu DME, Methanol und Wasser umgesetzt. Anschließend trennt Kolonne T-1 das entstandene DME und eine von Tan et al. [129] vorgegebene Menge an Methanol für die MTG-Synthese über Kopf ab und Kolonne T-2 führt über Kopf das noch übrige Methanol zum DME-Reaktor zurück. Die Eingangs- und Ausgangszusammensetzung des MtG-Reaktor werden mithilfe eines RYield-Reaktors, Designvorgaben der Rezyklierungen und der zugegebenen

Wasserstoffmenge so angepasst, dass die von Tan et al. [129] 2015 definierte Reaktorzusammensetzung genau abgebildet werden. Die genaue Zusammensetzung ist in Tabelle A-12 im Anhang aufgeführt. Die Reaktion findet bei 9 bar und 225 °C statt. Das MtG-Reaktorprodukt wird im Behälter V-1 bei 5 bar und 40 °C in Gasphase, Wasser und die Rohbenzinfraction aufgeteilt. Die Gasphase wird über Kompressor C-1 zum Reaktor zurückgeführt. Um die Zusammensetzung am Eingang des Reaktors beizubehalten, muss ein Teil der Gasphase aus V-1 abgetrennt und zur Reformier-Einheit geleitet werden. Die Rohbenzinfraction aus V-1 wird über Pumpe P-3 auf 13,5 bar komprimiert, um in Kolonne T-3 Kohlenwasserstoffe mit Kettenlänge kleiner drei über Kopf abzutrennen. In Behälter V-2 wird dieses Kopfprodukt getrennt, wobei die flüssige Phase vornehmlich aus nicht reagiertem DME besteht, welches zurück zum Reaktor geführt wird. Die Gasphase aus V-2 wird zum Reformier geleitet. Der Sumpfstrom von Kolonne T-3 wird auf 4,5 bar entspannt und anschließend in Kolonne T-4 in das Zielprodukt Benzin im Sumpf und eine C4-Fraktion (Butane und Butene) im Kopf aufgeteilt. Wie in Kapitel 2.3.1 vorgestellt, ist nach Tan et al. [129] und Ruddy et al. [126] diese C4-Fraktion charakteristisch für den eingesetzten BEA-12 Katalysator. Durch die Zugabe von Kupfer kann das Butan im Reaktor dehydriert und dadurch weiter zu höheren Kohlenwasserstoffen reagieren. Diese Rezyklierung wird über Kompressor C-2 durchgeführt, wobei ein Teil des Kopfstromes der Kolonne T-4 abgetrennt und zum Reformier geleitet wird. Dies geschieht erneut zur Einhaltung der vorgegebenen Produktzusammensetzung vor und nach dem Reaktor R-MtG. Insgesamt stehen der Reformier-Einheit somit drei Teilströme aus V-1, V-2 und dem Kopfstrom der Kolonne T-4 zur Verfügung, welche ansonsten als Purgestrom anfallen würden. Die Reformier-Einheit ist analog zur in Kapitel 5.1.1.1 vorgestellten Einheit aufgebaut. Das H₂/CO Verhältnis ist mit 1,73 ähnlich zum MtG-TUF-Fall, sodass ebenfalls 8 % des Volumenstromes der Gasphase von V-4 als Purge 1 entnommen werden. Mit 0,08 kg rezykliertem Methanol pro Kilogramm frisch zugeführtem Methanol fällt der Anteil hier geringer aus, als im Fall MtG-TUF.

Abbildung 5-4 zeigt die Gesamt- und Kohlenstoffausbeute der MG-NREL Synthese. Die hinterlegten Daten sind im Anhang E in Tabelle A-13 aufgeführt. Gegenüber der MtG-TUF Synthese kann hier mit und ohne Reformier mehr Benzin aus Methanol produziert werden. Mit 98 % ist die Kohlenstoffausbeute mit Reformier sehr hoch, ohne Reformier liegt sie bei 90 %. Dies liegt an der Fähigkeit des Katalysators, die rezyklierte C4-Fraktion zu reaktivieren, wodurch nur eine geringe Menge an Purge-Gasen entsteht. Durch den geringen Purgestrom ist somit der Einfluss der Implementierung eines Reformiers geringer. Die Differenz der Gesamtausbeuten zwischen den Fällen mit und ohne Reformier liegt daher bei 0,7 %-pkt. Absolut können allerdings 4.785 kg/h mehr Benzin durch die Zugabe von Dampf und Sauerstoff in der Reformier-Einheit produziert werden. Die Frage, ob durch die Einbindung des Reformiers ein energetischer und ökonomischer Vorteil erzielt werden kann wird im folgenden Kapitel, beziehungsweise in Kapitel 6.2.1 diskutiert.

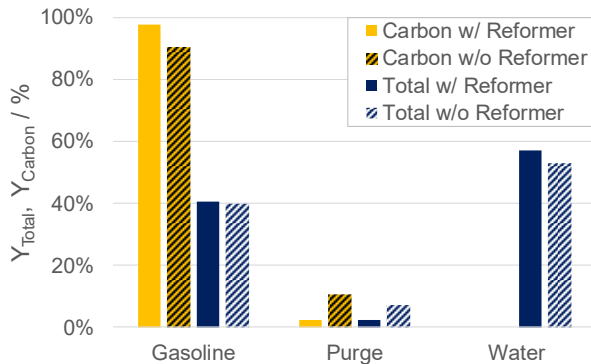


Abbildung 5-4: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) der MTG-NREL Synthese für die beiden Fälle mit (w/) und ohne (w/o) Reformer-Einheit. Daten basieren auf Daten in Tabelle A-13 im Anhang.

5.1.2 Energetischer Auswertung und Vergleich

Nachdem die Prozessmodellierung und die Massen- und Kohlenstoffbilanz der beiden untersuchten MtG-Pfade vorgestellt wurden, folgt nun deren energetischer Vergleich bevor im abschließenden Unterkapitel die Kraftstoffeigenschaften untersucht werden. Dazu zeigt Abbildung 5-5 ein vereinfachtes Blockfließbild der beiden Routen. Benzin wird aus Methanol entweder in einem Schritt mit anschließender Separation im MtG-TUF Verfahren oder über das Zwischenprodukt DME mit anschließender Zugabe von Wasserstoff im MtG-NREL Verfahren gewonnen. Beide Prozesse können optional um eine Reformer-Einheit erweitert werden, welche die Nebenprodukte wiederverwertet, indem diese zuerst in Synthesegas und anschließend erneut in Methanol umgewandelt werden. Dadurch ergeben sich insgesamt vier unterschiedliche Wege um entweder den Benzinkraftstoff nach dem TUF, beziehungsweise dem NREL-Verfahren zu erhalten.

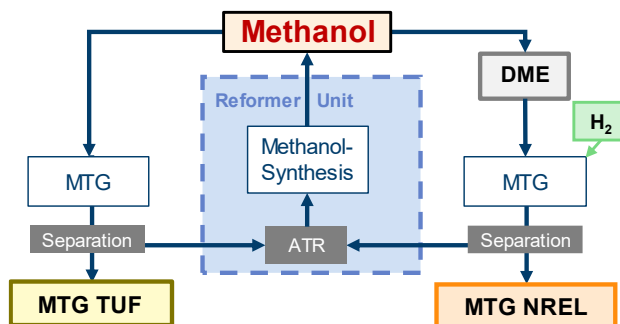


Abbildung 5-5: Blockfließbild der beiden untersuchten MtG-Pfade.

Diese energetische Auswertung dieser vier Wege ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Aus der Darstellung können mithilfe der im oberen Teil aufgetragenen Energieflüssen und -bedarfe

die unten angegebenen internen Kennzahlen Kohlenstoffausbeute und Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad zur Bewertung der MtG-Synthesen berechnet werden. Die aufgetragenen Daten sind in tabellarischer Form in Tabelle A-14 im Anhang E aufgeführt. Aufgetragen sind auf der linken Achse im oberen Diagramm die ein- und austretenden Energieflüsse der Synthesen, normiert auf einen Energiegehalt von 1 l_{DE} , wobei positive Werte Bedarfe und negative Werte Überschüsse repräsentieren. Die Energieflüsse setzen sich einerseits aus den Betriebsmitteln Elektrizität (eng. *Electricity*), Nieder- und Mitteldruckdampf (engl. *LP/ MP steam*) und dem zusätzlichen Wasserstoff (engl. *Hydrogen*) in den MtG-NREL Synthesen und andererseits aus dem Purgegas zusammen. Dabei zeigt sich, dass der Elektrizitätsbedarf der Routen ohne Reformier um 54 %, beziehungsweise 37 % aufgrund der nicht benötigten Kompressoren innerhalb der Reformereinheit zurückgeht. Dagegen sinkt der Dampfüberschuss ohne Reformier in beiden Synthesen, da die insgesamt exotherme Methanolsynthese als Dampflieferant entfällt. Der benötigte Dampf der ATR-Einheit ist innerhalb der Mitteldruckdampfbedarfen mitberücksichtigt und macht 0,26 MJ/ l_{DE} im Fall MtG-TUF und 0,10 MJ/ l_{DE} im Fall MTG-NREL aus. Insgesamt benötigt die MtG-TUF Synthese mit und ohne Reformier Dampf. Im Fall ohne Reformier kann dieser vollständig durch die thermische Nutzung des Purgegases bereitgestellt werden. Mit Reformier bleibt nach Nutzung des in Abbildung 5-6 gezeigten Purgegases und des überschüssigen Mitteldruckdampfes ein Niederdruckdampfbedarf von 0,12 MJ/ l_{DE} übrig. Dieser geht als thermischer Aufwand $E_{MtF}(\dot{Q})$ in der Berechnung des Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades nach Gl. 3-13 ein. Innerhalb der MtG-NREL Synthese ist eine Nutzung des Purge-Stroms weder mit noch ohne Reformier notwendig, da in beiden Fällen das Ergebnis der Wärmeintegration einen Dampfüberschuss zeigt. Anstatt zusätzlichen Dampfes, muss in der MtG-NREL Synthese allerdings 2 MJ/ l_{DE} an Wasserstoff zugeführt werden, um die Bildung von Aromaten zu unterdrücken. Da zur Produktion dieses Wasserstoffs zusätzlich noch ein Wirkungsgrad von 70 % berücksichtigt werden muss, macht die Wasserstoffbereitstellung den größten Betriebsmittelaufwand in der MtG-NREL Synthese aus. Als letzter Energiefluss ist in orangen Balken in Abbildung 5-6 ist die bereits diskutierte Purgegasproduktion angegeben, welche im Vergleich innerhalb der MtG-TUF Synthese ohne Reformier deutlich am höchsten ist. Aus dem hohen Anteil an Purgegas resultiert zum einen der höchste Methanolbedarf von 2,96 kg_{Methanol}/kg_{Benzin}, welcher in schwarzen Rechtecken auf der rechten Achse aufgeführt ist. Zum anderen führt der große Purgestrom zur geringsten Kohlenstoffausbeute nach Gl. 3-16, welche im unteren Diagramm in Abbildung 5-6 dargestellt ist. Der wiederum geringste Anteil an Purgegas im Fall MtG-NREL mit Reformier resultiert im niedrigsten Methanolbedarf von 2,30 kg_{Methanol}/kg_{Benzin} und der höchsten Kohlenstoffausbeute von 97,5 %.

Abschließend können aus den Betriebsmittel- und Methanolbedarfen in Abbildung 5-6 der ebenfalls unten aufgeführte Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad η_{MtF} nach Gl. 3-13 bestimmt werden. Insgesamt liegt η_{MtF} somit für die vier untersuchten Fälle zwischen 70,6-88,4 %, was unter Berücksichtigung der notwendigen Betriebsmittel den Anteil der in Methanol gespeicherten Energie angibt, welcher in den jeweiligen Benzinkraftstoff überführt werden

können. In beiden Fällen zeigt sich der Einsatz eines Reformers als wichtige Technologie zur Verbesserung der Leistungskennzahlen der Synthesen. Eine hohe Kohlenstoffausbeute ist dabei besonders bei Power-to-Fuel Routen essentiell, da der verwendete Kohlenstoff mit hohem Aufwand bereitgestellt wurde, wie in Kapitel 5 erläutert. Die mit Reformer erreichten Methanol-to-Fuel Wirkungsgrade von 84,1-88,4 % zeigen, dass Benzin mit geringen energetischen Verlusten aus Methanol erzeugt werden kann. Dabei ist der Wert von 84,1 % für MtG-TUF ein bereits mit heutigem Forschungsstand erreichbarer Wert, da sowohl die MtG-Syntheseanlage, als auch die Reformertechnologie demonstriert wurden. Zur Erreichung des MtG-NREL Wertes von 88,4 % muss der definierte Umsatz des Katalysators im MtG-Reaktor noch durch weitere Forschung erreicht werden. Damit zeigt dieser Wert das weitere Verbesserungspotential der MtG-Synthese auf.

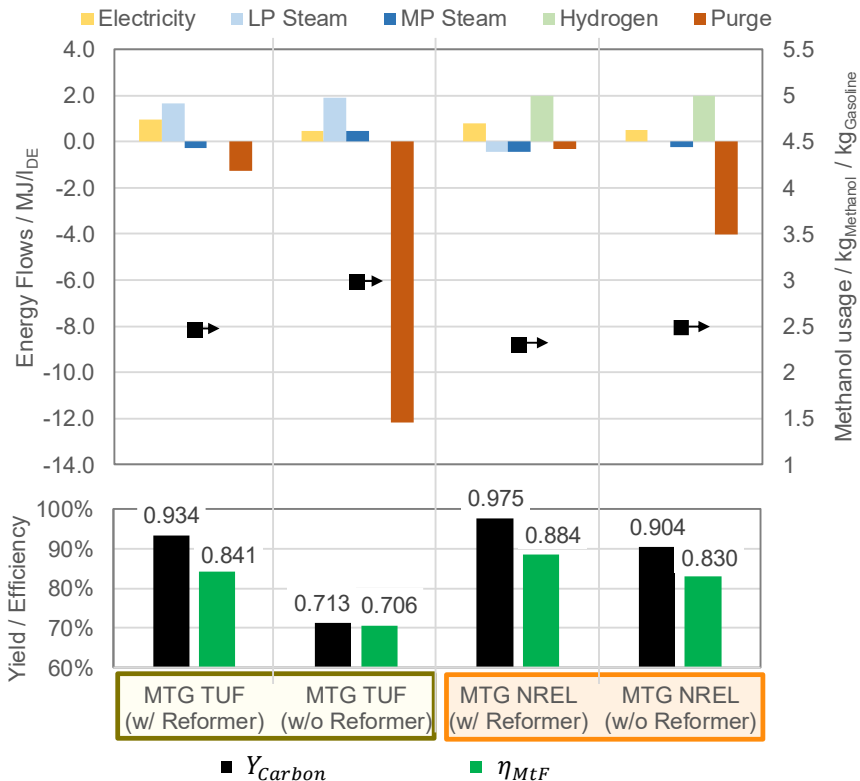


Abbildung 5-6: Oben: Ein- (positiv) und austretende (negativ) Energieströme der beiden modellierten MtG-Synthesen, aufgeteilt in Betriebsmittel und Purgeströme auf der linken Achse. Massenspezifischer, frischer Methanolbedarf in kg pro kg Produkt in schwarzen Rechtecken auf der rechten Achse.

Unten: Die aus der Purgemenge resultierende Kohlenstoffausbeute in Schwarz und der aus den Betriebsmittelbedarfen und spezifischem Methanolbedarf resultierende Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad der MtG-Synthesen in Grün.

5.1.3 Gegenüberstellung der produzierten Kraftstoffe zur geltenden Norm

Nachdem die Effizienz der produzierten Kraftstoffe ausgewertet wurde, werden diese nun auf ihren Einsatz als Verkehrskraftstoff geprüft. Dazu werden die in Kapitel 2.4.1 dargestellten Kennzahlen für Benzin bestimmt und mit der aktuell geltenden Norm EN 228 verglichen.

Abbildung 5-7 zeigt zunächst die Zusammensetzung der beiden produzierten Kraftstoffe, gruppiert in die Kohlenstoffkettenlänge der Alkane und Alkene. Zusätzlich ist der Anteil an dreifach verzweigten an den insgesamt vorhandenen Alkanen mit Kohlenstoffkettenlänge C₇ und C₈ für das MtG-NREL Produkt angegeben. Die Klopfestigkeit dieser Komponenten anhand der Research Oktanzahl nach de Klerk [188] zeigt die zusätzliche Tabelle in Abbildung 5-7. Für das MtG-TUF Produkt ist ein hoher Anteil an C₅-Komponenten und Aromaten (Aromat) zu erkennen, der Anteil an Alkenen ist für alle Kohlenstoffkettenlängen gering. Innerhalb der C₇-Fraktion sind keine dreifach verzweigten Alkane vorhanden, in der C₈ Fraktion nur insgesamt 0,65%. Die notwendige Klopfestigkeit dieses Kraftstoffes wird somit vornehmlich durch die enthaltenen Aromaten erreicht. Der Gehalt von 35 % liegt dabei genau auf dem Grenzwert der gültigen Norm. Für das MtG-NREL Produkt zeigt sich eine stark abweichende Kraftstoffzusammensetzung. Diese ist geprägt durch einen hohen Anteil an C₇ und C₈ Alkanen, welche jeweils wiederum vornehmlich auf hochverzweigten Komponenten bestehen. Wie die zusätzliche Tabelle in Abbildung 5-7 zeigt, weisen diese Komponenten eine besonders hohe Klopfestigkeit auf und eignen sich daher gut für die Nutzung im Otto-Motor. Aromaten sind mit 0,5 % fast nicht im MtG-NREL Kraftstoff vorhanden.

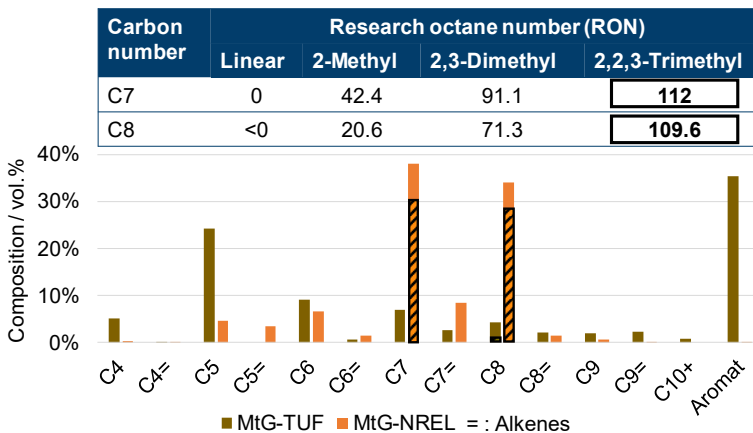


Abbildung 5-7: Zusammensetzung der MtG-TUF und -NREL Produkte. Dies ist aufgeteilt in die Kohlenstoffkettenlänge (engl. *carbon number*), den Anteil an Olefinen (engl. *Olefin*) und Aromaten (Aromat). Zusätzlich ist für C₇ und C₈ Alkanen der Anteil an dreifach verzweigten Komponenten (2,2,3-Trimethyl) markiert. Die Angaben der Oktanzahlen für diese Komponenten stammen aus de Klerk [188].

Die aus der gezeigten Zusammensetzung resultierenden Kraftstoffeigenschaften zur Einhaltung der aktuellen Kraftstoffnorm EN 228 sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Die

angegebenen Oktanzahlen dienen nur dem Vergleich der beiden Kraftstoffe und wurden aus der Mittelung der Reinstoffoktanzahlen nach Ghosh et al. [184] bestimmt. Da die reale Klopfestigkeit sich nicht aus dem Summenprodukt der Einzelkomponenten zusammensetzt [184], müsste diese entsprechend experimentell bestimmt werden. Der MtG-TUF Kraftstoff erfüllt nach Tabelle 5-2 alle geforderten Parameter, mit Ausnahme der Oktanzahl. Baitalow et al. [138] geben hierfür allerdings eine reale Research Oktanzahl von 93-95 des MtG-TUF Produkt an. Die Klopfestigkeit ist somit auch gegeben, und könnte, falls sie den geforderten Wert von 95 leicht unterschreitet ebenfalls noch durch Additive angehoben werden. Das MtG-TUF Produkt zeigt sich somit durch diese Untersuchung als direkt verwendbarer Kraftstoff.

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung der wichtigsten Kenngrößen der produzierten MtG-Kraftstoffe. Oktanzahlen wurden zum Vergleich aus Mittelung der Reinstoffoktanzahlen aus Ghosh et al. [184] bestimmt und stellen nicht die reale Research-Oktanzahl dar

	Einheit	MtG-TUF	MtG-NREL	EN 228
Dampfdruck bei 37.8 °C	kPa	60	31	45-90
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	745	690	720-775
Siedeende	°C	191	141	≤205
Alkene	Vol.-%	8%	15%	≤18
Aromaten	Vol.-%	35%	0,5%	≤35
Benzol	Vol.-%	0.2%	0%	≤1
Research Oktanzahl		90	96	Min. 95

Das MtG-NREL Produkt zeigt deutliche Abweichungen gegenüber der existierenden Norm. Der Dampfdruck, die Dichte und das Siedeende liegen jeweils unter den geforderten Werten. Dies ist teilweise auch an der für Benzinkraftstoffe wichtigen Siedelinie des Kraftstoffes im Vergleich zu den vorgegebenen minimal und maximal Verläufen in Abbildung 5-8 zu erkennen. Durch den niedrigen Dampfdruck von 31 kPa verdampft der Kraftstoff zu Beginn des Siedeverlaufs erst später, als der eher konventionelle MtG-TUF Kraftstoff und erreicht daher nicht den minimalen Wert von 20 % verdampft bei 70 °C. Dies kann nach de Klerk [188] zu einem schlechteren Kaltstartverhalten des Motors führen, verringert allerdings die Verdampfungsverluste im Tank und beim Heißstart [40]. Die zweite Vorgabe der Siedekurve bei 150 °C wird von beiden Kraftstoffen eingehalten. Die letzte Vorgabe der DIN EN 228 schreibt einen minimalen Anteil an Destillat von 75 % bei 150 °C vor. Dies wird ebenfalls von beiden Kraftstoffen eingehalten, auch weil das Siedeende des MtG-NREL Kraftstoffes bei 141 °C liegt, siehe Tabelle 5-2. Eine niedrige Temperatur am Ende der Siedekurve, wie der in Abbildung 5-8 gezeigte Verlauf des MtG-NREL Kraftstoffes, führt nach Dabelstein et al. [40] zur einer Reduktion der Abgasemissionen, da eine vollständige Verbrennung durch die leichte Verdampfung sicher gestellt ist. Dagegen wird die Effizienz des Motors aufgrund der verringerten Verdampfungsenthalpie zurückgehen [40]. Dieser Effekt könnte allerdings durch den großen Vorteil der erhöhten Klopfestigkeit des MtG-NREL Kraftstoffes wieder ausgeglichen werden. Bereits das Summenprodukt der Einzelkomponenten in Tabelle 5-2

zeigt eine Research Oktanzahl von 96, Tan et al. [129] geben als reale Oktanzahl dieses Kraftstoffes einen Wert von 112 an. Hiermit könnten durch Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses deutliche Effizienzsteigerungen erreicht werden. Zusammen mit dem durch die Siedelinie und den Wegfall von Aromaten deutlich besseren Emissionsverhalten beim Einsatz dieses Kraftstoffes, zeigt sich das MtG-NREL Produkt als vielversprechender zukünftiger Kraftstoff, auch wenn nicht alle geforderten Kenngrößen der Norm eingehalten werden.

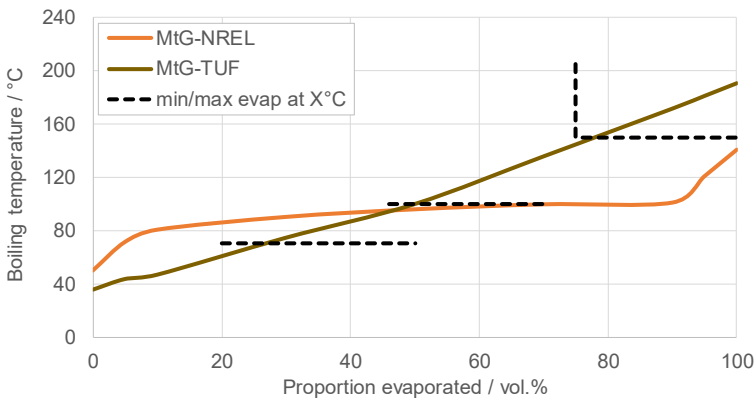


Abbildung 5-8: Verlauf der Siedelinien der beiden produzierten Benzinkraftstoffe nach ASTM D86 im Vergleich zu den vorgegebenen Minima und Maxima der EN 228 (gestrichelte schwarze Linien).

5.2 Methanol-zu-Kerosin

Wie in Kapitel 2.3.2.2 erläutert, wurden in der wissenschaftlichen Literatur nur das allgemeine Konzept der Herstellung eines Kerosinkraftstoffes auf Grundlage von Methanol vorgestellt [24]. Ziel dieses Unterkapitels ist die bekannten und industriell eingesetzten Einzelschritte in einem Gesamtprozess zu einer Methanol-zu-Kerosin Synthese (MtK) mit maximaler Kerosinausbeute zusammen zu bringen. Dies ermöglicht die energetischen und ökonomischen Kennzahlen dieser Synthese zu bestimmen und gegenüber alternativen Routen einzuordnen. Abbildung 5-9 zeigt das Ergebnis der Prozessentwicklung als Blockfließbild. Methanol wird zunächst zum einen in kurzkettige Alkene (engl. *olefins*) und zum anderen in Aromaten (engl. *aromatic compounds*) in zwei separaten Verfahren umgesetzt. Das Alkenprodukt wird in zwei Fraktionen in Abhängigkeit der Kettenlänge aufgeteilt und separat zu länger-kettigen Alkenen oligomerisiert (engl. *Oligomerization*). Dieser Schritt ermöglicht die Herstellung von linearen und verzweigten Produkten zur Einhaltung der Kraftstoffnorm, was in Kapitel 5.2.1.2 näher erläutert wird. Die jeweiligen Produkte werden anschließend hydriert (engl. *Hydrogenation*) und mit den Aromaten zu einem normgerechten Kerosinkraftstoff (MtK Jet-Fuel) gemischt. Aufgrund der Komplexität des Gesamtprozesses wird die verfahrenstechnische Simulation, inklusive der Vorstellung der Prozessfließbilder,

im Folgenden aufgeteilt in die Einzelschritte vorgestellt. Im Anschluss folgt analog zum Kapitel 5.1 eine energetische Auswertung des Gesamtprozesses und eine Analyse der Kraftstoffeigenschaften. Teile der Ergebnisse des Kapitels 5.2 wurden innerhalb einer im Rahmen der Dissertation betreuten Masterarbeit generiert (siehe Tabelle A-1 im Anhang).

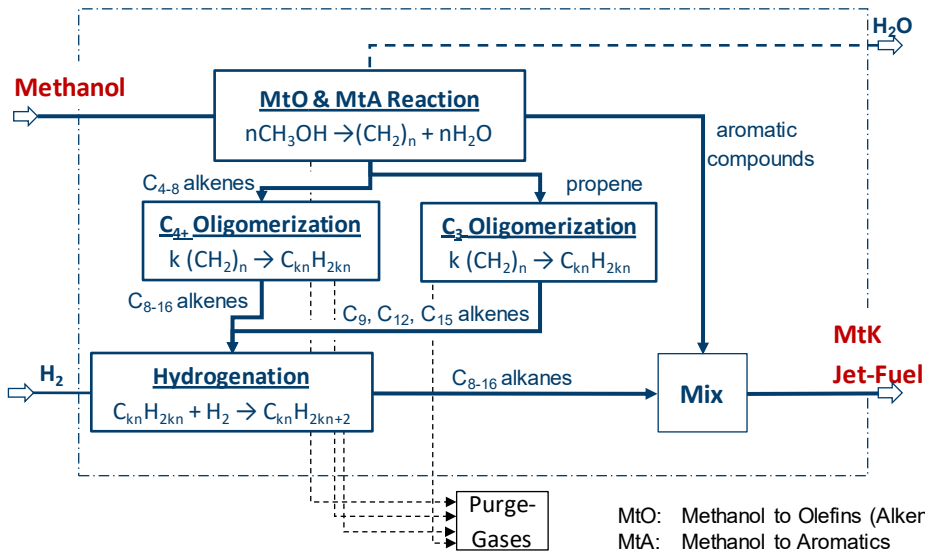


Abbildung 5-9: Überblick der Teilprozesse der entwickelten und simulierten Methanol-zu-Kerosin Synthese.

5.2.1 Verfahrenstechnische Simulation

In den folgenden Unterkapiteln werden die Prozessfließbilder der Teilschritte Alken-Synthese, Alken-Oligomerisierung, Alken-Hydrierung und Aromaten-Synthese detailliert vorgestellt. Aus den gewonnenen Erkenntnissen kann im Anschluss eine energetische Analyse des Gesamtprozesses folgen.

5.2.1.1 Alken-Synthese

Zur Erzeugung eines Kerosinkraftstoffes aus Methanol müssen zunächst Alkene über das in Kapitel 2.3 beschriebene MtO-Verfahren produziert werden. Zielprodukt der Alken-Synthese sind daher eine vornehmlich aus Propen bestehende C₃-Fraktion und eine vornehmlich aus Buten bestehende C₄₊-Fraktion, welche in der anschließenden Oligomerisierung separat in langkettige Alkene umgewandelt werden. Das hierfür entwickelte Prozessfließbild ist in Abbildung 5-10 dargestellt. Flüssiges Methanol wird zuerst auf 3,1 bar verdichtet, anschließend verdampft und in einem Vorreaktor zu Dimethylether (DME), analog zur MtG-NREL Synthese, umgesetzt.

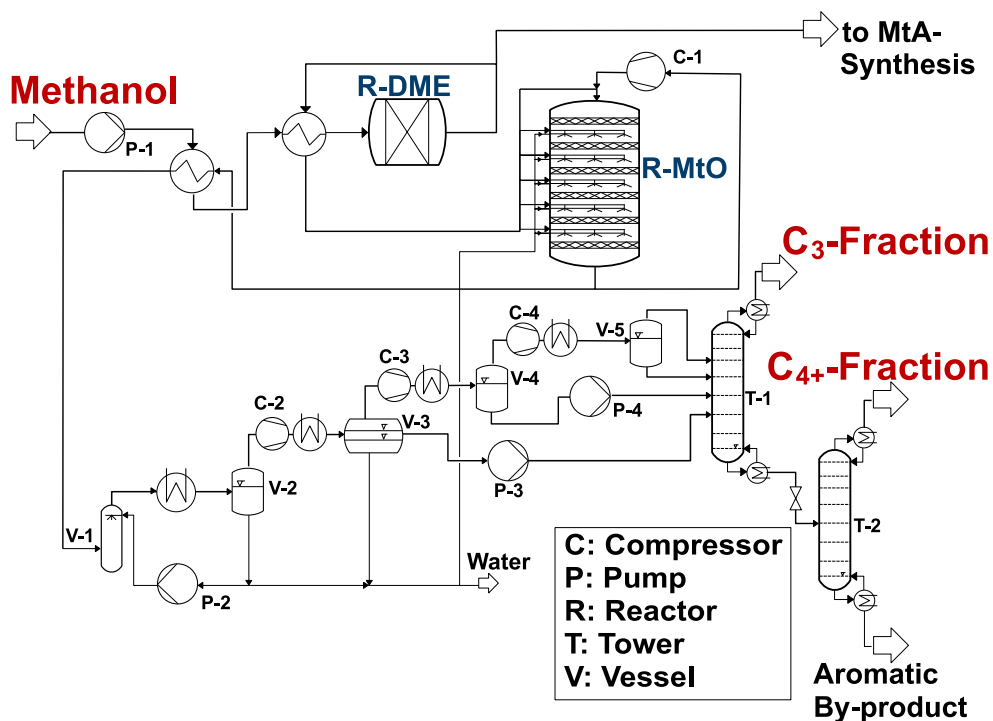


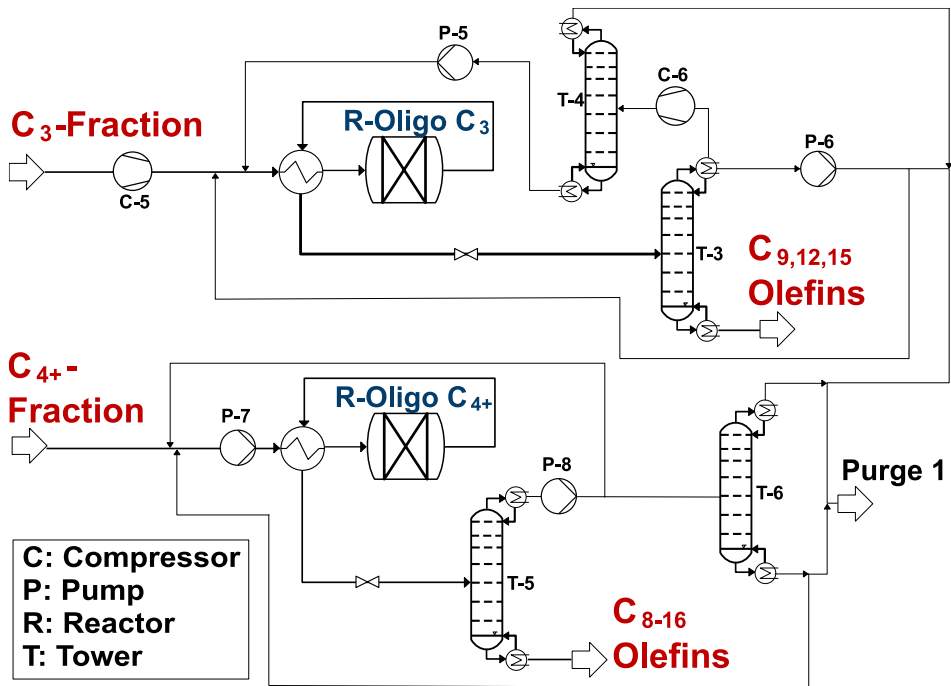
Abbildung 5-10: Prozessfließbild der Alken-Synthese aus Methanol. Die Zielproduktströme sind eine C₃- und C₄₊-Fraktion, welche zur Oligomerisierung (Kapitel 5.2.1.2) weitergeleitet werden. Nebenprodukte sind das abgetrennte Wasser und ein Anteil aromatischer Verbindungen (engl. *aromatic by-product*), welche zusammen mit einem Teil des Produktes der DME-Synthese (*to MtA-Synthesis*) zur Aromaten-Synthese (Kapitel 5.2.1.4) geleitet werden.

Als mittlere Reaktortemperatur wurden 290 °C gewählt. Dies führt zu einem ausreichend hohen Methanolumsatz von über 87 wt %. In der konventionellen Dimethylethersynthese (siehe Kapitel 5.1.1.2) wird der Reaktor meist bei höherem Druck von 10 bis 16 bar betrieben [114]. Da jedoch der Methanolumsatz unabhängig von dem Reaktionsdruck ist, können auch geringere Drücke gewählt werden [114]. Diese erfordern jedoch größere Reaktionsvolumina und resultieren damit in höhere Investitionsausgaben. 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. Ein Volumenstrom von 8 % der DME-Mischung wird abgetrennt und der in Kapitel 5.2.1.4 beschriebenen Aromaten-Synthese (engl. *MtA-Synthesis*) zugeführt. Im Gegensatz zur MtG-Synthese kann anschließend die gesamte DME-Gleichgewichtsmischung aus Methanol, DME und Wasser ohne weitere Auftrennung autokatalytisch an einem Zeolith-Katalysator in gasförmiger Phase zu Alkenen, Wasser und anderen Nebenprodukten im R-MtO Reaktor in Abbildung 5-10 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 Wei [151] mit einer zusätzlichen Erweiterung der Kohlenstoffablagerungen nach Müller et al. [122] und der Bildung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Oxygenaten nach Birke und Bach [153] bestimmt. Das genaue Vorgehen der Modellierung des MtO Reaktors ist im Anhang F erläutert. Der Reaktor R-MtO ist in Abbildung 5-10 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 5-10 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 Tabelle A-15) getrennt. Die C₄₊-Fraktion macht dabei 52 Gew.-% der Summe der eintretenden Ströme in T-1 aus. Das aromatische Nebenprodukt wird der Aromaten-Synthese in Kapitel 5.2.1.3 zugeführt. Etwa die gravimetrische Hälfte des Reaktionsproduktes besteht aus Wasser, welches über V-2 und V-3 auskondensiert wird. Da alle kohlenstoffhaltigen Ströme im Prozess weiterverarbeitet werden, erfolgt an dieser Stelle keine Betrachtung der Kohlenstoffausbeute.

5.2.1.2 Alken-Oligomerisierung

In den beiden folgenden parallelen Alken-Oligomerisierungsschritten werden die kurzkettigen Alken-Fractionen aus der gerade beschriebenen Alken-Synthese an Zeolith-Katalysatoren zu höheren Alkenen oligomerisiert. Diese bilden zusammen nach der folgenden Hydrierung die Basis des modellierten Kerosins und werden nur noch mit der in Kapitel 5.2.1.4 vorgestellten Aromaten Fraktion zum finalen Kerosin gemischt. Die C₃-Oligomerisierung wird auf Basis des Prozesses von Page et al. [161] und die C₄-Oligomerisierung auf Basis des Prozesses von Kuechler et al. [162] in AspenPlus implementiert. Die dafür entwickelten Prozessfließbilder sind in Abbildung 5-11 dargestellt.

Abbildung 5-11: Prozessfließbild der C₃ und C₄ Oligomerisierung

Die C₃-Fraktion wird auf einen Druck von 37 bar verdichtet und in einem Rohrbündelreaktor (R-Oligo C₃) bei 200 °C oligomerisiert. Die Auslegung des dafür eingesetzten R-Yield-Reaktors ist im Anhang F beschreiben. In Kolonne T-3 wird anschließend die C₉₊ Zielfraktion aus dem Reaktionsgemisch bei 5 bar über den Sumpf abgetrennt. Das Kopfprodukt der Kolonne wird in Gas- und Flüssigphase geteilt. Der gasförmige Kopfstrom wird im Kompressor C-6 auf 13,5 bar komprimiert, um in Kolonne T-4 das enthaltene Ethen und weitere leichte Gase zu separieren. Dieser Strom wird als Purge aus dem System geleitet. Der Sumpfstrom von Kolonne T-4 besteht aus Propen und Hexen, welche rezykliert werden. Die Hexenreiche, flüssige Phase des Kopfstromes der Kolonne T-3 wird über Pumpe P-6 zu 99,5 % rezykliert, der restliche Anteil wird als Purge aus dem System geleitet. Wie in Abbildung 5-11 zu erkennen, ist die Oligomerisierung der C₄₊-Fraktion ähnlich aufgebaut. Gegenüber der C₃-Oligomerisierung findet die Reaktion in flüssiger Phase bei 69 bar statt [162]. Die Auslegung des R-Yield Reaktors ist ebenfalls im Anhang F beschrieben. Anschließend wird das innerhalb der Kerosinfraktion liegende Zielprodukt erneut über den Sumpf der ersten Kolonne (T-5) bei 1,6 bar abgetrennt. Die Kopffraktion wird zu 77 % über Pumpe P-8 direkt rezykliert, aus dem Rest wird in Kolonne T-6 über Kopf die noch enthaltenden leichten Gase und Butan abgetrennt und zusammen mit einem Anteil von 16 % des Sumpfstromes der Kolonne T-6 dem Purge zugeführt. Insgesamt gehen so 10,6 % des eintretenden Kohlenstoffs der beiden Eduktströme über den Purge verloren.

Die gezeigte parallele Oligomerisierung hat zwei Vorteile. Erstens vereinfacht eine separate Oligomerisierung der C₄₊-Fraktion diesen Teilprozess, da der von Kuechler et al. [162] gezeigte Prozess in flüssiger Phase stattfinden kann. Zusätzlich liegen die Dimere bereits im gewünschten Kettenlängenbereich von Kerosin. Durch eine Zumischung von Propen in die C₄-Fraktion würde durch vermehrte Bildung von C₆-C₉-Fraktionen ein erhöhter Anteil an Kohlenwasserstoffen im Benzinbereich entstehen, was durch die Trennung verhindert wird. Allerdings ist das Oligomerisierungsprodukt der C₄₊-Fraktion nach Kuechler et al. [162] stark verzweigt und weist nur einen Anteil an linearen Alkenen von 2,75 Gew.-% auf. Dies entspricht nicht dem in Kapitel 2.4.2 diskutierten Anteil an linearen Kohlenwasserstoffen von 9-19 Gew.-%. Der geringe Anteil an unverzweigten Alkenen ist durch das bereits stark verzweigte Edukt (C₄₊-Alkene) begründet. Hier zeigt sich der zweite Vorteil der parallelen Oligomerisierung. Die Propen-Oligomerisierung nach Page et al. [161] weist einen deutlich höheren Anteil an linearen Alkanen von 12 Gew.-% auf. Dies ist auf den linearen Reaktanten Propen und auf den Einsatz des Zeolithen ZSM-23 zurückzuführen. Dieser begünstigt durch seine geradlinige Porenstruktur die Bildung linearer Alkene, vergleiche Kapitel 2.3.1. Somit verhindert die parallele Propen-Oligomerisierung zum einen die Bildung einer unerwünschten Benzinfraktion und ermöglicht zum anderen die Bildung von linearen Alkenen, was zur Erreichung der gewünschten Zündwilligkeit notwendig ist.

5.2.1.3 Alken-Hydrierung

In Abbildung 5-12 ist das Prozessfließbild der Alken-Hydrierung dargestellt, welches auf Basis des in Vivien et al. [168] vorgestellten Prozesses zur Herstellung von Kerosintreibstoff aus Butanol modelliert wurde. Die Produktfraktionen der beiden Oligomerisierungsschritte werden zunächst zusammengeführt und in der Kolonne T-7 wird eine C₁₇₊ Nebenproduktfraktion abgetrennt. Dieses wird als „schweres Nebenprodukt“ (engl. *heavy by-product*, siehe Abbildung 5-12) aus dem System geleitet und separat in der energetischen Analyse betrachtet. Es besteht vornehmlich aus C₁₇ bis C₂₀ Alkenen. Die Leichtfraktion der Kolonne T-7 wird auf 25 bar durch Pumpe P-9 verdichtet und mit einem Nebenproduktstrom der MtA Synthese (engl. *MtA by-product*) vermischt. Hierzu wird ein Verdünnungsstrom an bereits hydrierten Alkanen im Massenverhältnis von 1:3 zugeführt. Dieser nimmt einen Teil der Reaktionswärme der stark exothermen Hydrierung auf. Dem resultierenden Kohlenwasserstoffstrom werden nach Vivien et al. [168] für jedes Mol an Alkenen 100 Mol an Wasserstoff hinzugeführt. Durch diesen hohen Überschuss an Wasserstoff wird angenommen, dass es zu keinen Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator kommt und eine vollständige Hydrierung stattfindet. Die Abbildung der Hydrierungsreaktionen erfolgt in einem adiabaten RStoic-Reaktor, in welchem die Hydrierungsreaktionsgleichungen der enthaltenen Komponenten hinterlegt sind, siehe Anhang F. Über Behälter V-6 wird der nicht reagierte Wasserstoff zu 99,8 % über den Kompressor C-7 zum Hydrierungsreaktor zurückgeführt. Der Rest liegt zusammen mit dem Kopfprodukt der Kolonne T-8 als Purge 2 des MtK-Prozesses an, welcher 0,4 % des eintretenden Kohlenstoffs ausmacht. Der

Sumpfstrom dieser Kolonne ist die gewünschte, noch aromatenfreie Kerosinfraktion (engl. *Kero-Frac*).

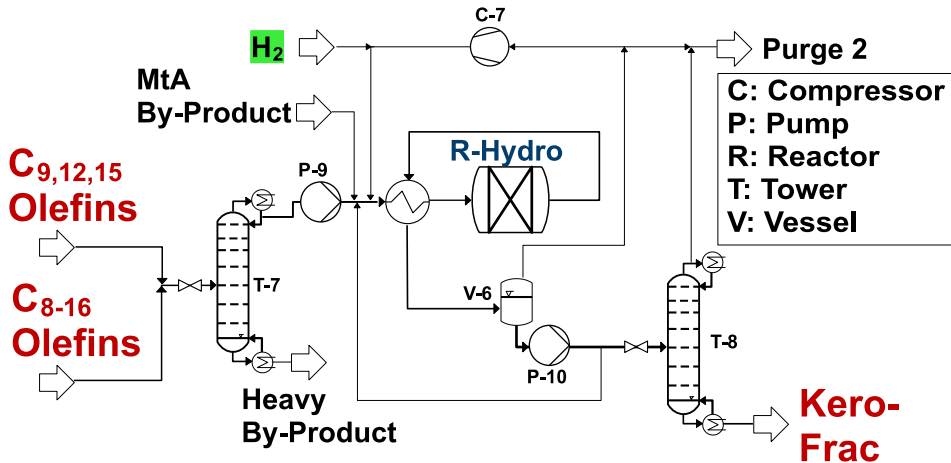


Abbildung 5-12: Prozessfließbild der Alken-Hydrierung auf Basis von Vivien et al. [168]

Die Zusammensetzung der C₃- und C₄-Oligomerisierung und der daraus folgenden Kero-frac Mischung sind in Abbildung 5-13 dargestellt. Das C₃-Oligomerisierungsprodukt in Blau macht 47 Gew.-%, das C₄-Oligomerisierungsprodukt in Orange entsprechend 53 Gew.-% der Kerosinmischung in Rot aus, welche im nächsten Schritt hydriert wird. Wie in Abbildung 5-13 zu erkennen, liegen die charakteristischen Peaks der C₃ und C₄ Oligomerisierung bei ihren jeweiligen Di-, Tri- und Tetra- und Pentameren. Dagegen sind nur geringe Anteile an Kohlenwasserstoffen mit Kettenlänge C₁₀, C₁₁, C₁₃ und C₁₄ vertreten, welche entweder durch Cracking oder durch Oligomerisierung der geringfügig im MtO-Produkt enthaltenen C₅ und C₆ Fraktionen entstehen.

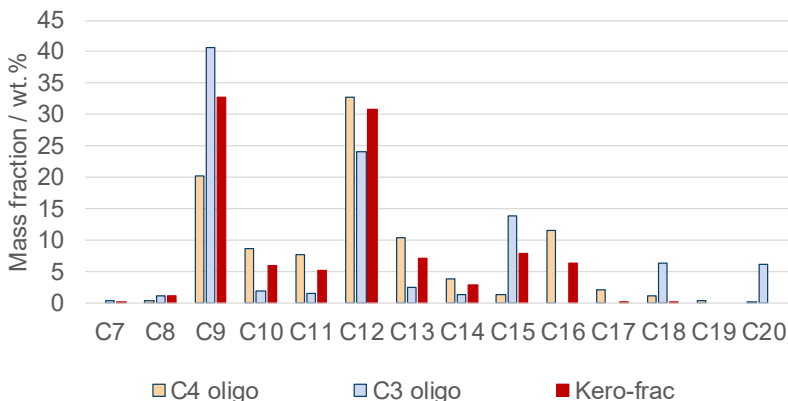


Abbildung 5-13: Massenzusammensetzung (engl. *mass fraction*) der C3, C4 und Kero-Frac Fraktion

5.2.1.4 Aromaten-Synthese

Abbildung 5-14 zeigt das Prozessfließbild der Aromaten-Synthese und damit den letzten Schritt zur Herstellung eines normgerechten Flugtreibstoffes aus Methanol. Hierfür wird aus dem Teilstrom des R-DME Reaktors aus Abbildung 5-10 bei 2 bar und 350-450 °C ein Produktstrom im Reaktor R-MtA hergestellt, dessen Kohlenwasserstoffanteil zu 62,6 Gew.-% aus C₈₊ Aromaten besteht. Die Basis der implementierten Produktverteilung stammt dabei aus dem Prozess nach Ou et al. [164] und die Verteilung der C₈₊ Aromaten aus O'Neill und McCarthy [163]. Die genaue Auslegung des MtA Reaktors ist im Anhang F aufgeführt. Nach Abkühlung des Reaktorproduktes auf 50 °C wird aus diesem im Dreiphasentrenner V-7 das entstandene Wasser abgetrennt. Die flüssige und die gasförmige organische Phase werden anschließend der Kolonne T-9 auf unterschiedlichen Stufen, zusammen mit dem Nebenproduktstrom der MtO-Synthese zugeführt. Die Kopffraktion wird erneut in Wasser und eine flüssige und gasförmige organische Phase in Behälter V-8 aufgeteilt. Die gasförmige Phase verlässt das System als Purge 3, welcher 21,6 % des eintretenden Kohlenstoffs enthält. Diese flüssige Phase ist reich an Toluol und Benzol und wird in den Reaktor zu 90 % rezykliert, um die Ausbeute an C₈₊ Aromaten zu erhöhen. Der restliche Anteil wird der Hydrierung zugeführt, siehe Abbildung 5-12, in der die aromatischen Verbindungen zu Cycloalkanen gesättigt werden. Der zu 99 Gew.-% aus Aromaten mit einer Kettenlänge größer sieben bestehende Sumpfstrom der Kolonne T-9 wird abschließend mit der aromatenfreien Kerosinfraktion aus der Alken-Hydrierung aus Abbildung 5-12 zum finalen Jet A-1 Kerosintreibstoff vermischt. Die Treibstoffeigenschaften werden dabei in Kapitel 5.2.3 der geltenden Norm gegenübergestellt. Zunächst erfolgt jedoch in Kapitel 5.2.2 die Materialbilanz und die energetische Auswertung des vorgestellten Methanol-zu-Kerosinprozesses.

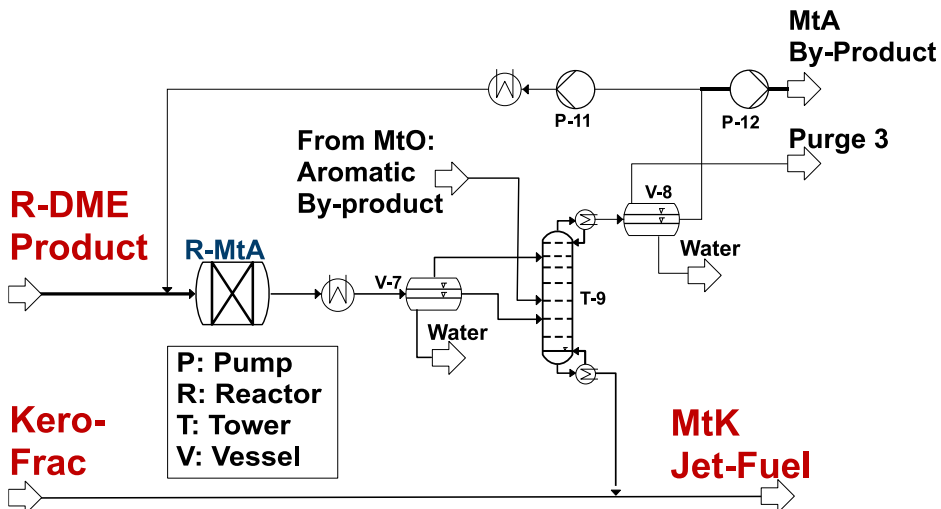


Abbildung 5-14: Prozessfließbild der Aromaten-Synthese. Die Ströme „R-DME“ und „Aromatic by-product“ sind aus der Alken-Synthese in Abbildung 5-10. Die aromatenfreie Kerosinfraktion „Kero-Frac“ entstammt der Alken-Hydrierung, in Abbildung 5-12.

5.2.2 Stoffliche und energetische Auswertung des Gesamtprozesses

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Einzelschritte der MtK-Synthese im Prozessfließbild vorgestellt wurden, folgt nun die stoffliche und energetische Auswertung des Gesamtprozesses. Dazu zeigt Abbildung 5-15 zunächst zur stofflichen Auswertung die Gesamt- und Kohlenstoffausbeute, wobei die konkreten Zahlenwerte in Tabelle A-18 im Anhang hinterlegt sind. Insgesamt können mit 82 Gew.-% ein hoher Anteil des im Methanol gespeicherten Kohlenstoffes in die gewünschte Kerosinfraktion umgewandelt werden. Zusätzlich gehen 6 Gew.-% in das potenziell verwertbare schwere Nebenprodukt über. Der Methanolbedarf zur Herstellung des Kerosinproduktes liegt bei $2,78 \text{ kg}_{\text{Methanol}}/\text{kg}_{\text{Kerosin}}$. Nach Abbildung 5-15 können 12 % des eintretenden Kohlenstoffes nicht genutzt werden. Welche Einzelschritte dazu am meisten beitragen wird in der folgenden Abbildung 5-16 ersichtlich.

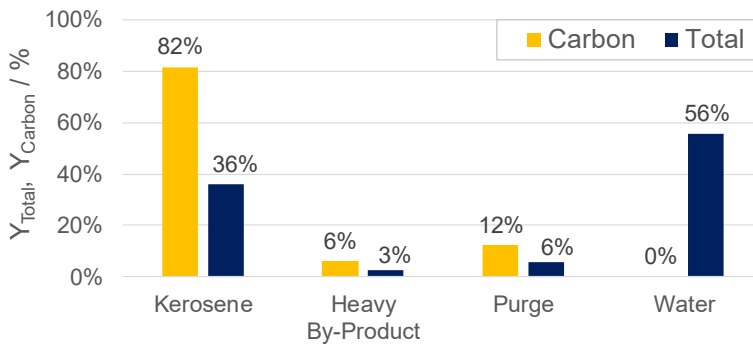


Abbildung 5-15: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) der MtK-Synthese. Daten basieren auf der Material- und Kohlenstoffbilanz in Tabelle A-18 im Anhang

In Abbildung 5-16 sind die detaillierten Ergebnisse der energetischen Auswertung der Einzelschritte aufgetragen, woraus sich die internen Kennzahlen Kohlenstoffausbeute und Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad zur Bewertung der MtK-Synthese ergeben. Im oberen Teil der Abbildung 5-16 sind für die vier in Abbildung 5-9 zusammengefassten Teilschritte und für den Gesamtprozess (ΣMtK) die Betriebsmittelbedarfe auf der linken und die Purgeströme auf der rechten Achse aufgetragen, wobei die unterschiedliche Skalierung der Achsen zu beachten ist. Die Abbildung fasst somit alle Betriebsmittelbedarfe der in den Abbildungen Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-14 abgebildeten Komponenten zusammen, welche in tabellarischer Form im Anhang F in Tabelle A-16 angefügt sind. Analog zu Abbildung 5-6 sind die Energieflüsse jeweils auf einen Liter Dieseläquivalent des MtK-Produktes normiert. Der obere Teil der gezeigten Abbildung erlaubt verschiedene Rückschlüsse über die Effizienz des entwickelten Verfahrens zu treffen.

Grundsätzlich verringern positive Betriebsmittelbedarfe und negative Purgeüberschüsse den Wirkungsgrad der Synthese. Angefangen mit dem Dampfbedarf zeigt die Summe der Einzelschritte somit einen unkritischen Mitteldruckdampfüberschuss von etwa $1,0 \text{ MJ}/\text{l}_{\text{DE}}$ während ein Bedarf von etwa $1,6 \text{ MJ}/\text{l}_{\text{DE}}$ an Hochdruckdampf vorliegt. Dieser

Hochdruckdampfbedarf muss allerdings nicht in die Berechnung der energetischen Leistungskennzahlen eingerechnet werden, da zu dessen Bereitstellung die verfügbaren 7,8 MJ/l_{DE} an anfallenden Purgegasen genutzt werden können. Der Hochdruckdampfbedarf resultiert dabei aus den Kolonnen T-3, T-5 und T-7 der Oligomerisierung und Hydrierung, welcher nur zum Teil durch die Hochdruckdampferzeugung in der Alken- und Aromatensynthese gedeckt werden kann. Der Mitteldampfüberschuss entsteht hauptsächlich aus der Kühlung der exothermen Oligomerisierungsreaktoren und kann den geringen Niederdruckbedarf aus der MtO Synthese decken. Der in Abbildung 5-16 gezeigte Betriebsstrombedarf resultiert vornehmlich aus den Kompressoren der MtO Synthese, da zum einen über C-1 73 % des gebildeten Reaktorproduktes rezykliert werden und zum anderen der restliche Anteil auf den geforderten Betriebsdruck der Kolonne T-1 von 21.5 bar komprimiert wird. Mit der in Abbildung 5-10 gezeigten gestaffelten Verdichtung mit Abtrennung und Verdichtung der flüssigen Phasen kann gegenüber einer kompletten gasförmigen Verdichtung 34 % eingespart werden. Der Bedarf an Kühlmittel (engl. *Refrigerant*) liegt vornehmlich bei der Kühlung der Kolonnenköpfe T-4 und T-9 an. Zur Bereitstellung dieser wird eine Kompressionskältemaschine nach vorgestellter Methodik im Anhang B ausgelegt, welche den Kältebedarf in einen elektrischen Energiebedarf umwandelt, sodass dieser in den energetischen Leistungskennzahlen berücksichtigt werden kann. Im unteren Teil der Abbildung 5-16 sind die sich aus dem oberen Teil ergebenden internen Kennzahlen Kohlenstoffausbeute und Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad des Gesamtprozesses aufgetragen. Mit einem Wert von 75,6 % kann ein höherer Anteil der in Methanol gespeicherten, chemischen Energie im Kerosin gespeichert werden. Unter Berücksichtigung des schweren Nebenproduktes steigt dieser Wert sogar auf 84,1 % an.

Anhand der Kohlenstoffausbeuten der Einzelschritte ist zu erkennen, dass innerhalb der Oligomerisierungsschritte der größte Anteil an Kohlenstoff verloren geht. Der Purge besteht hier vornehmlich aus kurzkettigen Alkanen und Ethen. Diese Komponenten stammen allerdings aus der vorherigen MtO-Reaktion. Der größte Hebel zur Reduktion des Purgeverlustes ist somit durch eine Reduzierung dieser Komponenten im MtO-Produktspektrum zu erreichen. Dadurch zeigt sich hier ein Feld für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Alternativ kann der Purgeverlust auch über die Integration weiterer Verfahrensschritte (Benzinsynthese oder weitere chemische Produkte) oder eine Reformierung und erneute Produktion von Methanol, wie im Methanol-zu-Benzin in Kapitel 5.1 gezeigt, reduziert werden.

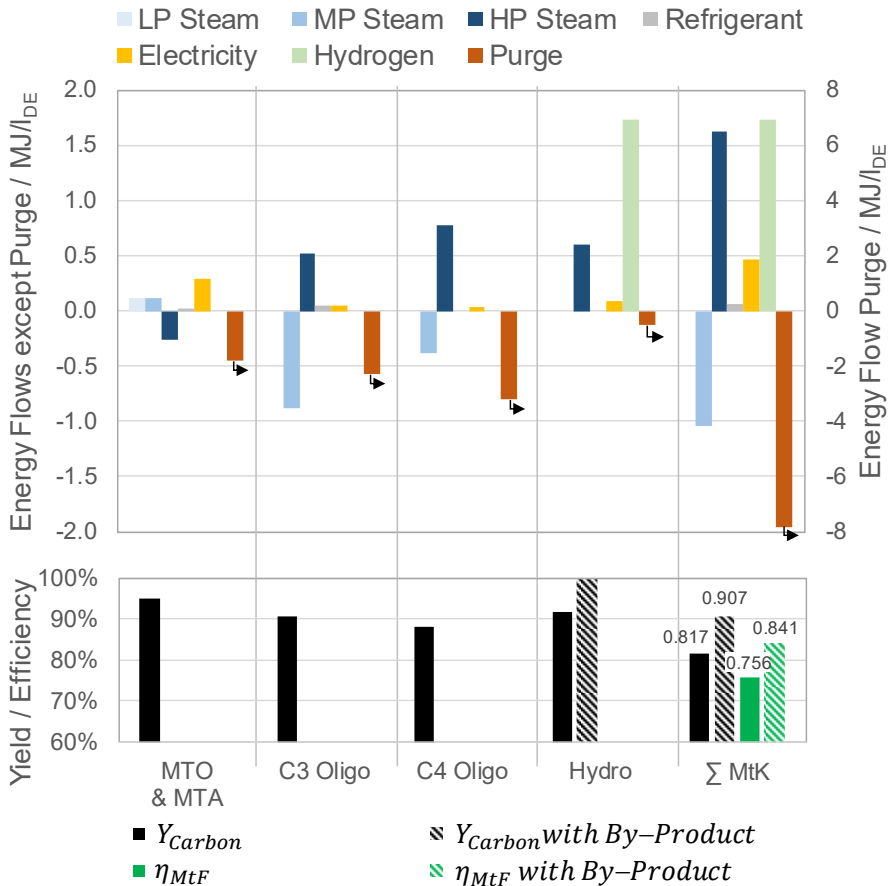


Abbildung 5-16: Oben: Ein- (positiv) und austretende (negativ) Energieströme der Einzelschritte nach Abbildung 5-9, aufgeteilt in Betriebsmittel (linke Achse) und Purgeströme (rechte Achse). Die letzte Spalte (Σ MtK) gibt die Summe der Einzelschritte und somit die Energiebilanz der gesamten Prozesskette an.

Unten: Die aus der Purgemenge resultierende Kohlenstoffausbeute in Schwarz und der aus den Betriebsmittelbedarfen und spezifischem Methanolbedarf von $2,78 \text{ kg}_{\text{Methanol}}/\text{kg}_{\text{Kerosin}}$ resultierende Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad der MtK-Synthese in Grün. Gestreifte Balken geben Kohlenstoffausbeute und Wirkungsgrad bei Einberechnung des schweren Nebenproduktes an.

5.2.3 Gegenüberstellung des produzierten Kraftstoffs zur geltenden Norm

Zur Analyse der Treibstoffeigenschaften zeigt Abbildung 5-17 zunächst oben die Kohlenstoffverteilung des MtK Produktes und unten die Destillationskurve der finalen Produktmischung. Die Betrachtung der Kohlenstoffverteilung des MtK Kraftstoffes verdeutlicht dabei den Zusammenhang mit der Destillationskurve. Diese flacht jeweils bei den Ausschlägen der Kohlenstoffverteilung, an den Punkten C_9 und C_{12} ab und steigt danach,

aufgrund der geringen Anteile an C_{10-11} und C_{13-15} , wieder an. Damit ergibt sich, anders als bei der ebenfalls in Abbildung 5-17 eingetragenen Referenzmischung nach Edwards [201], ein welliges Profil der Destillationskurve. Die Ausschläge bei C_9 und C_{12} gehen auf die hohen Anteile an Propen und Buten in der MtO-Produktfraktion zurück, deren Trimere gebildet wurden. Die resultierende Kerosinmischung mit den gezeigten Peaks weicht stark von der Jet A-1 Zusammensetzung nach Edwards [201] ab, welche eine gleichmäßigere Verteilung mit Peak bei C_{11} aufweist. Da die genaue Zusammensetzung von Jet A-1 allerdings nicht genormt ist, sondern die Treibstoffeigenschaften, kann hieraus noch keine Aussage der Normgerechtigkeit der Kerosinmischung getroffen werden.

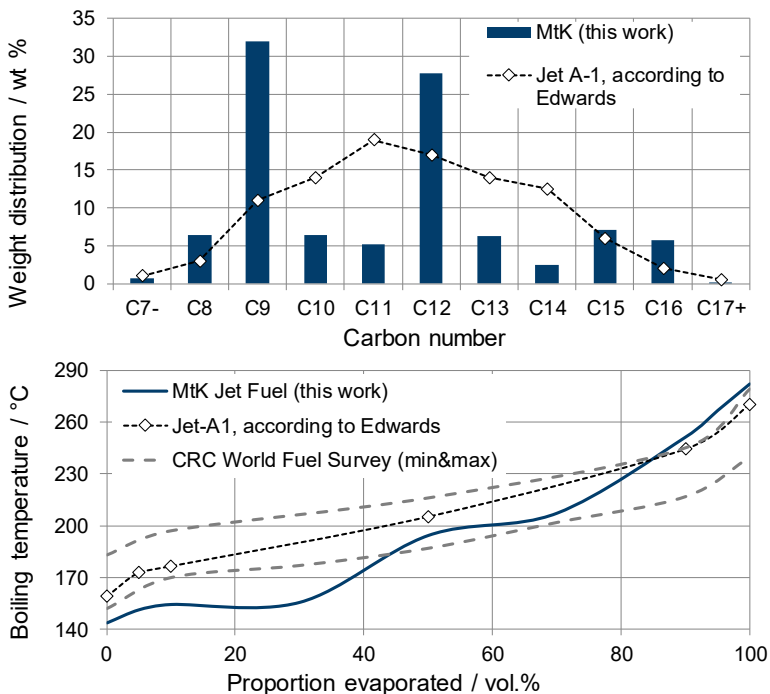


Abbildung 5-17: Zusammensetzung (oben) und Siedelinienverlauf (unten) des simulierten Kerosin aus Methanol in blau gegenüber einer üblichen Jet A-1 Mischung aus Edwards [201] und den minimal und maximal ermittelten Werten aus Rauch [203] (CRC).

Daher wurden mittels der Destillationskurve und der Zusammensetzung die in Tabelle 2-5 in Kapitel 2.4.2 diskutierten Kraftstoffeigenschaften für das in der Prozesssimulation erzeugte Kerosin aus Methanol bestimmt. Dazu wurden entweder die vorgestellten Korrelationen aus der Literatur oder eigene Methoden in AspenPlus verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchung der Haupteinflussfaktoren sind in Abbildung 5-18 visualisiert. Die Zahlenwerte aller berechneten Größen sind im Anhang in Tabelle A-17 aufgeführt. Abbildung 5-18 zeigt die bereits in Abbildung 2-13 dargestellte Untersuchung unterschiedlicher Kerosinkraftstoffe nach Edwards [199], wobei hier ebenfalls die Ergebnisse des modellierten MtK aufgetragen sind. Zu erkennen ist, dass der MtK-Kraftstoff in blau (*this work*)

grundsätzlich die kritischen Kraftstoffeigenschaften erfüllt. Allein die Dichte liegt mit $0,775 \text{ kg/m}^3$ leicht unter dem geforderten Wert von $0,8 \text{ kg/m}^3$. Durch eine mögliche Erhöhung des Aromatengehalts von 9 Gew.-% auf etwa 12-14 Gew.-% kann auch hier die Spezifikation der ASTM D7566 erfüllt werden. Vorteilhafter für die Verbrennungseigenschaften wäre es jedoch die Dichte, über eine Anpassung der Destillationskurve im Bereich von T5 - T50 zu erhöhen. Dazu müsste das Massenverhältnis an C₈₋₉ zu C₁₀₋₁₁ reduziert werden. Dies könnte zum Beispiel durch eine höhere Ausbeute an Buten gegenüber Propen im MtO Prozess erreicht werden oder durch angepasste Oligomerisierungsprozesse, welche zu längererkettigen Kohlenwasserstoffen führen. Weiterhin kann durch Sättigung der Aromate zu Cycloalkanen die Dichte erhöht werden. Der Abstand zwischen dem durchschnittlichen und dem am besten bewerteten Kraftstoff in Edwards [199] kann durch den MtK Kraftstoff in manchen Bereichen noch positiv vergrößert werden. So deuten die hohe Cetanzahl von 57, der hohe Wasserstoffgehalt von 14,9 Gew.-% und der geringe Flammpunkt auf sehr gute Verbrennungseigenschaften hin. Der Flammpunkt bewegt sich im unteren Grenzbereich der Norm, was darauf hindeutet, dass viele niedermolekulare Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Hinsichtlich der Viskosität kann keine genaue Aussage getroffen werden. Allerdings kann aufgrund der flachen Siedekurve bis T30 davon ausgegangen werden, dass die Obergrenze der Norm eingehalten wird.

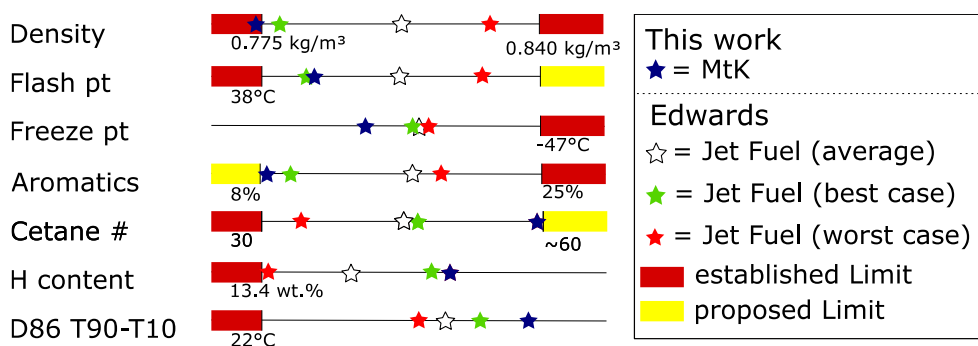


Abbildung 5-18: Gegenüberstellung der Kraftstoffeigenschaften des produzierten MtK-Produktes (*this work*) mit denen eines durchschnittlichen (*average*), eines sehr guten (*best case*) und eines schlechten (*worst case*) fossilen Kerosintreibstoffes nach Edwards [199].

Durch die parallele Oligomerisierung kann ein Anteil an linearen Alkanen von etwa 7 Gew.-% erreicht werden. Zusammen mit dem über die MtA-Synthese erhaltenen Aromatengehalt von 9 Gew.-% kann somit der entstandene Kraftstoff qualitativ in das in Kapitel 2.4.2 vorgestellte, ternäre Diagramm nach de Klerk [69] eingetragen werden. Zu erkennen ist, dass der hohe Anteil an iso-Alkanen aus der Oligomerisierung zu einem Jet-A-1 Kraftstoff führt, welcher am Rand des eingetragenen Normfensters liegt. Die Minimalanforderung des Aromatengehalts aufgrund von Sicherheitsbedenken wird eingehalten. Eine weitere Erhöhung ist daher nicht notwendig und würde nach Hui et al. [197] zu einer Verschlechterung der Abgasemissionen führen. Ob der geringe Anteil an linearen Alkanen einen Einfluss auf den realen Zündverzug des Kraftstoffes hat, müsste

experimentell geprüft werden. Der im Anhang in Tabelle A-17 mithilfe der ASTM D976-91 angegebene hohe Wert der Cetanzahl von 57 weist allerdings auf eine gute Zündwilligkeit hin. Somit kann anhand der in diesem Kapitel gezeigten Abbildungen geschlussfolgert werden, dass über Methanol ein normgerechter Kerosintreibstoff herstellbar ist, welcher im Gegensatz zu der Fischer-Tropsch Route aus Sicht der hier durchgeführten Machbarkeitsstudie auch ohne Mischungslimitierung zu 100 % eingesetzt werden könnte.

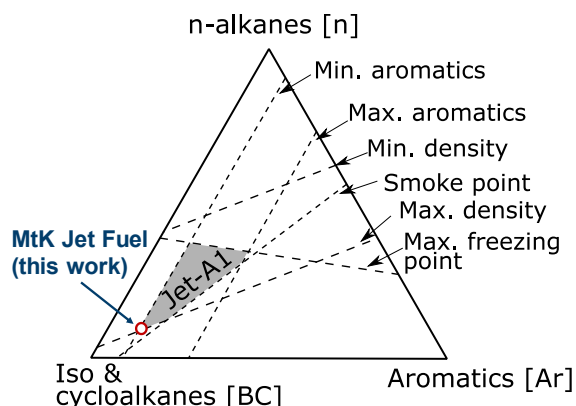


Abbildung 5-19: Einordnung des MtK Kraftstoffes dieser Arbeit anhand der enthaltenen Stoffgruppenzusammensetzung in das ternäre Diagramm nach de Klerk [69]

5.3 Methanol-zu-höheren-Alkoholen

Als dritter aus Methanol herstellbare Verkehrskraftstoff wird zum Abschluss dieses Kapitels die Prozessmodellierung zu Butanol vorgestellt. Diese weist im Vergleich zur im letzten Kapitel vorgestellten Kerosinsynthese auf Basis von Methanol einige Parallelen auf, was aus Abbildung 5-20 ersichtlich wird. Gezeigt ist hier sowohl die schematische Darstellung der Kerosin- als auch der Butanolsynthese auf Grundlage von Methanol. Dabei zeigt sich, dass sowohl die DME, als auch Alken-Synthese (MtO) mit anschließender Trennung in C₃ und C₄₊ Fraktion in beiden Fällen identisch ablaufen. Anschließend wird anstatt der parallelen Oligomerisierung und Hydrierung im Falls der Kerosinsynthese, nun zur Butanol Erzeugung in dieser Arbeit auf zwei bereits existierende Synthesen zurückgegriffen. Einerseits wird aus der C₃-Fraktion der Alken-Synthese über eine Oxo-Synthese (engl. *Oxo-Synthesis*) Butanol unter Zugabe von Wasserstoff synthetisiert. Andererseits kann aus der C₄₊ Fraktion, nach Abtrennung von Buten, dieses zu Butanol hydratisiert werden (engl. *Butene Hydration*). Hierbei fällt ein C₅₊ Nebenprodukt an, auf welches in Kapitel 5.3.1.2 eingegangen wird. Da die verfahrenstechnische Simulation der Alken-Synthese, inklusive Auftrennung identisch zu der in Unterkapitel 5.2.1.1 ist, wird im Folgenden nur die Prozessmodellierung der Oxo-Synthese, sowie die Buten Hydratisierung vorgestellt. Abschließend wird erneut die Prozesskette stofflich und energetisch ausgewertet und die Kennzahlen der Synthese bestimmt. Teile der Ergebnisse des Kapitels 5.3 wurden innerhalb einer im Rahmen der Dissertation betreuten Bachelorarbeit generiert (siehe Tabelle A-1 im Anhang).

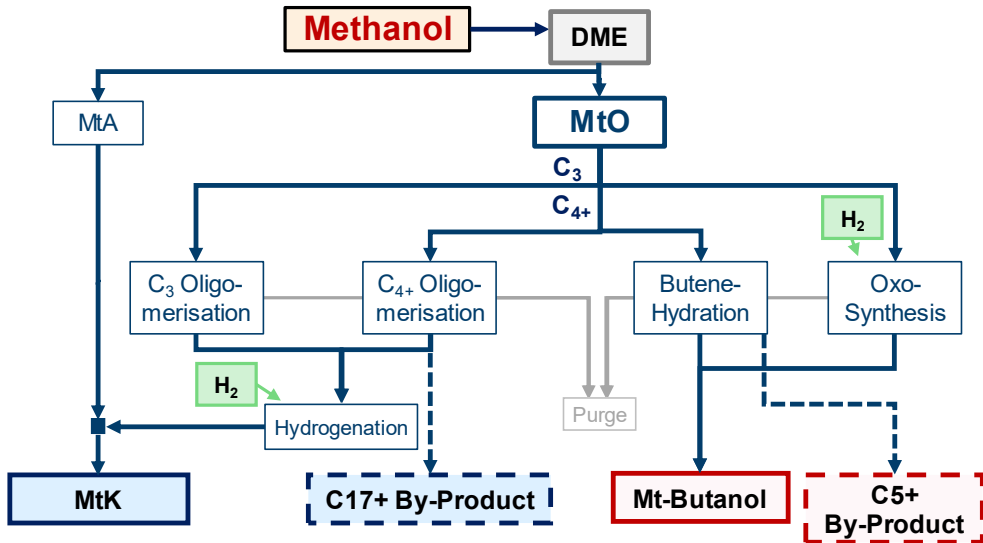


Abbildung 5-20: Schematische Darstellung der Synthesewege über das Methanol-zu-Olefin Verfahren in dieser Arbeit. Neben der bereits diskutierten Möglichkeit der Kerosinsynthese (MtK, links), lässt sich Butanol aus dem MtO-Produkt über eine Hydratisierung von Buten (engl. *Butene Hydration*) und eine Oxo-Synthese (engl. *Oxo-Synthesis*) von Propen herstellen (rechts).

5.3.1 Verfahrenstechnische Simulation

Die folgenden zwei Unterkapitel zeigen die implementierten Prozessfließbilder der Oxo-Synthese von Propen und der Hydratisierung von Buten. Beide Prozesse sind, wie in Kapitel 2.3.2.3 beschrieben, bereits technisch erprobt. Durch die Kombination mit der Alken-Synthese aus Methanol, ergibt sich hierdurch allerdings eine weitere Möglichkeit, Verkehrskraftstoffe auf Grundlage von Methanol herzustellen.

5.3.1.1 Oxo-Synthese

Abbildung 5-21 zeigt das Prozessfließbild zur Herstellung von Butanol aus Propen und Synthesegas. Das entwickelte Verfahren basiert dabei auf den in Kapitel 2.3.2.3 vorgestellten industriell verfügbaren Oxo-Synthesen [172, 173, 175]. Das Konzept der Herstellung von Butanol auf Grundlage von Propen wurde dabei ebenfalls bereits von Schemme [50] vorgestellt und diskutiert.

Aus der C₃-Fraktion der Alken-Synthese 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 bereits aus der MtG-Synthese bekannten Reformers (vgl. Kapitel 5.1.1) 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. 5-1. Der Reaktor wird mithilfe der Angaben aus Tuță und Bozga [174] 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. 5-2. Das molare Verhältnis von n-Butanal zu iso-Butanal beträgt 95/5 [174]. 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 zu n- und iso-Butanol hydriert. Die Auslegung der Hydrierung ist dabei analog zu Alken-Hydrierung in Kapitel 5.2.1.3, die hinterlegte Reaktionsgleichung zeigt Gl. 5-3. Das Zielprodukt Butanol wird im Behälter V-3 als Flüssigphase gewonnen. Die stoffliche Auswertung des Prozesses erfolgt gemeinsam mit der folgenden Buten-Hydratisierung in Kapitel 5.3.2.

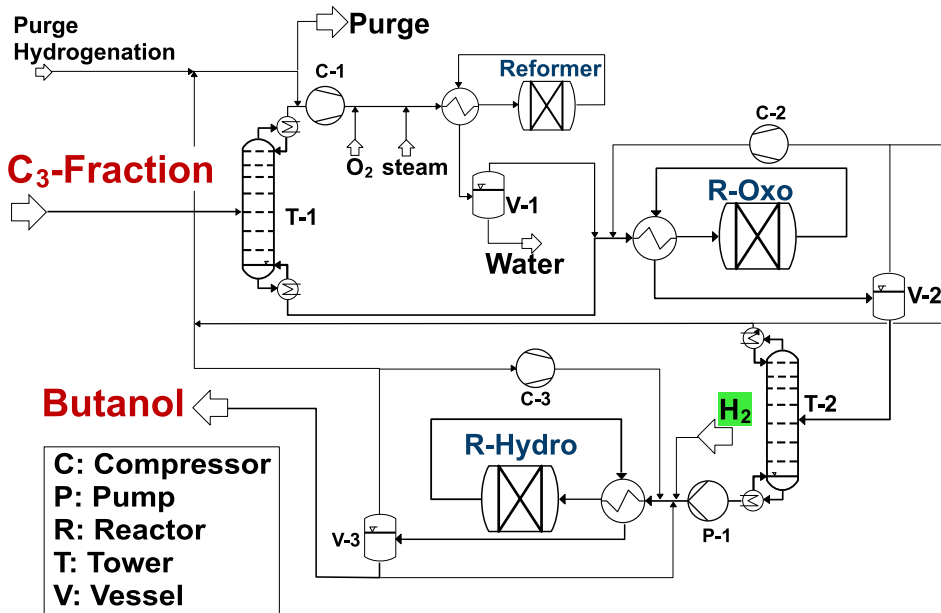


Abbildung 5-21: Prozessfließbild der Oxo-Synthese aus Propen und Synthesegas zu Butanol

5.3.1.2 Buten Hydratisierung

Das für eine direkte Hydratisierung von Buten zu Butanol entworfene Prozessfließbild zeigt Abbildung 5-22. Die dabei verwendeten Randbedingungen stammen aus Petre [178] und Neier et al. [179]. Aus der in der Alken-Synthese (vergleiche Kapitel 5.2.1.1) erzeugten C_{4+} -Fraktion wird zunächst Buten über Kopf in Kolonne T-3 abgetrennt. Der Sumpfstrom ist eine C_{5+} -Fraktion, welche als Nebenprodukt aus dem Prozess entnommen wird. Die Zusammensetzung ist in Tabelle A-19 in Anhang G hinterlegt. 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, siehe Gl. 2-7. 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 [178] gewählt. Grundsätzlich wird aufgrund der exothermen Reaktion und der Verringerung des Volumens das Gleichgewicht der Reaktion hin zur gewünschten Produktseite durch hohe Drücke und niedrige Temperaturen verschoben [176]. Der Buten-Umsatz im Reaktor wird nach Neier et al. [179] 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.

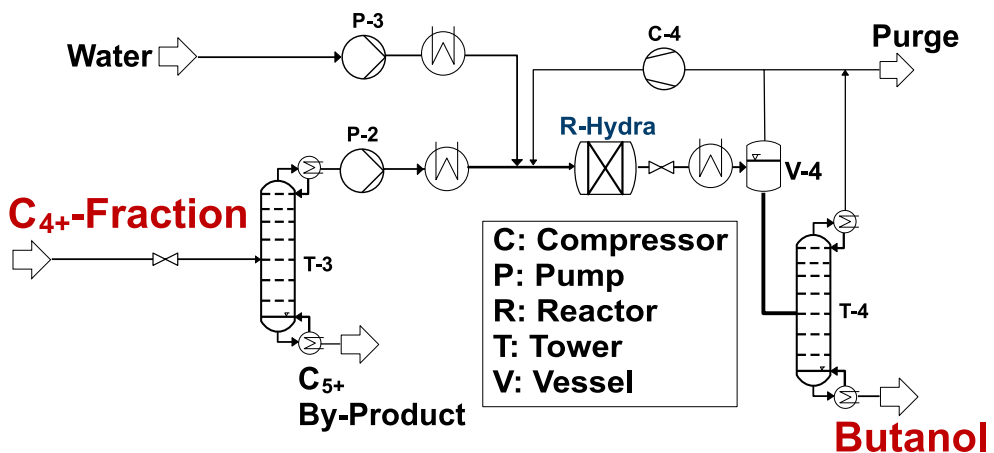


Abbildung 5-22: Prozessfließbild der Buten Hydratisierung zu Butanol

5.3.2 Stoffliche und energetische Auswertung des Gesamtprozesses

Nach der Vorstellung der Prozessfließbilder, zeigt Abbildung 5-23 die Gesamt- und Kohlenstoffausbeute der Butanolsynthese aus Methanol. Etwa 65 % des in Methanol gespeicherten Kohlenstoffes kann in das Zielprodukt umgewandelt werden, wobei $2,69 \text{ kg}_{\text{Methanol}}/\text{kg}_{\text{Butanol}}$ benötigt werden. Diese Kohlenstoffausbeute ist gegenüber der MtG

und MtK-Synthese deutlich geringerer, was durch den in der zweiten Spalte in Abbildung 5-23 hohen Anteil an C_{5+} -Nebenprodukten begründet ist. Kann dieses in einem anderen Prozess genutzt werden, so steigt die Kohlenstoffausbeute auf 93 %. Da das Nebenprodukt nach Tabelle A-19 vornehmend aus Alkenen besteht würde es sich sehr gut für eine Einspeisung in eine Oligomerisierung zur Herstellung von Kerosin, nach Kapitel 5.2 eignen. Hierfür müsste allerdings sowohl eine Methanol-zu-Kerosin, als auch eine Methanol-zu-Butanol Synthese am gleichen Standort betrieben werden. Etwa 7 Gew.-% des Kohlenstoffes können nicht genutzt werden und gehen in den Purge über, welcher vor Ort noch zur Erzeugung von Prozesswärme genutzt werden könnte. Die Gesamtausbeute an Wasser ist mit 52 Gew.-% geringer als die durch das MtO-Verfahren vorgegebenen 56 Gew.-%, welche sich allerdings auf die Produktion von sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen bezieht. Da in diesem Fall erneut ein Alkohol, jedoch mit geringerem Anteil an Sauerstoff an der Gesamtmasse produziert wird, liegt die Gesamtausbeute an Wasser geringer.

Analog zur Methanol-zu Kerosin Synthese gehen 45 Gew.-% des MtO-Produktes in die C_3 -Fraktion über und werden somit in der Oxo-Synthese zu Butanol umgewandelt. Der restliche Anteil geht in die Buten-Hydratisierung, wobei hier das gesamte C_{5+} Nebenprodukt anfällt. Die unterschiedlichen Betriebsmittelbedarfe und Purgeströme sind dabei in der bereits aus den vorherigen Kapiteln bekannten Weise in Abbildung 5-24 dargestellt. Die Zahlenwerte sind in tabellarischer Form in Tabelle A-20 im Anhang G hinterlegt.

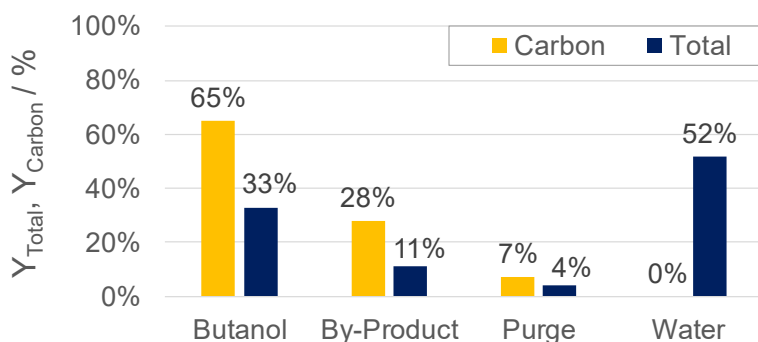


Abbildung 5-23: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) der Mt-Butanol-Synthese. Daten basieren auf der Material- und Kohlenstoffbilanz im Anhang in Tabelle A-21.

Hinsichtlich des Dampfbedarfes des Gesamtprozesses ist durch die Exothermie der Einzelprozesse insgesamt ein Dampfüberschuss bei allen Dampfdruckstufen zu verzeichnen, wodurch zur Bestimmung der Kennzahl Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad dieser nicht berücksichtigt werden muss. Innerhalb der MtO-Synthese unterscheiden sich die gezeigten Dampfbedarfe gegenüber Abbildung 5-16 aufgrund anderer Wärmeerschaltungsmöglichkeiten. So wird anstelle einer Niederdruck- und Mitteldruckdampfproduktion im Fall der MtK-Synthese hier die anfallende Wärme direkt in den folgenden Synthesen,

beispielsweise für die Reboiler in Kolonne T-2 und T-4, verwendet. Innerhalb des Betriebsstrombedarfs der Synthese ist der Bedarf der MtO-Synthese erneut mit 0,33 MJ/l_{DE} am höchsten. Durch den hohen gasförmigen Rezyklierungsaufwand in den anderen Teilprozessen liegt der Gesamtstrombedarf mit 0,75 MJ/l_{DE} jedoch etwa 63 % höher, als bei der MtK-Synthese. Die Oxo-Synthese (engl. *Oxo-Synthesis*) zeigt mit 4,2 MJ/l_{DE} einen deutlich höheren Purge-Anteil als die Buten-Hydrierung. Dies liegt daran, dass alle nicht nutzbaren leichten Gase (C₁-C₃) der MtO Synthese über die Oxo-Synthese das System verlassen. Somit ergibt sich die unten in Abbildung 5-24 gezeigte Kohlenstoffausbeute von 89 % der Oxo-Synthese. Der Wasserstoffbedarf von 2,8 MJ/l_{DE} spiegelt den in Gl. 2-7 dargestellten Bedarf der Hydrierung von Butanal zu Butanol wider. Innerhalb der Buten-Hydratisierung (engl. *Hydrogenation*) zeigt sich ein hoher Bedarf an Kühlmittel von 0,9 MJ/l_{DE}. Dieser fällt bei der Abtrennung von Propen von leichten Gasen in Kolonne T-1 an, welche am Kopf eine Temperatur von 1 °C aufweist. Gegenüber der Oxo-Synthese ist der Purgeanteil innerhalb der Hydratisierung geringer, die Kohlenstoffausbeute mit 45 % allerdings deutlich schwächer. Mit Einberechnung des C₅₊-Nebenproduktes steigt die Kohlenstoffausbeute allerdings auf 96 % an. Bei einer Nutzung des Nebenproduktes kann somit eine sehr hohe Kohlenstoffausbeute in diesem Teilprozess erreicht werden. Die letzte Spalte in Abbildung 5-24 zeigt erneut die Summe der Betriebsmittelbedarfe der Einzelschritte. Aus diesen lässt sich, unter Berücksichtigung des Strombedarfes zur Kühlmittelproduktion nach Anhang B, die Leistungskennzahlen der Butanolsynthese mit und ohne Einbeziehung des Nebenproduktes berechnen, welche im unteren Teil in Grün angegeben sind. Mit $\eta_{MF} = 55\%$ kann im Vergleich zu den MtG und MtK-Synthesen nur ein geringer Anteil des Eduktes Methanol in das Zielprodukt Butanol umgewandelt werden. Unter Berücksichtigung des Nebenproduktes fällt der Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad mit 79,8 % besser aus. Aufgrund des hohen Strom-, Kühlmittel-, und Wasserstoffbedarfes der Gesamtsynthese liegt dieser Wert allerdings unterhalb der MtK-Synthese mit Berücksichtigung der Nebenprodukte. Eine Gegenüberstellung aller Synthesen folgt im anschließenden Fazit dieses Kapitels.

Aus dem gezeigten Syntheseweg von Butanol auf Grundlage von Methanol sind als Produkt alle vier Isomere des Butanols vertreten. Die Zusammensetzung der Butanol-Isomere ist dabei in Abbildung 5-25 aufgetragen. Als erstes ist zu erkennen, dass mit 71 % der Großteil des Butanols über die Oxo-Synthese (n- und iso-Butanol) produziert wird, obwohl in diesen Zweig nur 45 wt% des MtO-Produktes nach Kapitel 5.3.2 fließen. Dies ist begründet, da die Ausbeute an Butanol aus der C₄₊ Fraktion nur 45 % beträgt und ein großer Anteil dieser Fraktion das System als C₅₊-Nebenprodukt verlässt. Das Produkt der Oxo-Synthese besteht vornehmlich aus n-Butanol und zu geringem Anteil aus iso-Butanol, woraus sich die Werte von 68 %, beziehungsweise 3 % in Abbildung 5-25 ergeben. Das Butanol-Produkt über die Buten-Hydratisierung stellt eine Verteilung aus 2- und tert-Butanol dar. Diese entsteht, da durch die Markownikow-Regel begründet aus 1- und 2-Buten (cis und trans) 2-Butanol und aus iso-Buten tert-Butanol bei der Hydratisierung entstehen [176]. Aus der gewählten Produktverteilung der Alken-Synthese von Wang und Wei [151] werden 42 % des produzierten Butens als iso-Buten angegeben. Hieraus ergibt sich der Anteil des produzierten tert-Butanol in Abbildung 5-25.

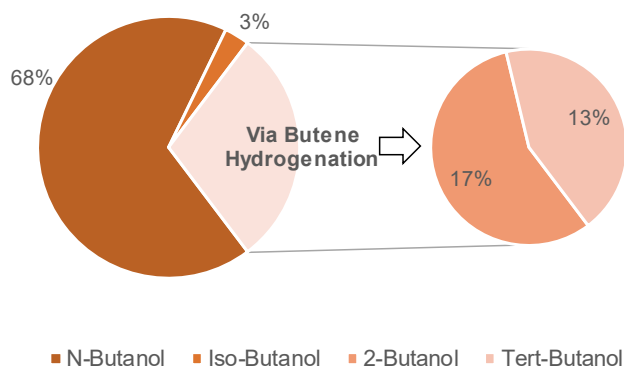


Abbildung 5-25: Molare Zusammensetzung des produzierten Butanols

Schemme et al. [59] geben an, dass n-, 2- und iso Butanol die höchste Relevanz innerhalb der Butanole zum Einsatz als alternativer Kraftstoff haben. Dabei kann 2-Butanol ebenfalls aus n-Butanol hergestellt werden [50]. Trindade und Santos [60] betonen die guten Eigenschaften von n-Butanol als Kraftstoffadditiv in Otto und Dieselmotoren. Nach Hahn et al. [175], wurde tert-Butanol auch als Antiklopfmittel bis 1997 dem Benzin beigefügt. Kritisch ist hier die hohe Wasserlöslichkeit von 1000 g/l [59] zu sehen. Insgesamt zeigen sich alle vier Isomere als grundsätzlich einsetzbare alternative Kraftstoffe. Die Wechselwirkung der gezeigten Zusammensetzung kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden.

5.4 Fazit und Zusammenführung der Modellierungsergebnisse

In diesem Kapitel wurden insgesamt drei unterschiedliche Kraftstoffe über vier Syntheserouten analysiert. Im Folgenden werden im ersten Teil dieses Fazit-Kapitels diese Kraftstoffrouten gegenübergestellt und Schlussfolgerungen aus dem Vergleich gezogen. Dabei stehen die beiden internen Leistungskennzahlen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad und Kohlenstoffausbeute im Fokus. Im darauf folgenden Schritt werden die Ergebnisse aus diesem Kapitel mit jenen aus Kapitel 4 verbunden. Dazu werden die in Kapitel 4.3 aufgezeigten CO₂-Abscheidungsaufwände für die Produktion von Methanol mit den Methanol-to-Fuel Wirkungsgraden der Folgeprodukte kombiniert, um somit die externe Leistungskennzahl Power-to-Fuel Wirkungsgrad nach Abbildung 3-3 zu erhalten. Dazu werden die drei berechneten CO₂-Abscheidungsaufwände als Eingangsparameter für Szenarien genutzt. Die so erhaltenen Power-to-Fuel Wirkungsgrade erlauben im Anschluss den Vergleich mit alternativen Routen zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe.

5.4.1 Diskussion der Prozessmodellierung von Methanol-Folgeprodukten

Die Hauptergebnisse der in den Kapiteln 5.1-5.3 analysierten Prozessrouten sind in Abbildung 5-26 zusammengefasst, aus der die notwendigen Schlüsse zur Beantwortung der zweiten Forschungsfrage gezogen werden können. Die Zahlenwerte sind in Tabelle A-22 aufgeführt. Aufgetragen ist auf der linken Achse die in Edukte und Betriebsmittel aufgeteilten und aufsummierten Energiebedarfe zur Produktion eines Liters Dieseläquivalent (I_{DE}), ausgehend von Methanol, des jeweiligen Kraftstoffes. Der Energiegehalt von 35,9 MJ pro I_{DE} ist dabei als gestrichelte Linie mit in das Diagramm eingetragen. Als erstes ist zu erkennen, dass der Methanolbedarf (eng. *Methanol Demand*) in Rot diesen Wert jeweils aufgrund von Umwandlungsverlusten übersteigt und den Gesamtenergiebedarf dominiert. Je nach Kraftstoffroute macht der Methanolbedarf zwischen 91 % (MtG-NREL w/Reformer) bis 99 % (MtG-TUF w/o Reformer) aus. Zusätzlicher Wasserstoffbedarf bei MtG-NREL, MtK und Mt-Butanol zeigen sich als zweiter wichtiger Energieaufwand. Hierbei wurde jeweils ein Wirkungsgrad der Elektrolyse von 70 % berücksichtigt, siehe Gl. 3-12. Die Energie zum Betrieb der Pumpen und Kompressoren ist mit 1-2 % des Gesamtenergiebedarfes als gering einzuschätzen. Aufgrund der durchweg exothermen Reaktionen und der Nutzung von Purgegasen zur Dampfproduktion weist nur die MtG-TUF Synthese mit Reformer einen leichten Niederdruckdampfbedarf auf. Die gezeigten Hochdrucküberschüsse setzen sich aus Dampferzeugung innerhalb der Synthesen und der thermischen Nutzung des nicht genutzten Purge zusammen. So zeigt beispielsweise die MtG-TUF Synthese den höchsten Hochdruckdampfüberschuss von 10 MJ/ I_{DE} , welcher vollständig aus der Nutzung des Purgegases beruht. Dies resultiert in einer der schlechtesten Kohlenstoffausbeuten aller Kraftstoffrouten. Diese sind für alle Synthesen zusammen mit der zweiten Leistungskennzahl Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad auf der rechten Achse von Abbildung 5-26 aufgetragen. Bei der Analyse der Kohlenstoffausbeuten der Synthesen ist erneut der deutliche Effekt einer Implementierung eines Reformers in den MtG-Routen ersichtlich.

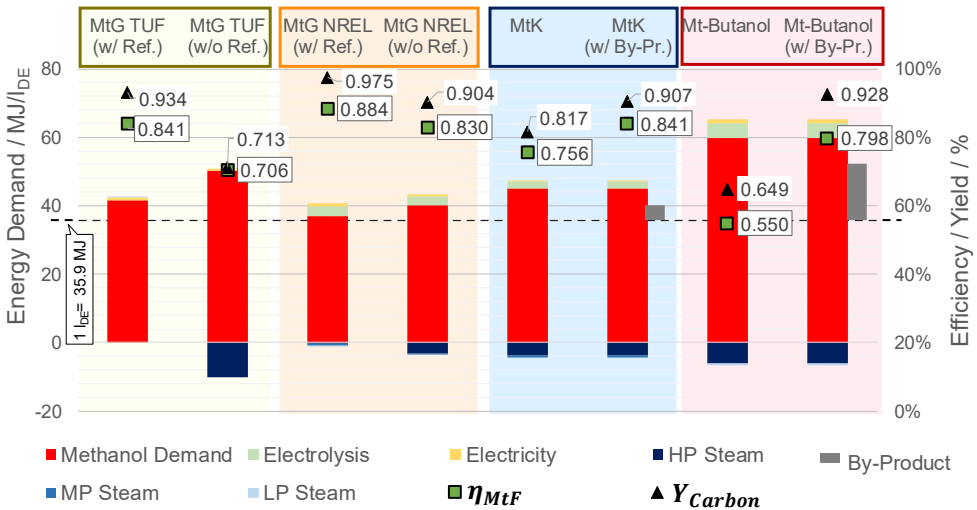


Abbildung 5-26: Vergleich der in Kapitel 5.1-5.3 analysierten Prozessrouten. Aufgetragen sind auf der linken Achse die Edukt- und Betriebsmittelbedarfe der Kraftstoffe ausgehend von Methanol bezogen auf einen Liter Dieseläquivalent (l_{DE}). Die rechte Achse zeigt die internen Leistungskennzahlen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{MtF}) und Kohlenstoffausbeute (Y_{Carbon}). Methanol-to Gasoline (MtG) Routen wurden mit (w/) und ohne (w/o) den Einsatz von Reformern (Ref.) analysiert. In den Routen Methanol-zu-Kerosin (MtK) und Methanol-zu-Butanol (Mt-Butanol) wurden die Nebenprodukte (*By-Products*) je einmal mit in die Bilanzgrenze aufgenommen. Zahlenwerte sind in Tabelle A-22 aufgeführt.

So steigt die Kohlenstoffausbeute im Fall der MtG-Synthese mit isothermem Reaktor (TUF) um über 22 und im Fall der MtG-Synthese mit CU-Bea-12 Katalysator um über 7 Prozentpunkte an. Aus energetischer Sicht zeigt der Reformier somit ein klares Verbesserungspotenzial der Synthesen auf, welches auch auf andere Kraftstoffrouten übertragen werden könnte. Aus ökonomischer Sicht ist die Implementierung eines Reformers, inklusive Methanol-Reaktor und zusätzlicher Komponenten, jedoch mit einer Erhöhung der Investitionskosten verbunden. Welchen Einfluss diese erhöhten Kosten auf die Methanol-Umwandlungskosten haben, wird daher in Kapitel 6.2.1 analysiert. Die Kohlenstoffausbeuten der auf der Alken-Synthese beruhenden Kraftstoffroute MtK und Mt-Butanol sind jeweils mit und ohne Berücksichtigung des jeweils anfallenden Nebenproduktes in Abbildung 5-26 aufgetragen. Mit Verwendung des Nebenproduktes zeigen sich hier jeweils Werte von über 90 %. Somit können sowohl über die Alken-Synthese basierten Routen als auch über die MtG Routen, bei Verwendung eines Reformers, jeweils über 90 % des in Methanol gespeicherten Kohlenstoffes in verwertbare Produkte überführt werden. Somit zeigen sich die untersuchten MtX Routen als kohlenstoffeffiziente Veredelungsschritte von Methanol.

Ein ähnliches Fazit kann für die Energieeffizienz der Routen gezogen werden. So ergibt sich der auf der rechten Achse angegebene Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad jeweils aus dem Quotienten des Energieinhaltes eines Liter Dieseläquivalents im Vergleich zur Summe der Energieaufwände. Im schlechtesten Fall (MtG-TUF ohne Reformier) können noch 70,6 % der im Methanol gespeicherten Energie in das Zielprodukt überführt werden. Dieser Wert steigt innerhalb der anderen Routen bis auf 88,4 % an. Im Fall der MtK und Mt-Butanol Synthesen ist der energetische Betrag der anfallenden Nebenprodukte jeweils einmal in grauen Balken auf Referenzlinie von einem Liter Dieseläquivalent aufgetragen. Somit steigt der Nutzen ($\sum \dot{m}_{p,i} \cdot LHV_{p,i}$), siehe Gl. 3-13), welcher sonst jeweils der Energiegehalt eines Liter Dieseläquivalents ist, bei der Berechnung des Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades mit Berücksichtigung der Nebenprodukte in diesem Fall um deren zusätzlichen Energiegehalt.

Zusammenfassend für Kapitel 5.1-5.3 kann der erste Teil der zweiten Forschungsfrage nach Kapitel 1 wie folgt beantwortet werden:

„Aus Methanol sind die Verkehrskraftstoffe Benzin, Kerosin und Butanol mit hoher Effizienz aufgrund einer guten Kohlenstoffausbeute und geringen Betriebsmittelaufwänden synthetisierbar.“

Die Synthese von Benzin, Kerosin und Butanol auf Grundlage von Methanol können durch die Ergebnisse der detaillierten Prozessmodellierung in Abbildung 5-26 als vielversprechende, da kohlenstoff- und energieeffiziente Synthese beurteilt werden. Dabei zeigt insbesondere die so noch nicht gezeigte Prozessmodellierung von Kerosin aus Methanol, dass die Prozesskette durch die bereits etablierten und industriell genutzten Teilprozesse Alken-Synthese, Oligomerisierung und Hydrierung abgedeckt werden kann. Somit ist eine Realisierung dieser Prozesskette grundsätzlich zeitnah möglich. Die Überprüfung des modellierten Kerosins hinsichtlich der hier besonders entscheidenden Kraftstoffnorm ergab, dass ein normgerechtes Produkt über die beschriebene Prozesskette herstellbar ist. Allerdings ist mit einer zeitintensiven Zulassung dieses Produktes aufgrund der aufwändigen Normung zu rechnen.

Bezüglich der gezeigten MtG Routen ist beim Vergleich die jeweilige technologische Reife nach Kapitel 2.3.2.1 zu beachten. Das MtG-TUF Verfahren wird bereits seit über 10 Jahren in unterschiedlichen Ausbaustufen in einer großskaligen Pilotanlage demonstriert und wird von der hinter den Forschungsaktivitäten stehenden Firma Chemieanlagenbau Chemnitz als „marktreif“ angeboten [139]. Demgegenüber ist der vom NREL implementierte Prozess aktuell nur im Labormaßstab umgesetzt, wodurch hier noch einige Entwicklungsarbeit gefordert ist. Beide Prozesse versprechen, insbesondere bei Verwendung eines Reformers, eine effiziente Umwandlung von Methanol in Benzinkraftstoffe. Dabei konnte gezeigt werden, dass der MtG-TUF Benzinkraftstoff voll kompatibel mit der aktuellen Kraftstoffnorm ist, wohingegen der MtG-NREL einige Anforderungen nicht erfüllt. Dagegen könnte bei diesem Kraftstoff eine besonders hohe Klopffestigkeit, sowie ein geringer Aromatengehalt sowohl zu einer effizienteren als auch emissionsärmeren Verbrennung führen.

Die Selektivität aller Prozessrouten hinzu den gewünschten Produkten ist bis auf die Mt-Butanol Synthese als sehr gut zu beurteilen. Somit kann das Problem einer breiten Produktverteilung, wie sie beispielsweise bei der Fischer-Tropsch Synthese anfällt, umgangen werden.

Aus Methanol sind somit Verkehrskraftstoffe mit hoher Kohlenstoff- und Energieeffizienz aufgrund hoher Selektivität und einer geringen Anzahl an Umwandlungsschritten synthetisierbar. Da nach Abbildung 5-26 der Methanolbedarf den Energiebedarf dominiert, ist für die Gesamtenergiebilanz dieser regenerativen Kraftstoffe somit eine effiziente Methanolsynthese von besonders hoher Bedeutung. Daher werden im folgenden Abschnitt mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3 die Power-to-Fuel Wirkungsgrade der in diesem Kapitel modellierten Kraftstoffpfade hergeleitet.

5.4.2 Kopplung der Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5

Als Fazit des Kapitel 4 konnte in Abbildung 4-19 festgehalten werden, dass der Power-to-Methanol Wirkungsgrad stark vom CO₂-Abscheideaufwand abhängt. Die drei aufgezeigten Wirkungsgrade der innerhalb dieser Arbeit entwickelten Abscheidemöglichkeiten zeigten dabei ein η_{PtMeOH} -Spektrum zwischen 41 bis 60 % auf. Dabei verzeichnete das Biogas-Oxyfuel-Verfahren die höchste Effizienz, während sich für die Abtrennung aus der Luft, je nach Standort Werte von 50 % (Westsahara) beziehungsweise 41 % (Patagonien) ergaben. Die genauen Zahlenwerte der drei CO₂-Abscheideaufwände sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst und von den in Kapitel 4.3 angegebenen Werten in MJ/kg_{CO2} in MJ/l_{DE} mithilfe des CO₂-Bedarfes von 1,373 kg/kg_{MeOH} umgerechnet. Im Folgenden wird der Power-to-Fuel Wirkungsgrad anhand dieser drei Szenarien für die entwickelten Prozessrouten angegeben und die Unterschiede diskutiert.

Tabelle 5-3: CO₂-Abscheideaufwände und η_{PtMeOH} der drei in Kapitel 3.4 aufgezeigten Prozesse

	$\Delta e_{CO_2,el}$ [MJ/l _{DE}]	$\Delta e_{CO_2,th}$ [MJ/l _{DE}]	$\sum \Delta e_{CO_2}$ [MJ/l _{DE}]	η_{PtMeOH} [%]
Szenario 1: Biogas-Oxyfuel-Prozess	0,04	0	0,04	60,4
Szenario 2: DAC- Westsahra	1,82	10,12	11,94	50,3
Szenario 3: DAC - Patagonien	1,82	25,81	27,62	41,3

Die Ergebnisse der Zusammenführung der Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5.1-5.3 sind innerhalb Abbildung 5-27 aufgeführt. In ihr sind die internen Leistungskennzahlen Δe_{CO_2} und η_{MTF} eingetragen, woraus sich die externe Leistungskennzahl Power-to-Fuel Wirkungsgrad ergibt. Die linke Achse zeigt erneut die Energiebedarfe der Methanol-Synthese aus Kapitel 4 und die Methanol-Folgeprodukte aus Kapitel 5, wobei Betriebsmittelbedarfe (engl. *Utilities* >0) und Betriebsmittelüberschüsse (engl. *Utilities* <0) zusammengefasst worden sind. Nun sind allerdings sowohl für die Methanol-Synthese, als auch für die Folge-Produkte die Energiebedarfe jeweils für die drei in Tabelle 5-3 angegebenen Szenarien der CO₂-

Abscheideaufwände angegeben. Der linke Balken repräsentiert dabei Szenario 1, der mittige Szenario 2 und der rechts jeweils Szenario 3. Gegenüber Abbildung 5-26 ist für die Folgeprodukte der Gesamtenergiebedarf, inklusive Methanol Produktion aufgetragen. Somit ergibt sich mit dieser Abbildung der in Kreisen angegebene Power-to-Fuel Wirkungsgrad aus dem Quotienten des Gesamtenergiebedarfs und des Energieinhaltes eines Liter Dieseläquivalents. Der η_{pTF} ist zusammen mit dem bereits in Abbildung 5-26 aufgetragenen η_{MtF} auf der rechten Achse abzulesen.

Folgende Schlüsse können aus Abbildung 5-27 gezogen werden:

- Die bereits in Kapitel 4.3 festgestellte, starke Abhängigkeit der Methanolsynthese vom CO_2 -Abscheidungsaufwand überträgt sich auf die Gesamtbilanz der Methanol-Folgeprodukte. Der Energiebedarf der Methanolproduktion in Rot ergibt sich aus den jeweiligen Methanol-to-Fuel Wirkungsgraden der Kraftstoffrouten und der Summe der drei aufgeführten Energieaufwände der Methanolsynthese je nach Szenario: Elektrolyse (*Electrolysis*), CO_2 -Abscheidungsaufwand (Δe_{CO_2}) und Betriebsmittel (*Utilities* >0). Er steigt demnach in Abhängigkeit des in Schwarz angegebenen CO_2 -Abscheidungsaufwandes und des jeweiligen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades von Szenario 1 bis 3 an. Als Resultat werden in Szenario 1 noch Power-to-Fuel Wirkungsgrade von 34-55 % erreicht, wohingegen in Szenario 3 nur 24-38 % der ursprünglichen erneuerbaren Energie im Zielprodukt gespeichert werden können.
- Die Summe des CO_2 -Abscheidungsaufwandes in Szenario 2 entspricht ebenfalls in etwa den Werten der industriellen CO_2 -Abscheidung nach Kapitel 4.3 und kann somit als Referenzwert herangezogen werden. Für die im Rahmen des Power-to-Fuel Konzeptes besonders relevante Erzeugung von Kerosin kann in diesem Szenario 39 %, beziehungsweise 43 % bei Verwendung des Nebenproduktes, der erneuerbaren Energie in Kerosin umgewandelt werden. Zusammen mit der hohen Kohlenstoffausbeute dieser Route qualifiziert sich diese Route somit als attraktive Alternative zum aktuell dominierenden Weg zur Produktion synthetischen Kerosins, der Fischer-Tropsch Synthese. Ein Vergleich dieser Routen folgt in Kapitel 7.1.1.
- Da in dieser Arbeit von einer getrennten Produktion von Methanol und den jeweiligen Folgeprodukten ausgegangen wird, kann keine Kopplung zwischen diesen beiden Synthesen stattfinden. Wie Abbildung 5-27 jedoch zeigt, steht in allen Folge-Synthesen, bis auf MtG-TUF mit Reformier, noch Prozessdampf (*Utilities* <0) zur Verfügung. Dieser könnte bei einer Produktion am gleichen Standort in Szenario 2 und 3 jeweils zur Deckung der Wärmebedarfe der DAC-Anlagen genutzt werden. Hierdurch könnten die Power-to-Fuel Wirkungsgrade in diesen beiden Szenarien verbessert werden. Da im Fall von Szenario 1 kein Wärmebedarf und nur ein geringer Strombedarf zur Abscheidung des CO_2 vorliegt, können die resultierenden Power-to-Fuel Wirkungsgrade hier als bestmöglicher Fall angesehen werden. Im Vergleich der Kraftstoffrouten zeigt sich, dass bei Nutzung eines Reformiers und der Nebenprodukte, dann über alle Routen über 50 % der erneuerbaren Energie im Zielprodukt gespeichert werden können.

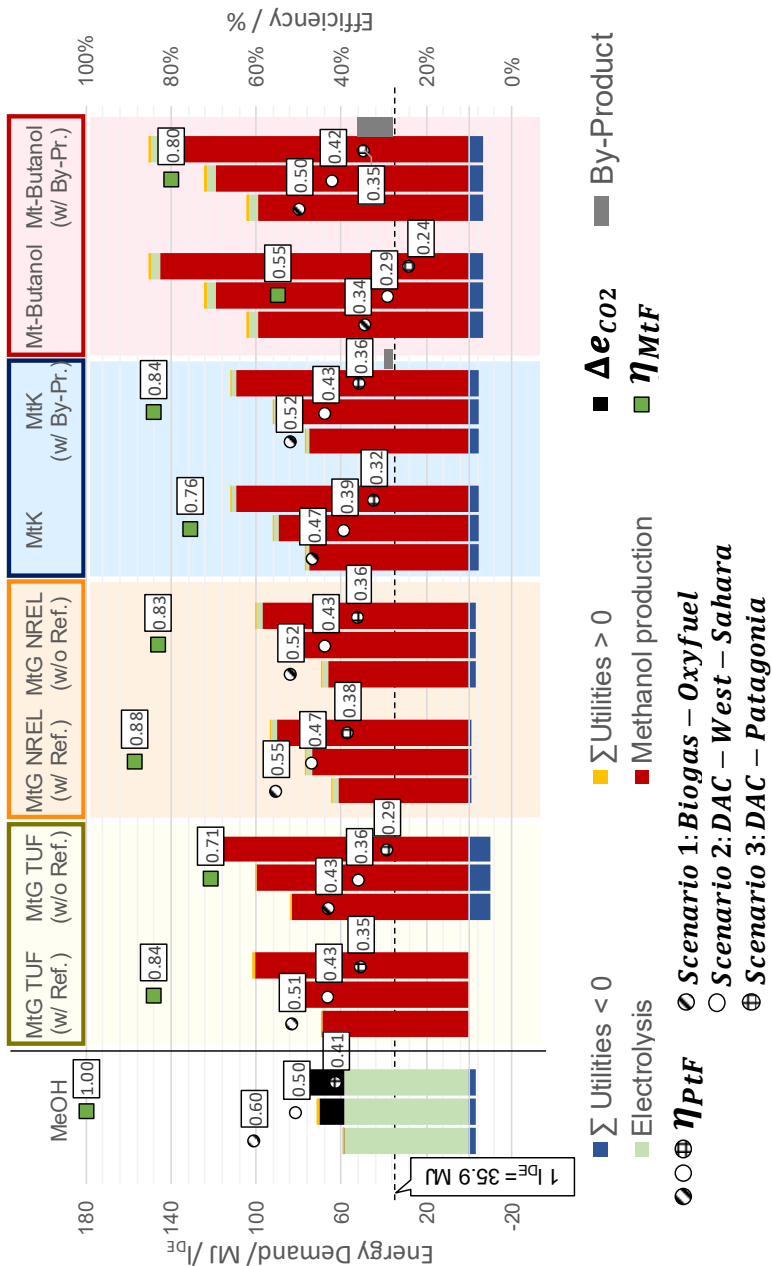


Abbildung 5-27: Zusammenführung der in Kapitel 4 und 5 produzierten Ergebnisse. Aufgetragen sind auf der linken Achse die Edukt- und Betriebsmittelbedarfe der Gesamtbilanz der Methanol-Synthese und der Folgeprodukte in Abhängigkeit der drei in Tabelle 5-3 aufgezeigten Szenarien. Die rechte Achse zeigt die interne Leistungskennzahl Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{MTF}) und die externe Leistungskennzahl Power-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{PtF})

6 Ökonomische Analyse der Kraftstoffrouten

Nachdem die Effizienz der Umwandlung von Methanol in unterschiedliche Verkehrskraftstoffe in Kapitel 5.1-5.3 dargestellt wurde, kann im Anschluss auf Basis der entwickelten Prozesssimulationsfließbilder die Investitions- und Betriebskosten der Anlagen bestimmt werden. Diese Berechnung der internen Leistungskennzahl Methanol-to-Fuel Umwandlungskosten je Kraftstoffroute erfolgt in Kapitel 6.2.1 und 6.2.2. Vorher zeigt ein Exkurs in Kapitel 6.1 die Abhängigkeit der Methanolgestehungskosten von den Wasserstoff- und CO₂-Kosten auf Basis von Literaturwerten und den in Kapitel 4.1 bestimmten CO₂-Abscheidekosten des Biogas-Oxyfuel-Verfahrens auf. Auf Grundlage der hieraus gewonnenen Erkenntnisse können Szenarien für zukünftige Methanolgestehungskosten bestimmt werden, wodurch mithilfe der Umwandlungskosten aus Kapitel 6.2.1 und 6.2.2 schlussendlich Produktgestehungskosten für methanolbasierte Verkehrskraftstoffe in Kapitel 6.3 angegeben werden können.

6.1 Analyse der Methanolgestehungskosten

Wie in Kapitel 2.2 dargestellt, bestimmen vor allem die Aufwendungen für Wasserstoff und Kohlendioxid 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* [9] veröffentlicht.

Zur Bestimmung der Methanolgestehungskosten wurde die in Kapitel 2.2 vorgestellte und von Schemme [50] entwickelte techno-ökonomische Analyse einer Methanolsynthese verwendet und die Kosten für Wasserstoff und Kohlendioxid variiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-1 festgehalten, welche die Abhängigkeit der Methanolgestehungskosten von den beiden Hauptkostenpunkten Wasserstoff und Kohlendioxid dargestellt. Dabei wurden die beiden bereits in Abbildung 2-2 gezeigten Punkte der Methanolgestehungskosten aus Schemme [50] für 3,0 und 4,6 €/kg_{H₂} und 70 €/tCO₂ erweitert, sodass das gezeigten Kennfeld für die Bereiche von 1-4,5 €/kg_{H₂} und 0-500 €/tCO₂ entstand. Eine Zeitleiste gibt für die Wasserstoffkosten eine studienbasierte Einschätzung [7] 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 [336]. 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 als wirtschaftlich konkurrenzfähig angenommen. Dabei ist anzumerken, dass

zwischen Produktionskosten und Marktpreisen eine Differenz aufgrund von Margen der Produzenten und Zwischenhändler, sowie Steuern existiert.

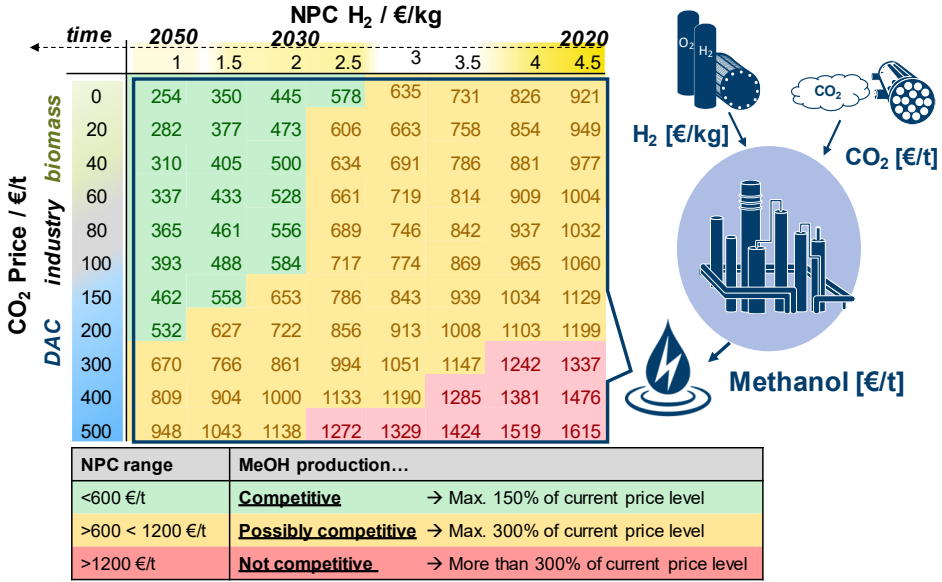


Abbildung 6-1: Methanol-Produktionskosten in €/t als Funktion des CO₂-Preises (CO₂-Price) und der Wasserstoffgestehungskosten (NPC H₂). Die angegebenen Zahlen gelten für die Anlagengröße von 300 MW und die vorgestellte Methodik in Schemme [50]. Aktueller (fossiler, Jahr 2018) Methanol-Marktpreis: 400 €/t [336]. Zeitleiste (time) für Wasserstoffproduktionskosten entnommen aus IRENA [7]

Um Produktionskosten innerhalb dieser Kategorie, die in Abbildung 6-1 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. 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 6-1 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 6-1 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 nach Kapitel 2.5 eingeteilt: Biomasse,

Industrie und *Direct Air Capture* (DAC). Die Preisspanne der Kohlendioxidabscheidung mittels DAC ist derzeit mit den größten Unsicherheiten behaftet. Wie in Kapitel 2.5.4 diskutiert finden sich in der Literatur Werte von 100-800 €/tCO₂ [270, 274, 294], wobei zuletzt Zielpreise von der DAC-Industrie von etwa 100 €/tCO₂ diskutiert wurden [306]. Insgesamt zeigt Abbildung 6-1, dass insbesondere für niedrige Wasserstoffkosten der CO₂-Preis ein wichtiger, zweiter Kostenfaktor wird. So steigen beispielsweise die Methanolkosten 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. Der in Kapitel 4.1 vorgestellte Biogas-Oxyfuel-Prozess mit CO₂-Abscheidungskosten von 33-88 €/t zeigt sich hierfür passend. Andere Alternativen wären die in Kapitel 2.5.5 gezeigten, günstigen Abscheidungskosten von Bioethanolanlagen.

Die in Abbildung 6-1 abgebildeten Methanolpreise können mit aktuellen Studien zur techno-ökonomischen Bewertung der erneuerbaren Methanol-Produktion verglichen werden, wobei für einen detaillierten Vergleich Unterschiede in den Randbedingungen und Bilanzräume berücksichtigt werden müssen. Adnan und Kibria [73] berichten von einer 2- bis 4-fachen Steigerung der erneuerbaren gegenüber der fossilen Methanolproduktion unter aktuellen Randbedingungen. Für ein optimistisches Szenario, für das Jahr 2050 vorhergesagt, werden Werte von 400 €/t berechnet. Beide Aussagen stimmen mit den Beobachtungen aus Abbildung 6-1 überein. Des Weiteren prognostizieren Detz et al. [74] 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 et al. [72] 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 6-1 dargestellten Preise sowohl für Wasserstoff als auch für Kohlendioxid Preise für nachhaltige Quellen darstellen. Battaglia et al. [70] 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 6-1 dargestellten aktuellen bis zukünftigen Methanol Produktionskosten. Schließlich berichten Bellotti et al. [98] 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 6-1.

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 6-1 aufgeführt sind. Als Betrachtungsjahr wurde 2030 gewählt, da bis dahin eine großskalige Anwendung der vorgestellten Kraftstoffrouten, mit Ausnahme des MtG-TUF Verfahrens, durch noch notwendige Entwicklung und Normung aus heutiger Sicht als unwahrscheinlich angesehen wird. 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 6-1 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 6-1 je nach CO₂-Preis für Wasserstoffgestehungskosten zwischen 3,0-3,5 €/kg in 2030. Mithilfe der definierten Szenarien kann in Kapitel 6.3 die externe Leistungskennzahl Produktgestehungskosten bestimmt werden. Dazu werden im folgenden Kapitel für die erstellen Kraftstoffrouten die Umwandlungskosten bestimmt.

Tabelle 6-1: Szenarien für Methanolgestehungskosten im Jahr 2030

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

6.2 Umwandlungskosten von Methanol-zu-Verkehrskraftstoffen

Die interne Leistungskennzahl Umwandlungskosten von Methanol-zu-Verkehrskraftstoffen bestehen nach Gl. 3-18 aus den Kapital- (ACC) und Betriebskosten (OPEX) der jeweiligen Anlage, ohne die im letzten Kapitel über Szenarien definierten Methanolgestehungskosten. Diese beiden Kostenkomponenten werden in den folgenden zwei Unterkapiteln bestimmt und deren Unterschiede diskutiert. Die Größenordnung aller Anlagen wird durch den in Kapitel 3.3.1 festgelegten und konstanten Eingangsstrom an Methanol von 150 t/h definiert. Dies entspricht einer Eingangsleistung von 830 MW in die jeweilige Synthese in Bezug auf den unteren Heizwert von Methanol (19,92 MJ/kg).

6.2.1 Benzinsynthese

In Kapitel 5.1.1 wurde die Prozesssimulation von insgesamt zwei unterschiedlichen Routen zur Umwandlung von Methanol-zu-Benzin vorgestellt. Diese wurden jeweils mit einer optionalen Reformier-Einheit erweitert, vergleiche Abbildung 5-1 und Abbildung 5-3. Für die vier somit entstehenden Fälle zeigt Abbildung 6-2 die Ergebnisse der Investitionskostenrechnung. Aufgetragen sind auf der linken Achse die Investitionskosten FCI der jeweiligen Route, aufgeteilt in die Komponentengruppen Wärmetauscher (engl. *Heat Exchangers*), Kompressoren und Pumpen (engl. *Pressure Changers*), Kolonnen und Behälter (engl. *Columns and Vessels*), Reaktoren (engl. *Reactors*) und die Kosten zur erstmaligen Beschaffung des Katalysatormaterials (engl. *Catalyst*). Auf der rechten Achse sind die spezifischen Investitionskosten aufgetragen. Diese ergeben sich aus den FCI und der Produktionsleistung je Kraftstoffpfad. Da alle Kraftstoffpfade die gleiche Eingangsleistung vorweisen, berücksichtigen die spezifischen Investitionskosten somit den in Kapitel 5.1.2 festgestellten Methanolbedarf der jeweiligen Route. Aus Abbildung 6-2 wird die in Kapitel 5.4.1 diskutierte Kostenreduktion beim Entfall der optionalen Reformiereinheit ersichtlich. Je nach Syntheseroute sinken die absoluten Investitionskosten um 40 beziehungsweise 21 %. Maßgeblich dafür verantwortlich ist der Wegfall der Kompressoren C-ATR und C-3 (Siehe Abbildung 5-1 und Abbildung 5-3), was in Abbildung 6-2 zu einer jeweils deutlichen Reduktion der Investitionskosten für Kompressoren und Pumpen in Blau resultiert. Durch den Wegfall aller anderen Komponenten der Reformier-Einheit sinken die weiteren Kostenkomponenten entsprechend. Im Vergleich der beiden MtG-Routen zeigen sich zum einen im Fall ohne Reformier günstigere Investitionskosten für die MtG Synthese mit isothermem Festbettreaktor (TUF). Dies ist durch die geringere Anzahl an Reaktoren und Kolonnen infolge der direkten Umwandlung von Methanol in eine Kohlenwasserstoffmischung begründet. Die genauen Zahlenwerte der Routen mit einer Auflistung der Investitionskosten aller Komponenten sind in Anhang H hinterlegt. Zum anderen weist die TUF-Route im Fall mit Reformier die höheren Investitionskosten und somit eine deutlich größere Mehrinvestition beim Bau der optionalen Reformiereinheit auf. Der Grund hierfür ist der in Abbildung 5-6 festgestellte, um den Faktor drei höhere Purgeanteil der TUF gegenüber der MtG-Synthese mit Cu-BEA-12 Katalysator (NREL). Entsprechend größer müssen die Komponenten der Reformiereinheit der TUF-Route ausgelegt werden.

Der Vergleich der spezifischen Investitionskosten zeigt, dass diese weniger stark als die absoluten Investitionskosten beim Wegfall der Reformiereinheit sinken. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei der TUF-Route. Wie Abbildung 5-6 zeigte, ist bei dieser Route der Methanolbedarf 2,96, beziehungsweise 2,46 kg/kg_{Benzin}. Im Umkehrschluss bedeutet das, das ohne Reformiereinheit 0,34 kg_{Benzin}/kg_{Methanol} und mit Reformiereinheit 0,41 kg_{Benzin}/kg_{Methanol} mit den abgebildeten Investitionskosten produziert werden können. Durch diese gestiegene Ausbeute steigt somit auch die Produktionsleistung, wodurch die spezifischen Investitionskosten nicht im gleichen Maß wie die absoluten beim Bau einer Reformier-Einheit steigen.

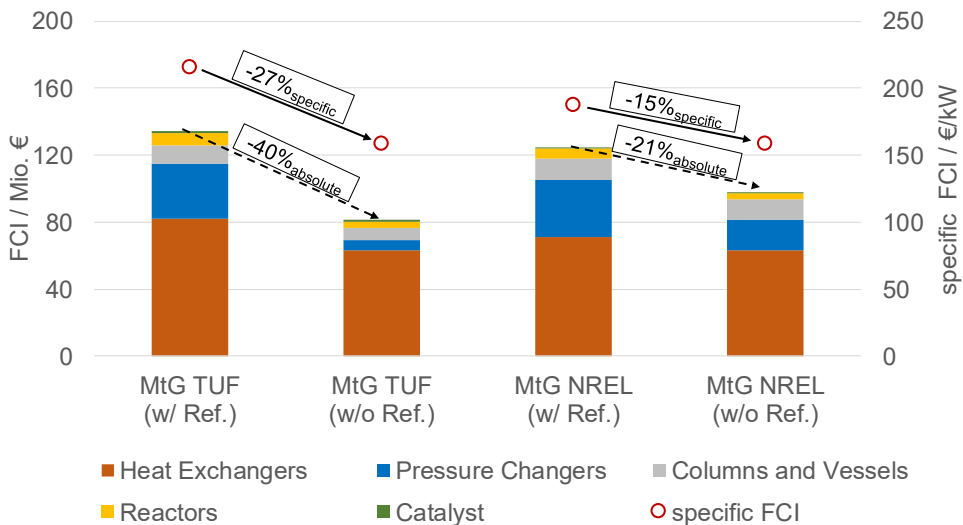


Abbildung 6-2: Linke Achse: In Komponenten aufgeteilte Investitionskosten der beiden untersuchten Methanol-to-Gasoline (MtG) Syntheserouten, jeweils einmal mit (w/) und ohne (w/o) Reformer (Ref.). Genaue Zahlenwerte in Tabelle A-23 bis Tabelle A-26 in Anhang H. Größenordnung Anlagen: 150 t/h Methanolzufuhr
 Rechte Achse: Spezifische Investitionskosten in Bezug auf die jeweils produzierte Kraftstoffmenge.

Im Anschluss an die bauteilspezifische Investitionskostenrechnung können mithilfe der in Kapitel 3 beschriebenen Methodik sowohl die jährlichen Kapitalkosten (ACC), als auch die Betriebsmittelkosten bestimmt werden. Nach Gl. 3-18 ergeben sich aus diesen beiden Kostenkomponenten, sowie der Produktionsmenge, die Umwandlungskosten (engl. *Conversion Cost: CC*). Diese sind für die vier MtG-Routen in Abbildung 6-7 oben aufgetragen und liegen zwischen 0,12 bis 0,17 €/l_{DE}. Durch diese interne Leistungskennzahl der Synthesen kann somit ausgedrückt werden, welche Kosten durch den Bau und den Betrieb der Methanol-zu-Benzin Synthesen hervorgerufen werden. Die Umwandlungskosten sind aufgeteilt in die Kapitalkosten in Blau, zusätzliche Wasserstoffkosten (engl. *Hydrogen*) in Grün, unterschiedliche direkte Betriebskosten (OPEX) in variierenden Gelbtönen und fixe Betriebskosten in Grau. Zu erkennen ist, dass die Umwandlungskosten in den Fällen ohne Reformer für beide MtG-Routen geringer ausfallen. Dies ist durch die bereits festgestellten, geringeren Kapitalkosten, sowie geringeren Betriebsmittelaufwänden, insbesondere für Betriebsstrom (engl. *Electricity*) begründet. Innerhalb der direkten Betriebskosten dominieren die Patent- und Lizenzgebühren (engl. *Patents and License*), welche 3 % der Summe der Betriebskosten ausmachen und somit ebenfalls die gesamten Rohstoffkosten, inklusive Methanolkosten, mit einbeziehen. Innerhalb der MtG-NREL Synthese machen die zusätzlichen Wasserstoffkosten mit 0,05 €/l_{DE} einen signifikanten Anteil der Umwandlungskosten aus. Dabei wurde, wie in Tabelle 3-9 festgehalten, ein Wasserstoffpreis von 3 €/kg am Produktionsstandort angenommen. Eine Sensitivitätsanalyse in Abbildung A-

19 im Anhang zeigt den Einfluss dieser Annahme auf die Umwandlungskosten. Weiterhin werden der Anteil der Patent- und Lizenzgebühren, die Elektrizitätskosten, der Zinssatz und die Abschreibungsdauer variiert.

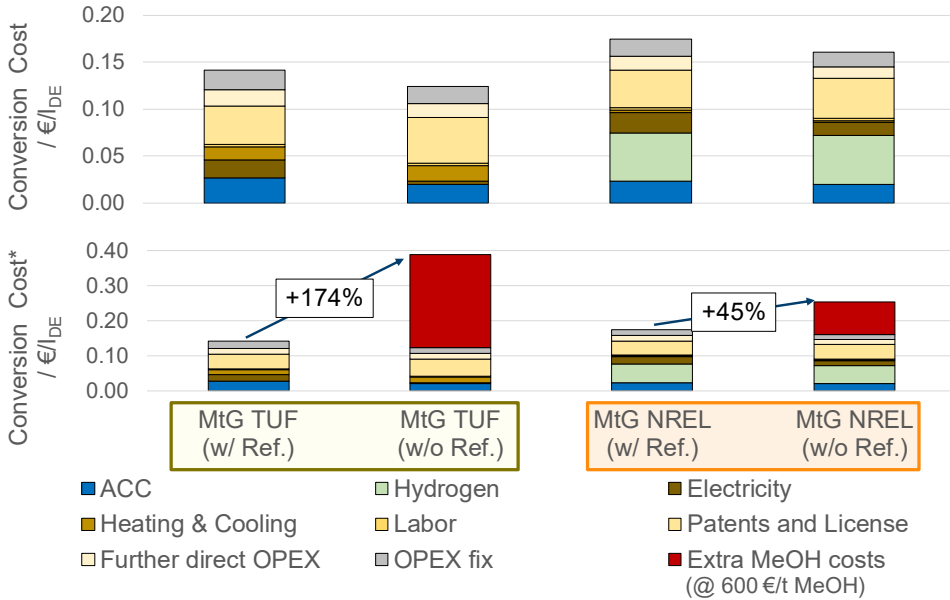


Abbildung 6-3: Oben: Nach Herkunft aufsummierte, Umwandlungskosten (engl. *Conversion Cost*) nach Gl. 3-18 der MtG-Routen mit und ohne Reformere. Zusätzliche Wasserstoffkosten (engl. *Hydrogen*) betragen 3 €/kg, vergleiche Tabelle 3-9. Unten: Umwandlungskosten inklusive Berücksichtigung der zusätzlichen Methanolkosten (engl. *Extra MeOH cost*) der Synthese ohne Reformere durch Mehrverbrauch an Methanol zur Produktion eines Liter Dieseläquivalents mit einem Methanolpreis von 600 €/t

Die gezeigten Kapital- und Betriebskosten in der oberen Hälfte von Abbildung 6-3 berücksichtigen durch die Normierung der Kosten auf die gleiche Energieeinheit l_{DE} die unterschiedlichen Wirkungsgrade der Routen. Somit könnte nach der Analyse der Umwandlungskosten ein wirtschaftlicher Vorteil der MtG-Routen ohne Reformereinheit gefolgert werden. Dieser Schluss vernachlässigt allerdings die unterschiedlichen Rohstoffbedarfe an Methanol B_{MeOH} der Routen mit (*w/ Ref.*) und ohne (*w/o Ref.*) Reformere zur Herstellung der energetisch gleichwertigen Menge an Produkt. Daher wurde speziell für den Vergleich der MtG Routen mit und ohne Reformere die Umwandlungskosten nach Gl. 3-18 um diesen Summanden für die MtG-Routen ohne Reformere erweitert:

$$CC_{MtF}^* = \frac{ACC + (OPEX)_{c_{MeOH}=0} + (B_{MeOH_{w/o Ref.}} - B_{MeOH_{w/ Ref.}}) * c_{MeOH}}{\dot{m}_{Product}} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Pro l_{DE} ergibt sich eine Differenz des Rohstoffbedarfes an Methanol von 0,44 kg im Fall von MtG-TUF und 0,15 kg im Fall von MtG-NREL. Wird diese Differenz mit dem Methanolpreis im Basisfall von $c_{MeOH} = 600$ €/t berücksichtigt, ergeben sich für die MtG-Routen ohne Reformier zusätzliche Methanolkosten (engl. *Extra MeOH cost*), welche in Abbildung 6-3 unten als rote Balken aufgetragen sind. Zu erkennen ist, dass die zusätzlichen Methanolkosten die in Abbildung 6-3 oben gezeigten Vorteile der Routen ohne Reformier mehr als ausgleichen. Mit dieser Berücksichtigung liegen die Umwandlungskosten ohne Reformier um 174 %, beziehungsweise 45 % oberhalb der Umwandlungskosten mit Reformier. Diese Differenz könnte durch geringere Methanolpreise ausgeglichen werden. Allerdings müssten für gleiche Umwandlungskosten der Methanolpreis im Fall von MtG-TUF auf 40 €/t und im Fall von MtG-NREL auf 92 €/t fallen. Wie in Abbildung 6-1 gezeigt, sind derartige Methanolpreise selbst mit Wasserstoffkosten von 1 €/kg nicht erzielbar. Somit kann abschließend für den Vergleich der MtG-Routen mit und ohne Reformier geschlussfolgert werden, dass der Einsatz eines Reformiers sowohl energetische, als auch ökonomische Vorteile vorweist. Der Vergleich der beiden unterschiedlichen MtG-Synthesen zeigt in Bezug auf die Umwandlungskosten Vorteile für den MtG-TUF Pfad, welcher mit Reformier 0,14 €/l_{DE} gegenüber 0,17 €/l_{DE} im Fall von MtG-NREL mit Reformier aufweist. Aufgrund des höheren Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades der MtG-NREL Synthese wird im Vergleich dieser beiden Routen ebenfalls ein Methanolpreis existieren, ab welchem die MtG-NREL geringere Produktgestehungskosten aufweist. Dies wird in Kapitel 6.3 gemeinsam mit den weiteren Routen diskutiert.

6.2.2 Kerosin- und Butanolsynthese

Sowohl die vorgestellte Kerosin-, als auch die Mt-Butanol-Synthese basieren auf der Alkensäure aus Methanol und teilen sich somit einen signifikanten Anteil an Bauteilen. Deshalb werden die Investitions- und Betriebskosten dieser beiden Routen im Folgenden gemeinsam vorgestellt.

Abbildung 6-4 zeigt das Ergebnis der Investitionskostenrechnung. Mit 89,3, beziehungsweise 88,6 Mio. € liegen die Investitionskosten der beiden Routen auf einem sehr ähnlichen Niveau. Insbesondere trifft dies zu, da die verwendete Methodik eine Genauigkeit von -30 bis +50 % aufweist. In der Kostenstruktur weist die Mt-Butanolsynthese höhere Kapitalausgaben für Kompressoren und Pumpen auf, da insgesamt acht Kompressoren mit einer durchschnittlichen Leistung von 1316 kW gegenüber sieben Kompressoren mit durchschnittlich 842 kW im Fall der Kerosinsynthese installiert werden müssen. Dies liegt an der Rezyklierung des Pruegestromes der Hydratisierung über Kompressor C-1, siehe Abbildung 5-21. Die genauen Zahlenwerte aller aufgezeigten Kostenkomponenten sind in Tabelle A-27 und Tabelle A-28 im Anhang hinterlegt. Gegenüber den absoluten Investitionskosten weisen die spezifischen Investitionskosten einen deutlichen Unterschied auf. Dies liegt am deutlich besseren Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad der MtK-Synthese von 75,6 % gegenüber der Mt-Butanolsynthese mit 55,0 %. So weist die MtK-Route mit 156 €/kW deutlich geringe spezifische Investitionskosten, als die Butanolsynthese mit 205 €/kW auf.

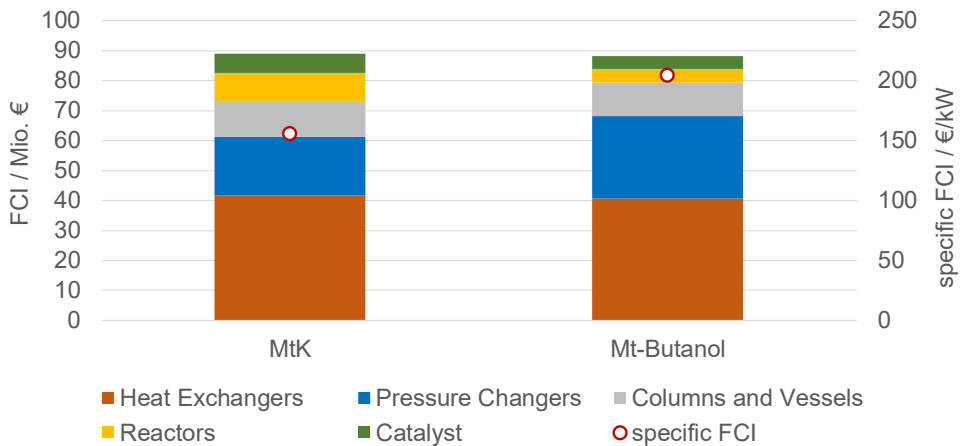


Abbildung 6-4: Linke Achse: In Komponenten aufgeteilte Investitionskosten der Kerosin (MtK) und Butanol (Mt-Butanol) Syntheserouten. Größenordnung: 150 t/h Methanolzufuhr
 Rechte Achse: Spezifische Investitionskosten in Bezug auf die jeweils produzierte Kraftstoffmenge. Genaue Zahlenwerte Tabelle A-27 und Tabelle A-28 im Anhang.

Nach der Bestimmung der Investitionskosten, können erneut die Umwandlungskosten vorgestellt werden. Abbildung 6-5 zeigt diese für die beiden auf der Methanol-zu-Alkenen basierten Routen. Die Kerosinsynthese (MtK) weist dabei mit $0,14 \text{ €/l}_{\text{DE}}$ deutlich geringere Umwandlungskosten als die Butanolsynthese mit $0,23 \text{ €/l}_{\text{DE}}$ auf. Dies liegt hauptsächlich an gestiegenen Ausgaben für den zusätzlich benötigten Wasserstoff in der Mt-Butanol Synthese. Die Hydrierung stellt sowohl in Teilschritt Oxo-Synthese der Mt-Butanol Route als auch in der MtK-Synthese den letzten Schritt der Prozessrouten dar, wobei jeweils ein Mol Wasserstoff pro Mol zu hydrierendem Edukt benötigt wird. Aufgrund des signifikant höheren molaren Heizwertes von Kerosin gegenüber Butanol (vergleiche Tabelle 2-1), wird für Kerosin pro erzeugte Energieeinheit entsprechend weniger Wasserstoff benötigt. Konkret sind es die in Abbildung 5-16 und Abbildung 5-24 angegebenen Wasserstoffbedarfe von $1,34$, beziehungsweise $2,93 \text{ MJ/l}_{\text{DE}}$. Dies resultiert in den am Produktionsstandort zusätzlich anfallenden Wasserstoffkosten der MtK-Synthese von $0,03 \text{ €/l}_{\text{DE}}$ und der Mt-Butanol Synthese von $0,07 \text{ €/l}_{\text{DE}}$. Aufgrund der Abhängigkeit der Patent- und Lizenzgebühren von den gesamten Betriebskosten, wirkt sich jede Erhöhung der aufgeführten Kostenkomponenten auf diese aus. So steigen in diesem Fall die Kosten für Patente und Lizenzen der Mt-Butanolsynthese im Gegensatz zur MtK-Synthese von $0,04$ auf $0,06 \text{ €/l}_{\text{DE}}$, hauptsächlich aufgrund der gestiegenen Wasserstoffkosten und zusätzlich noch höherer Elektrizitätskosten. An diesem Punkt muss festgehalten werden, dass die Abschätzung der Patent- und Lizenzkosten nach Turton et al. [311] mit 3 % der gesamten Betriebskosten ein Mittelwert des chemischen Anlagenbaus widerspiegelt und somit mit einer Unsicherheit behaftet ist. Eine Parametervariation in Abbildung A-20 im Anhang zeigt den Einfluss dieser Annahmen auf die Umwandlungskosten aller Routen, zusammen mit einer Variation der Wasserstoffkosten, der Kosten für den Betriebsstrom, sowie Amortisationszeit und des Zinssatzes.

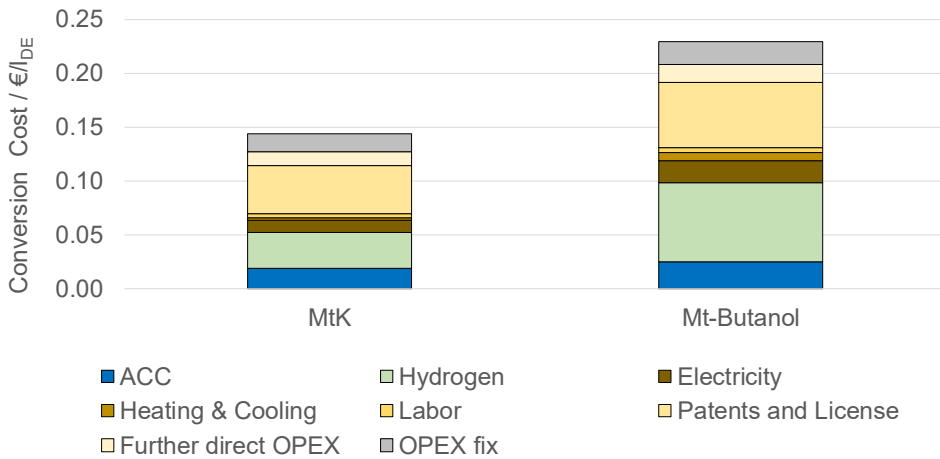


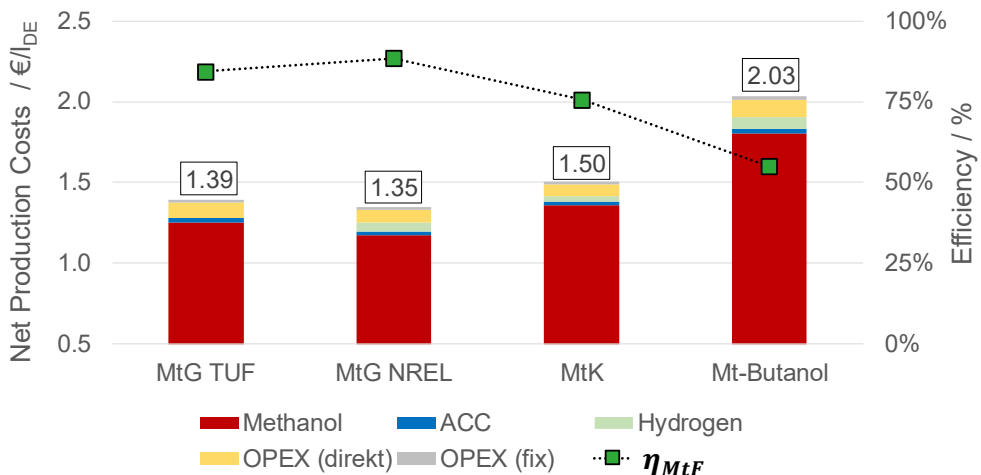
Abbildung 6-5: Nach Herkunft aufsummierten, Umwandlungskosten (engl. *Conversion Cost*) nach Gl. 3-18 der MtK und Mt-Butanol-Routen. Zusätzliche Wasserstoffkosten (engl. *Hydrogen*) betragen 3 €/kg, vergleiche Tabelle 3-9

6.3 Produktgestehungskosten methanolbasierter Verkehrskraftstoffe

Nachdem die Umwandlungskosten der vier Routen bestimmt wurden, können mithilfe der in Kapitel 6.1 definierten Szenarien der Methanol Bereitstellungskosten die Produktgestehungskosten (engl. *Net Production Costs; NPC*) der methanolbasierten Verkehrskraftstoffe berechnet werden. Das Ergebnis für das Basisszenario mit Methanolkosten von 600 €/t zeigt Abbildung 6-6. Aufgetragen sind auf der linken Achse die nach Kostenkomponenten gruppierten Produktgestehungskosten. Diese bestehen aus den in Rot dargestellten Rohstoffkosten für Methanol, sowie den darüber aufgetragenen Umwandlungskosten aus Kapitel 6.2. In dieser Darstellung wurden die direkten Betriebsmittelkosten in Gelb zusammengefasst, welche in den Abbildung der Umwandlungskosten in Kapitel 6.2 in unterschiedliche Komponenten aufgeteilt waren. Die rechte Achse zeigt mit dem Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad das Ergebnis aus Kapitel 5.4.1 der vier Routen. Aus der Abbildung können mehrere Rückschlüsse gezogen werden.

Als erstes kann festgestellt werden, dass sich die Produktgestehungskosten der vier Routen im Basisfall (Betrachtungsjahr 2030) auf Werte zwischen 1,35 €/l_{DE} und 2,03 €/l_{DE} belaufen, wobei die MtG-NREL Route die niedrigsten Kosten aufweist. Im Vergleich zur zweiten MtG-Route zeigt sich somit, dass für diesen Basisfall die Gesamtkosten aufgrund des höheren Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades niedriger sind, trotz geringerer Umwandlungskosten der MtG-TUF Route. Damit kann als zweiter Rückschluss aus Abbildung 6-6 festgehalten werden, dass die Umwandlungseffizienz einen stärkeren Einfluss auf die Produktgestehungskosten besitzt, als die Umwandlungskosten. Diese Beobachtung wird durch die beiden weiteren Routen bekräftigt. Die methanolbasierte Kerosinsynthese (MtK) zeigt mit 0,14 €/l_{DE} ebenfalls

geringere Umwandlungskosten als die MtG-NREL Route mit 0,17 €/l_{DE} auf. Dieser Vorteil wird jedoch ebenfalls durch den um 13 %-pkt. niedrigeren Wert für η_{MtF} mehr als ausgeglichen, wodurch sich NPC von 1,50 €/l_{DE} für Kerosin ergeben. Eine Vergütung der Nebenprodukte ist hier und bei der Mt-Butanol Route zunächst nicht berücksichtigt, was in beiden Fällen die Gesamtkosten reduzieren würde. Dies ist besonders bei der vorgestellten Butanolsynthese aus Methanol bedeutsam, da 11 % des eintretenden Methanols in das Nebenprodukt umgewandelt werden, vergleiche Abbildung 5-23. Kann das Nebenprodukt nicht verkauft werden, ergeben sich die in Abbildung 6-6 im Vergleich der vier Routen höchsten Produktgestehungskosten von 2,03 €/l_{DE} aufgrund des geringen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades. Wird für das Gemisch der flüssigen Nebenprodukte (engl. *By-Products* in Abbildung 5-12 und Abbildung 5-22) eine Vergütung von 1 €/kg angenommen, können die Produktgestehungskosten im Fall der MtK Synthese um 0,06 €/l_{DE} und im Fall der Mt-Butanolsynthese sogar um 0,38 €/l_{DE} reduziert werden. Die Berechnung ist in Tabelle A-29 im Anhang hinterlegt. Somit kann als dritter Rückschluss die hohe Bedeutung einer Verwendung der Nebenprodukte der MtK und Mt-Butanol Synthesen hervorgehoben werden.



Methanol cost: 600 €/t; Additional H₂: 3 €/kg, 1_{l_{DE}}=35.9 MJ

Abbildung 6-6: Linke Achse: Produktgestehungskosten der Methanol basierten Kraftstoffpfade für das Basisszenario, aufgeteilt in die Kostenkomponenten Methanolkosten, Kapitalkosten (ACC), zusätzliche Wasserstoffkosten (Hydrogen), sowie direkte und fixe Betriebskosten (OPEX).

Rechte Achse: Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad der untersuchten Kraftstoffpfade.

Nach der Diskussion der Produktgestehungskosten im Basisfall, zeigt Abbildung 6-7 deren Abhängigkeit von den Methanol-Rohstoffkosten. Dazu sind für die vier Routen auf der linken Achse die Produktgestehungskosten in vollen Linien und auf der rechten Achse in punktierten Linien der Anteil der Umwandlungskosten (engl. *Share of conversion cost*) jeweils über die Methanolkosten aufgetragen. Die drei in Tabelle 6-1 für das Betrachtungsjahr 2030 definierten Szenarien der Methanolkosten sind dabei in Grün (optimistisch), Blau (Basisfall)

und Rot (pessimistisch) hinterlegt. Somit entsprechen die Blau für 600 €/t hinterlegten, den bereits in Abbildung 6-6 gezeigten Werten. Steigen die Methanolkosten vom Basisfall von 600 €/t zum im pessimistischen Szenario angenommenen Wert von 800 €/t an (+33,3%), so erhöhen sich die Produktgestehungskosten im nahezu gleichen Verhältnis (+31,0%). Die Abweichung ist in den bis auf die direkten Betriebskosten konstanten Umwandlungskosten begründet. Gleichzeitig sinkt in diesem pessimistischen Szenario der Einfluss der Umwandlungskosten auf die Produktgestehungskosten, siehe punktierte Linien.

Genau gegenteilig verhält sich der Trend im optimistischen Szenario. Hier machen die Umwandlungskosten mit 12,5 bis 17,2 % einen signifikanten Anteil der Produktgestehungskosten aus. Somit ist dieser Bestandteil der Gesamtkosten umso wichtiger, je geringer die Kosten für Methanol ausfallen und werden somit in Zukunft mit fallenden Kosten für erneuerbare Energie weiter in den Fokus rücken. Weiterhin liegen die Produktgestehungskosten im optimistischen Szenario bei etwa 1 €/l_{DE} für die Benzin- und Kerosinrouten und 1,4 €/l_{DE} für Butanol. Fallen die Methanolkosten noch weiter als das optimistische Szenario, kann ein Schnittpunkt zwischen den beiden MtG-Routen bei 268 €/t festgestellt werden. An diesem Punkt gleichen die günstigeren Umwandlungskosten der MtG-TUF Synthese den schlechteren Umwandlungswirkungsgrad gegenüber der MtG-NREL Synthese aus.

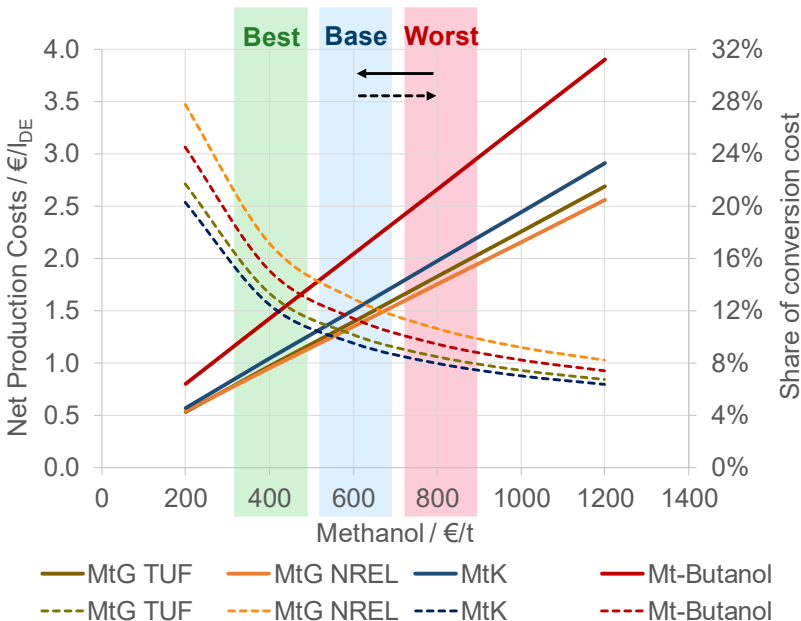


Abbildung 6-7: Linke Achse: Abhängigkeit der Produktgestehungskosten der vier untersuchten Synthesen vom Methanolpreis.
 Rechte Achse: Anteil der Umwandlungskosten an den Produktgestehungskosten in Abhängigkeit des Methanolpreises.
 Szenarien: Optimistisch (Best), Basisfall (Base) und Pessimistisch (Worst) nach Tabelle 6-1. Zahlenwerte in Tabelle A-30 im Anhang.

6.4 Diskussion und Fazit der ökonomischen Analyse

Nachdem in Kapitel 5.4 der erste Teil der zweiten Forschungsfrage hinsichtlich der Effizienz der Methanol-Folgeprodukte beantwortet werden konnte, lässt sich das bereits formulierte Statement in Bezug auf die Kosten um die unterstrichenen Passagen ergänzen:

„Aus Methanol sind die Verkehrskraftstoffe Benzin, Kerosin und Butanol mit hoher Effizienz und geringen Umwandlungskosten aufgrund einer guten Kohlenstoffausbeute, geringen Betriebsmittelaufwänden und moderaten Investitionskosten synthetisierbar“.

Dabei wird diese Ergänzung nur durch die bereits festgestellte hohe Effizienz und geringen Betriebsmittelaufwand der methanolbasierten Kraftstoffrouten ermöglicht. Insbesondere tragen die geringen Betriebsmittelaufwände dazu bei, die gezeigten Umwandlungskosten von 0,14-0,23 €/l_{DE} der vier Kraftstoffrouten zu erreichen. Innerhalb der Benzinrouten auf Basis von Methanol zeigt sich, dass die Implementation des Reformers nicht nur energetische, sondern auch wirtschaftliche Vorteile mit sich bringt. Somit kann hier geschlussfolgert werden, dass in diesem Fall die entscheidende Leistungskennzahl mit η_{MTF} die Effizienz des Kraftstoffpfades und nicht die Investitionskosten sind, da der höhere Wirkungsgrad trotz gestiegener Kapitalkosten zu niedrigeren Umwandlungskosten führt. Die Übertragung dieses Konzepts auf andere synthetische Kraftstoffpfade wie der Kerosin und Butanolsynthese ist ebenfalls möglich. Die Investitionskosten für eine Anlage, welche 150 t/h Methanol verarbeiten kann, werden nach der vorgestellten Methodik mit 82-135 Mio. € bestimmt, wobei Wärmetauscher aufgrund der exothermen Reaktionen den größten Anteil ausmachen. Die aus den Investitionskosten resultierenden jährlichen Kapitalkosten von 0,02-0,03 €/l_{DE} sind jedoch insgesamt als gering im Vergleich zu sowohl den Umwandlungskosten, als auch den ebenfalls berechneten Produktgestehungskosten einzuordnen. Diese wurden mithilfe der drei in Kapitel 6.1 aufgestellten Szenarien für zukünftige Methanolkosten berechnet. Für den Basisfall von 600 €/t Methanol ergeben sich Produktgestehungskosten von 1,35 bis 2,04 €/l_{DE}, im optimistischen Fall für Kerosin und Benzin Werte von etwa 1 €/l_{DE}. Zum Vergleich: 2019 lag der durchschnittliche Nettopreis für fossile Kraftstoffe in der EU bei 0,59 €/l_{DE} [337]. Dies verdeutlicht die immer noch erhebliche Differenz zwischen fossilen und erneuerbaren Energieträgern, selbst wenn die bestmögliche, prognostizierte Reduzierung der Kosten zur Wasserstoffproduktion bis 2030 erreicht wird. Da die produzierten Kraftstoffe allerdings entweder voll kompatibel (Drop-In) oder im Fall von MtG-NREL und Butanol als Zusatzkomponente regulärem Kraftstoff beigemischt werden können, würde durch eine schrittweise Zumischung der erneuerbaren Kraftstoffe der Preisanstieg gedämpft, wie Abbildung 6-8 verdeutlicht. Hier wurden jeweils die Mittelwerte der Produktgestehungskosten der vier Kraftstoffe aus Abbildung 6-7 dem aktuellen fossilen gegenüber gestellt. Bei einer Beimischung von 50 Vol.-% erneuerbaren Kraftstoff steigen die durchschnittlichen Kosten je nach Szenario zwischen 42-124 %, was immer noch einer signifikanten Verteuerung entspricht. Diskutierte Maßnahmen, wie der Wegfall der CO₂-Steuer auf erneuerbare Kraftstoffe könnten die Differenz im finalen Verkaufspreis der

Kraftstoff senken. Dies müsste allerdings innerhalb einer volkswirtschaftlichen Studie analysiert werden und übersteigt somit den Rahmen dieser Arbeit. Die vorgegebenen 2 % Zumischung von erneuerbaren Kerosin bis 2030 sind laut Abbildung 6-8 hinsichtlich der wirtschaftlichen Auswirkung vernachlässigbar.

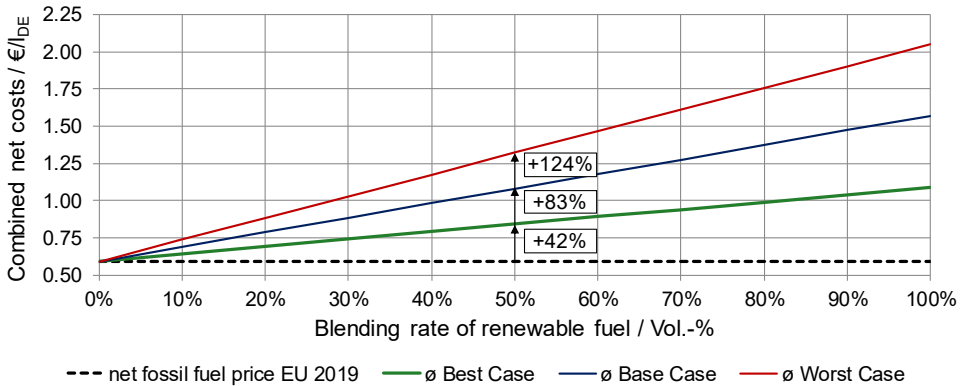


Abbildung 6-8: Einfluss der Zumischquote (engl. *blending rate*) erneuerbarer Kraftstoffe auf den kombinierte Preis vor Steuern (engl. *combined net costs*). Die punktierte Linie spiegelt den Durchschnittspreis fossiler Kraftstoffe in der EU im Jahr 2019 [337] wider. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den kombinierten Preis aus fossilen Kraftstoff mit dem Mittelwert der methanolbasierten Kraftstoffe aus Abbildung 6-7, für die drei in Tabelle 6-1 definierten Szenarien.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der Einfluss und somit die Bedeutung der Umwandlungskosten mit dem prognostizierten Rückgang der Methanolkosten steigt. Somit ist die weitere Analyse und Weiterentwicklung der Kraftstoffsynthesen, neben dem Rückgang der Methanolkosten, der zweite wichtige Hebel zur Erreichung von Kraftstoffen mit geringen Gestehungskosten auf Basis von Methanol. Nachdem die techno-ökonomische Analyse der Folgeprodukte von Methanol für den Einsatz im Verkehrssektor hiermit abgeschlossen ist, folgt im nächsten Kapitel eine Einordnung und Diskussion der Ergebnisse.

7 Diskussion

Innerhalb der Ergebniskapitel 4 bis 6 konnten die zwei zu Beginn dieser Arbeit formulierten Forschungsfragen beantwortet werden. Einerseits zeigte sich, dass neben der Wasserstoffherzeugung die CO₂-Bereitstellung eine Schlüsseltechnologie mit signifikantem Einfluss auf die erneuerbare Methanolsynthese ist. Andererseits konnte durch eine techno-ökonomische Prozessanalyse aufgedeckt werden, dass aus Methanol die Verkehrskraftstoffe Benzin, Kerosin und Butanol mit hoher Effizienz und geringen Umwandlungskosten aufgrund einer guten Kohlenstoffausbeute, geringen Betriebsmittelaufwänden und moderaten Investitionskosten synthetisierbar sind. Die Ergebnisse des Einflusses der CO₂-Abtrennung auf die Methanolsynthese wurden dabei bereits den Angaben aus der Literatur in Kapitel 4.3 gegenübergestellt. Weiterhin wurden die technischen und ökonomischen Schlussfolgerungen der methanolbasierten Kraftstoffrouten in Kapitel 5.4 und 6.4 herausgearbeitet und die Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5 zusammengeführt. Das folgende Kapitel dient der Diskussion und Einordnung der Ergebnisse in den in Kapitel 1 vorgestellten Gesamtkontext der Arbeit. Hierzu werden die Ergebnisse zunächst mit techno-ökonomischen Prozessanalysen von alternativen Routen der synthetischen Kraftstoffproduktion verglichen. Im Anschluss werden die wichtigsten Schlussfolgerungen aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen vorgestellt.

7.1 Vergleich zu alternativen Kraftstoffsyntheserouten

Kapitel 2 zeigte auf, dass innerhalb der synthetischen Kraftstoffproduktion hauptsächlich die Fischer-Tropsch- und die Methanol-Route diskutiert werden. Nachdem diese Arbeit den Fokus auf die Methanol-Route legte, werden die energetischen und ökonomischen Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturwerten verglichen. Aufgrund gleicher verfahrenstechnischen und ökonomischen Grundannahmen ist ein detaillierter Vergleich mit den Arbeiten von Schemme [50] und Huang et al. [55] möglich. Zudem können weitere qualitative Vergleiche mit techno-ökonomischen Studien durchgeführt werden.

7.1.1 Power-to-Fuel Wirkungsgrad

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, bietet sich der Power-to-Fuel Wirkungsgrad als vergleichende Leistungskennzahl wasserstoffbasierter Kraftstoffe an. Je Kraftstoff wird unabhängig von der Syntheseroute der verbleibende Anteil der ursprünglich verfügbaren erneuerbaren Energie, unter Berücksichtigung der benötigten Betriebsmittel, angegeben. Um die Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten grafisch zu vergleichen, wurden die in Abbildung 5-27 in Rot gezeigten Methanolbedarfe in einem Energiebedarf der Elektrolyse und der CO₂-Abscheidung aufgeteilt. Als CO₂-Abscheideaufwand wurde sowohl für die Literaturwerte, als auch für die Ergebnisse dieser Arbeit das Szenario 2, DAC-West-Sahara, mit $\Delta e_{CO_2} = 4,8$ MJ/kg gewählt. Das Resultat dieses Vergleichs zeigt Abbildung 7-1. Aufgetragen ist erneut auf der linken Achse der in unterschiedliche Komponenten aufgeteilte

Energiebedarf je Kraftstoff zur Erzeugung eines Liter Dieseläquivalents. Auf der rechten Achse ist der Power-to-Fuel Wirkungsgrad angeben, welcher sich aus dem Quotienten aus $1 I_{DE} = 35,9 \text{ MJ}$ (gestrichelte Linie) und dem Gesamtenergiebedarf der jeweiligen Route ergibt. Durch den einheitlichen CO_2 -Abscheideaufwand unterscheiden sich die Power-to-Fuel Wirkungsgrade der Literatur von den in Tabelle 2-1 angegebenen Werten. Somit wird allerdings ein einheitlicher Vergleich der Routen ermöglicht. Die in Gelb hinterlegten Werte dieser Arbeit (engl. *this work*) entsprechen dabei den in Abbildung 5-27 gezeigten Werten für Szenario 2. Die Abbildung beginnt links mit Wasserstoff (H_2) als Startpunkt aller folgenden Kraftstoffe. Am Energiebedarf der Elektrolyse und dem angegebenen Wert des Power-to-Fuel Wirkungsgrades ist die allgemeine Annahme von 70 % Elektrolysewirkungsgrad abzulesen. Alle weiteren Kraftstoffe (verbunden durch gepunktete Linie in Abbildung 7-1) weisen demnach einen geringeren Wirkungsgrad auf. Der erste Literaturwert der Methanolsynthese entspricht dem innerhalb der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 4.3 festgestellten Wert der Methanolsynthese am Standort Westsahara mit CO_2 -Abtrennung aus der Luft. Dabei stammt der Wasserstoff- und Betriebsmittelaufwand aus der Arbeit von Schemme [50], sodass der angegebene Wert von 50 % erreicht wird, vergleiche auch Abbildung 4-19.

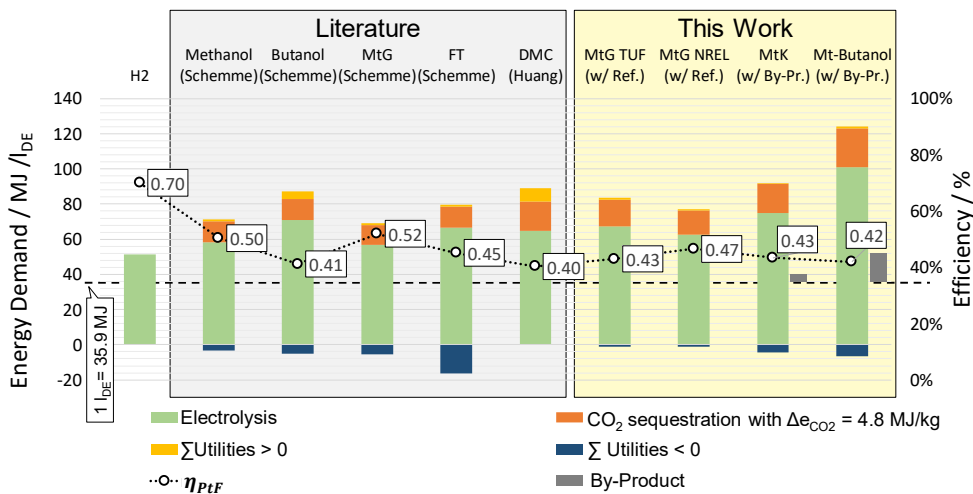


Abbildung 7-1: Vergleich des Energiebedarfs und des Power-to-Fuel Wirkungsgrads der Prozessanalysen aus der Literatur in Grau hinterlegt (Schemme [50] und Huang et al. [55]) und im Gelb hinterlegt aus dieser Arbeit (engl. *this work*). Für den CO_2 -Abscheidungs-aufwand wurde der in Kapitel 4.2 bestimmte Wert für die direkte CO_2 -Abtrennung aus der Luft am Standort Westsahara von 4,8 MJ/kg gewählt.

Für den **höheren Alkohol Butanol** simuliert Schemme [50] einen Syntheseweg über Methanol und einen reversen Wassergasshiftreaktor über die weiteren Zwischenprodukte Dimethylether und Ethanol. Aufgrund dessen wurde diese Route in Abbildung 2-1 als Kombination der Fischer-Tropsch und der Methanol-Route klassifiziert. Der Power-to-Fuel Wirkungsgrad dieser Route beläuft sich mit dem hier verwendeten CO_2 -

Abscheidungs Aufwand auf 41 %. In dieser Arbeit konnte ein ähnlicher Wirkungsgrad der Butanolsynthese von 42 % über die Zwischenprodukte der Methanol-zu-Alkenen Synthese aufgezeigt werden. Dabei gilt dieser Wert nur bei Berücksichtigung der ebenfalls in Abbildung 7-1 aufgeführten Nebenprodukte (engl. *By-Product*). Dies ist gut am deutlichen höheren Gesamtenergiebedarf von 124 MJ/l_{DE} der Mt-Butanolroute dieser Arbeit gegenüber der Butanolroute aus Schemme [50] mit 87 MJ/l_{DE} zu erkennen. Ohne die Berücksichtigung der Nebenprodukte sinkt der Power-to-Fuel Wirkungsgrad nach Abbildung 5-27 auf 29 %. Eine Verwendung des aus hochwertigen C₅₊-Alkenen bestehenden Nebenproduktes, beispielsweise in einer parallelen Oligomerisierung zu Kerosin, ist somit entscheidend für diesen Synthesepfad. Bezüglich der technologischen Reife bewertet Schemme [50] seinen Prozess mit TRL 4. Die in dieser Arbeit aufgezeigte Route aus einer parallelen Nutzung der MtO-Produkte Propen über eine Oxosynthese und des Butens in einer Hydratisierung wurde bisher nicht demonstriert, wodurch die technologische Reife als gering (TRL 2-3, vergleiche Tabelle A-2 im Anhang) einzuschätzen ist. Da die Einzelschritte allerdings jeweils bereits Stand der Technik sind, sind die Voraussetzungen für schnelle Fortschritte bei einer Prozessentwicklung gegeben. Gegenüber der von Huang et al. [55] vorgestellten Prozessanalyse des alternativen Kraftstoffes Dimethylcarbonat (DMC) weist die Mt-Butanolsynthese eine höhere Effizienz aufgrund des geringeren Betriebsmittelaufwands auf.

Für die in Schemme [50] simulierte **Benzinsynthese aus Methanol** ergibt sich unter den einheitlichen Randbedingungen nach Abbildung 7-1 einen Wirkungsgrad von 52 %. Dieser wird durch eine vollständige Rezyklierung der Nebenprodukte erreicht, wodurch eine Kohlenstoffausbeute von 100 % angegeben wird. Zusammen mit einem niedrigen Betriebsmittelbedarf von 1,1 MJ/l_{DE} inklusive Methanolsynthese, ergibt sich dieser hohe Wert, welcher als absolutes Maximum der MtG-Synthese angesehen werden kann. Demgegenüber weisen die beiden in dieser Arbeit untersuchten Routen Kohlenstoffausbeuten <100 % auf, da das Aufstauen von Gasen wie Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in Rezyklierungsströmen durch Ablassen von Purgegasen verhindert wird. Dies ist eine allgemein durchgeführte Praxis. Der erhöhte Rezyklierungsaufwand der MtG-TUF Route und der zusätzliche Wasserstoffbedarf der MtG-NREL Route senken zusätzlich den Wirkungsgrad im Vergleich zum bestmöglichen Fall aus Schemme [50]. Gegenüber den aktuell ansonsten verfügbaren Prozessanalysen von Hennig und Haase [145], welche einen Power-to-Fuel-Wirkungsgrad für einen auf Wasserstoff und Biomasse basierten MtG Prozess von 48,2 % angeben, liegen die in dieser Arbeit bestimmten Werte auf einem vergleichbaren Niveau. Bezüglich der technologischen Reife ist anzumerken, dass die energetisch und in Bezug auf die zu erwartenden Abgasemissionen vorteilhafte MtG-NREL Synthese mit TRL 3-4 ein deutlich geringeres Entwicklungsstadium als die MtG-TUF Synthese mit TRL 7-8 aufweist.

Der in Abbildung 7-1 fünfte Balken von links zeigt die Ergebnisse der **Fischer-Tropsch (FT) Synthese** nach Schemme [50], dessen Produkt zu 62 Gew.-% aus Diesel und 38 Gew.-% aus Kerosin besteht. Wie in Kapitel 2 diskutiert, ist die Fischer-Tropsch Route demnach als konkurrierende Route zur in dieser Arbeit untersuchten **Methanol-zu-Kerosinsynthese**

anzusehen. Der energetische Vergleich zeigt, dass die FT-Route mit 45 % Power-to-Fuel Wirkungsgrad Vorteile gegenüber der MtK Route mit 43 % aufweist. Dieser Vorteil vergrößert sich, falls die Nebenprodukte der MtK Synthese nicht berücksichtigt werden. Dadurch geht der Power-to-Fuel Wirkungsgrad nach Abbildung 5-27 auf 39 % zurück. Da das Nebenprodukt allerdings insbesondere aus Alkenen im Kettenlängenbereich C_{17} bis C_{20} besteht, könnte hieraus durch eine Hydrierung eine Diesel-Blendkomponente hergestellt werden. Somit kann bei der Gegenüberstellung der Power-to-Fuel Wirkungsgrade für die MtK-Route der in Abbildung 7-1 gezeigte Wert von 43 % mit Berücksichtigung des Nebenproduktes verwendet werden. Beim Vergleich der beiden Syntheserouten sind weiterhin zwei charakteristische Vorteile der Methanol-zu-Kerosin Synthese zu berücksichtigen. Erstens konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass über Methanol ein bis zu 100 % verwendbares Kerosin hergestellt werden kann. Dies liegt einerseits an der mit implementierten Methanol-zu-Aromaten Synthese, welche den geforderten Mindestanteil von 8 Vol.-% bereitstellt. Andererseits kann durch die parallele Oligomerisierung der C_3 und C_{4+} -Fraktion ein Kraftstoff mit einer vorteilhaften Stoffzusammensetzung aus n-, iso- und Cyclo-Alkanen hergestellt werden. Beide dieser positiven Eigenschaften der Kerosinsynthese aus Methanol fehlen der Fischer-Tropsch Synthese, welche ein aromatenfreies Produkt aus vornehmlich n-Alkanen herstellt. Selbst wenn davon ausgegangen wird, dass zukünftige Kerosinkraftstoff auch ohne Aromaten zugelassen werden, muss zwingend ein Teil des FT-Produktes hydroisomerisiert werden, um den vorgeschriebenen Gefrierpunkt einzuhalten. Dies stellt einen zusätzlichen Aufwand dar, welcher nicht im Power-to-Fuel Wirkungsgrad in Abbildung 7-1 berücksichtigt ist. Decker [46] gibt für den Veredelungsprozess eines FT-Produktes einen Rückgang des Power-to-Fuel Wirkungsgrades um 3,5 %-pkt. an. Zweitens konnte innerhalb dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine Kohlenstoffausbeute hinzu Kerosin von 82 % erreicht werden kann. Derartige Selektivitäten sind über die Fischer-Tropsch Synthese aufgrund des breiten Produktspektrums nicht realisierbar. Im Vergleich aller synthetischen Kraftstoffe in Kapitel 2 ist Kerosin dabei der Kraftstoff, welcher mit größter Sicherheit in Zukunft weiter benötigt wird. Dies liegt an der nach aktuellem Stand des Wissens fehlenden alternativen Antriebstechnologie für den Einsatz in der Luftfahrt. Somit eröffnet die Methanol-zu-Kerosin Synthese die Möglichkeit, synthetisches Kerosin selektiv mit nur einer geringen Menge an Nebenprodukten herzustellen. Schlussendlich konnte durch die Prozessanalyse gezeigt werden, dass die Methanol-zu-Kerosin Synthese innerhalb des von Schmidt et al. [24] prognostizierten Power-to-Fuel Wirkungsgradbereichs von 37-54 % liegt. Wie Abbildung 5-27 darstellt, kann bei einem sehr geringen CO_2 -Abscheideaufwand der Power-to-Fuel Wirkungsgrad auf bis zu 52 % steigen. Eine weitere Verbesserung kann dann insbesondere noch über eine Anhebung des in dieser Arbeit als konstant bei 70 % angesetzten Wirkungsgrad der Elektrolyse erreicht werden. Dies trifft allerdings für alle synthetischen Kraftstoffrouten gleichermaßen zu.

7.1.2 Ökonomie

Nachdem in Kapitel 6 die Ergebnisse der ökonomischen Analyse der auf Methanol basierten Kraftstoffe diskutiert wurden, können die Ergebnisse nun Literaturangaben zur Einordnung gegenübergestellt werden. Dabei bietet sich beim Vergleich die externe Leistungskennzahl „Produktgestehungskosten“ an. Schemme [50] und Huang et al. [55] geben dabei für die bereits in Abbildung 7-1 betrachteten Kraftstoffrouten die Produktgestehungskosten für Eingangswerte von 3 €/kg Wasserstoff und 70 €/t Kohlendioxid an. Mit diesen Annahmen kann nach Abbildung 6-1 Methanol für 732 €/t produziert werden. Dieser Eingangswert wurde daher für die in dieser Arbeit betrachteten methanolbasierten Kraftstoffe zum Vergleich mit den Literaturwerten genutzt. Weiterhin wurden die Umwandlungskosten für 1 % Patent- und Lizenzgebühren verwendet, um gleiche Randbedingungen mit den Literaturangaben zu erhalten. Die variierten Umwandlungskosten sind dabei in der bereits erwähnten Szenarioanalyse im Anhang in Abbildung A-19 und Abbildung A-20 aufgetragen. Das Ergebnis des Vergleichs zeigt Abbildung 7-2. Aufgetragen sind auf der linken Achse die Produktgestehungskosten und auf der rechten Achse die bereits diskutierten Power-to-Fuel Wirkungsgrade. Als erstes ist wichtig festzuhalten, dass die in Gelb hinterlegten Produktgestehungskosten dieser Arbeit nicht den Werten der bereits gezeigten Szenarioanalyse aus Abbildung 6-7 entsprechen, sondern wie beschrieben auf die Randbedingungen der Arbeiten von Schemme [50] und Huang et al. [55] zum Vergleich angepasst wurden. Mit 732 €/t Methanol entsprechen die Werte am ehesten den als „Worst Case“ präsentierten Daten aus Abbildung 6-7.

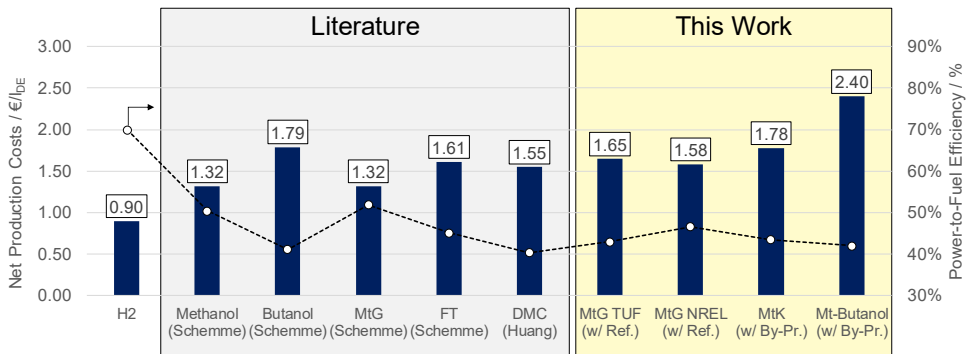


Abbildung 7-2: Vergleich der Produktgestehungskosten (engl. *Net Production Costs*) der Literaturrouten mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Zum Vergleich wurden die in Schemme [50] und Huang et al. [55] verwendeten Randbedingung von 3 €/kg H₂ und 70 €/t CO₂ verwendet. Zur Einordnung zeigt die rechte Achse den erreichten Power-to-Fuel Wirkungsgrad der Routen.

Die Daten zeigen, dass die methanolbasierten Routen dieser Arbeit ähnliche bis leicht höhere Produktgestehungskosten, verglichen mit den innerhalb der Literatur diskutierten Routen aufweisen. Somit kann speziell für den Vergleich der FT-Route mit der Methanol-zu-Kerosinroute im Gegensatz zu den Vorteilen hinsichtlich Produktzusammensetzung und

Selektivität kein ökonomischer Vorteil dieser Route festgestellt werden. Dabei können die Produktgestehungskosten der MtK-Synthese noch leicht um 0,06 €/l_{DE} verringert werden, falls das entstehende Nebenprodukt mit 1 €/kg vergütet wird, vergleiche Kapitel 6.3. Beim Vergleich der MtK- und FT-Route muss allerdings berücksichtigt werden, dass der diskutierte, höhere Aufwand der Raffination des FT-Produktes gegenüber dem MtK-Produkt nicht in den in Abbildung 7-2 angegebenen Werten eingepreist ist. Gut zu erkennen in Abbildung 6-7 ist der bereits diskutierte Zusammenhang der Produktgestehungskosten vom Power-to-Fuel Wirkungsgrad. So resultiert der hohe angegebene MtG-Wirkungsgrad in Schemme [50] (52%) mit 1,32 €/l_{DE} in deutlich geringeren Produktgestehungskosten, als die beiden in dieser Arbeit untersuchten Routen mit 1,58-1,65 €/l_{DE}. Dagegen zeigt im Fall der Butanolsynthese die Route über Methanol deutlich höhere Produktgestehungskosten als der Literaturwert, obwohl die Power-to-Fuel Wirkungsgrade mit 41 % und 42 % auf einem ähnlichen Niveau sind. Zudem zeigt Tabelle 7-1, dass auch die Investitionskosten der Mt-Butanolroute unterhalb der Butanolroute aus der Literatur liegen. Für die gezeigten spezifischen Gesamtinvestitionskosten der Power-to-Fuel Route $FCI_{total,PtFi}$ der methanolbasierten Kraftstoffe, wurde dabei zu den in Kapitel 6.2 angegebenen Investitionskosten FCI_{MtFi} der Methanolrouten die zusätzlichen Investitionskosten der Methanolsynthese $FCI_{Methanol}$ unter Berücksichtigung des jeweiligen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrades η_{MtFi} hinzu addiert:

$$FCI_{total,PtFi} = FCI_{MtFi} + \frac{FCI_{Methanol}}{\eta_{MtFi}} \quad \text{Gl. 7-1}$$

Die Differenzen der Produktgestehungskosten der Butanolrouten ergeben sich daher nicht aufgrund des Wirkungsgradunterschieds oder der Investitionskosten, sondern aufgrund des hohen Anteils an Nebenprodukten in der Mt-Butanolroute. Analog zur MtK-Synthese könnten die Produktgestehungskosten dieser Route durch eine Vergütung dieses Nebenproduktes reduziert werden. Hierbei zeigte die Beispielrechnung in Kapitel 6.3, dass die Produktgestehungskosten um 0,38 €/l_{DE} bei einer Vergütung des Nebenproduktes von 1 €/kg zurück gehen. Der Einfluss der Investitionskosten ist bei der Betrachtung der DMC-Synthese zu erkennen. Trotz des im Vergleich geringsten Wirkungsgrades von 40 % können mit 1,55 €/l_{DE} Produktgestehungskosten im Mittelfeld der gezeigten Werte für DMC erzielt werden, aufgrund der im Vergleich sehr geringen Investitionskosten von 312 €/kW, vergleiche Tabelle 7-1.

Tabelle 7-1: Gesamtinvestitionskosten $FCI_{total,PtFi}$ in €/kW der Literaturangaben [50, 55] und der Routen dieser Arbeit

Methanol	Butanol	MtG	FT	DMC	MtG-TUF (w/ Ref.)	MtG-NREL (w/ Ref.)	MtK (w/ By-Pr.)	Mt-Butanol (w/ By-Pr.)
Schemme				Huang	Diese Arbeit			
230	658	305	652	312	489	448	429	506

7.2 Schlussfolgerungen

Nachdem die Forschungsfragen dieser Arbeit beantwortet und die Ergebnisse mit Literaturangaben verglichen und eingeordnet wurden, lassen sich aus den gewonnenen Erkenntnissen Schlussfolgerungen ziehen. Um diese zu ordnen, werden im Folgenden die Stärken, Schwächen, Chancen und Risiken (SWOT) der untersuchten Kohlendioxidquellen für die Methanolsynthese und der Umwandlung von Methanol in Kraftstoffe zum Einsatz im Verkehrssektor getrennt diskutiert.

Stärken

Untersuchte Kohlendioxidquellen

- Allgemein verwertet Biogas Abfallprodukte und stellt hieraus nachhaltig Strom und Wärme zur Verfügung. Durch den vorgestellten Biogas-Oxyfuel-Prozess kann zusätzlich CO₂ mit geringem Abtrennungsaufwand und Kosten zur Verfügung gestellt werden, was die Abtrennung auch bei kleinen Anlagen und somit eine dezentrale Methanolproduktion ermöglicht.
- *Direct Air Capture* (DAC) kann standortunabhängig CO₂ zur Verfügung stellen, was die Produktion von synthetischen Kraftstoffen in Vorzugsgebieten zulässt. Durch die untersuchte Kopplung der DAC-Anlage mit einer Methanolsynthese werden dabei unter optimalen Bedingungen mit 4,8 MJ/kg_{CO₂} Abtrennungsaufwände auf dem Niveau industrieller Abscheidung erreicht.

Methanolbasierte Kraftstoffsynthesen

- Synthetische Kraftstoffe ermöglichen die Defossilisierung von auf flüssige Energieträger zwingend angewiesenen Verkehrsmoden wie die Luft- und Schifffahrt. Die in dieser Arbeit untersuchten Drop-In Kraftstoffe Benzin und Kerosin können direkt in der Bestandsflotte angewendet werden. Dabei wurde die Übereinstimmung mit aktuellen Normen in der Arbeit nachgewiesen. Die Möglichkeit, über Methanol ein bis zu 100 % verwendbares Kerosin herzustellen ist ein Vorteil gegenüber der alternativen Fischer-Tropsch Synthese.
- Mit Ausnahme der MtG-NREL Synthese weisen alle Synthese-Teilschritte eine hohe technologische Reife auf. Die für die MtK und Mt-Butanol genutzten Umwandschritte werden aktuell jeweils industriell eingesetzt, der MtG-TUF Pfad wird innerhalb einer Pilotanlage demonstriert.
- Die methanolbasierten Kraftstoffrouten weisen eine hohe Selektivität auf. So kann 82 % des in Methanol gespeicherten Kohlenstoffs in Kerosin umgewandelt werden. Derartige Selektivitäten sind aufgrund der breiten Produktverteilung bei der FT-Synthese nicht erreichbar. Die Benzinsynthesen weisen bei Einsatz eines Reformers sogar Kohlenstoffausbeuten bis zu 98 % auf.

Schwächen

Untersuchte Kohlendioxidquellen

- Der Biogas-Oxyfuel-Prozess ist abhängig von einer gleichzeitigen Produktion von Elektrolyse-Sauerstoff. Wird der Prozess nicht stationär gefahren ist eine Speicherung aller beteiligten Gase (Biogas, CO₂, H₂ und O₂) notwendig, die hier energetisch und ökonomisch nicht bewertet wurde.
- Durch die durchgeführte Standortanalyse der Abtrennung von CO₂ aus der Luft konnte eine starke Abhängigkeit des CO₂-Abscheidaufwands von der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit festgestellt werden. So liegt der Abtrennaufwand in Patagonien gegenüber der Westsahara um den Faktor 2,3 höher. Somit muss bei der Planung von synthetischen Kraftstoffproduktionen neben den guten Voraussetzungen zur erneuerbaren Stromproduktion ebenfalls die klimatischen Bedingungen zur Abtrennung von CO₂ aus der Luft beachtet werden. Zudem liegen die in dieser Arbeit nur auf Basis einer Literaturstudie betrachteten Kosten der DAC-Technologie aktuell deutlich über denen einer CO₂-Abscheidung aus Industrie- oder Biomassequellen.

Methanolbasierte Kraftstoffsynthesen

- Power-to-Methanol Wirkungsgrad: Im bestmöglichen Fall ist nach Abbildung 5-27 60 % der ursprünglichen, erneuerbaren Energie in Methanol, 55 % in Benzin und 52 % in Kerosin speicherbar. Der Vergleich mit Literaturwerten in Kapitel 7.1.1 zeigte dabei, dass über alternative Synthesewege ähnliche Gesamtwirkungsgrade erreicht werden können. Daher gehen signifikante Energiemengen innerhalb der Umwandlung von Strom in synthetischen Kraftstoff in Form von nicht nutzbarer Wärme verloren. Zusammen mit dem thermodynamisch begrenzten Wirkungsgrad einer Verbrennungskraftmaschine wird offensichtlich, dass sowohl die direkte Elektrifizierung als auch die Nutzung von Wasserstoff in Brennstoffzellen beides jeweils effizientere Lösungen für den Einsatz im Verkehrssektor darstellen.
- Produktgestehungskosten: Im optimistischen Fall liegen die Erzeugungskosten im Jahr 2030 bei 1 €/l_{DE} und damit deutlich höher als der fossile Kraftstoffpreis von 0,59 €/l_{DE} im Jahr 2019. Somit wird ein Einsatz synthetischer Kraftstoffe die Kosten von Mobilität mindestens mittelfristig gegenüber dem heutigen Niveau erhöhen.

Chancen

Untersuchte Kohlendioxidquellen

- Der Biogas-Oxyfuel-Prozess eröffnet die Möglichkeit, neben dem Import von Energieträgern auch lokal eine Langzeitspeicherung von fluktuierend erzeugter Energie mit bestehenden CO₂-Quellen (Biogas) zu realisieren. Zusätzlich könnte der Prozess bei Auslaufen der Förderung eine zusätzliche Einnahmequelle für Biogasbetreiber darstellen, wenn das CO₂ für einen höheren Preis als die berechneten Abtrennungskosten von maximal 88 €/t verkauft werden kann.

- Der Abscheideaufwand von CO₂ aus der Luft könnte noch durch die Entwicklung neuer Sorbens mit höherer CO₂-Aufnahmekapazität oder weitere Energieintegration, z.B. durch Abwärmenutzung einer parallel installierten Elektrolyse, unter den in dieser Arbeit als Optimum angegebenen Wert von 4,8 MJ/kgCO₂ reduziert werden.

Methanolbasierte Kraftstoffsynthesen

- Grundsätzlich ermöglichen synthetische Kraftstoffe einen Umbau des globalen Energiehandels von fossilen auf erneuerbare Energieträger. Hierbei bietet sich Methanol aufgrund seiner hohen technologischen Reife der Produktion aus Wasserstoff und Kohlendioxid, seiner hohen volumetrischen Energiedichte unter Standardbedingungen und der in dieser Arbeit gezeigten breiten Auswahl an Folgeprodukten, an. Dies ermöglicht, neben der notwendigen lokalen Energiesystemtransformation, durch den zusätzlichen Import von Energieträgern die Geschwindigkeit der Treibhausgasreduktion zu erhöhen, da zusätzliche globale Erzeugungspotenziale zu Nutze gemacht werden. Dieser Umbau würde neue Geschäftsmodelle für Länder schaffen, welche über sehr gute Voraussetzungen zur erneuerbaren Stromerzeugung verfügen und zusätzlich die weitere Nutzung eines Teils der bereits global bestehenden Tank- und Raffinerie-Infrastruktur ermöglichen.
- In Bezug auf die untersuchten Benzinsynthesen aus Methanol zeigt das MtG-NREL Verfahren die besseren langfristigen Chancen auf. Dies liegt daran, dass neben der CO₂-Neutralität des Kraftstoffes zusätzlich die Schadstoffcharakteristik durch das Fehlen von Aromaten verbessert und gleichzeitig auch eine Potenzial zur Verbesserung des thermodynamischen Wirkungsgrades durch eine hohe Oktanzahl gegeben ist. Falls langfristig weiterhin Benzinkraftstoffe, z.B. in Hybridfahrzeugen, benötigt werden, ist diese Kombination besonders erstrebenswert. Der MtG-TUF Kraftstoff mit normgerechter Kraftstoffzusammensetzung bietet sich aufgrund der hohen technologischen Reife als kurzfristig verfügbare Lösung an. Beide MtG-Synthesen profitieren sowohl energetisch als auch ökonomisch vom Einsatz eines Reformers zur Rezyklierung der leichten Gase.
- Die Methanol-zu-Kerosin Synthese zeigt die Möglichkeit auf, einen normgerechten Flugtreibstoff mit den benötigten Stoffgruppen der linearen, verzweigten und cyclo-Alkane, sowie Aromaten zu erzeugen. Dies wird durch ein neu entwickeltes Konzept der parallelen Oligomerisierung der C₃ und C₄₊ Fraktion und einer getrennten Methanol-zu-Aromaten Synthese erreicht. Durch die Reduzierung der Aromate auf das Mindestmaß, beziehungsweise perspektivisch einen kompletten Wegfall, können nicht nur die CO₂-Emissionen, sondern ebenfalls die zum Treibhausgaseffekt beitragenden Rußemissionen gesenkt werden. Zusätzlich würden beim Entfall der Methanol-zu-Aromaten Synthese die Investitions- und Betriebskosten sinken.
- Der methanolbasierte Syntheseweg zum höheren Alkohol Butanol zeigt eine neue Produktionsmöglichkeit basierend auf bereits industriell eingesetzten Teilschritten auf. Butanol bietet im Anschluss die Möglichkeit, Oktanol und somit einen alternativen Dieselmotorkraftstoff herzustellen. Durch die Verwertung der Nebenprodukte der

methanolbasierten Butanolsynthese, z.B. durch Kopplung mit einer methanolbasierten Kerosinsynthese, kann der Wirkungsgrad verbessert und die Produktgestehungskosten bei einer Vergütung des Nebenproduktes gesenkt werden.

Risiken

Untersuchte Kohlendioxidquellen

- Im Biogas enthaltenen Komponenten wie Schwefel oder Phosphor könnten nach Abtrennung im CO₂-Strom mit enthalten sein. Das würde eine weitere Aufbereitung bei Nutzung des CO₂ in einer Synthese erfordern, da diese Komponente den Katalysator schädigen.
- Die Hochskalierung der Direct Air Capturing Technologie hängt aktuell von wenigen Start-Up Unternehmen ab. Dies birgt das Risiko, dass die benötigten Mengen und anvisierte Kosten nicht erreicht werden.

Methanolbasierte Kraftstoffsynthesen

- Die benötigte Hochskalierung von aktuellen Größenordnungen der demonstrierten (CRI in Island: 4 kt [90]) auf geplante Anlagen (Liquid Wind: 51 kt/a im Jahr 2024 [91], MtG Projekt Chile: 413 kt/a im Jahr 2026 [136]) stellt ein Risiko dar. Dabei entsprechen die geplanten Größenordnungen ebenfalls nur einem Bruchteil des allein für den Chemiesektor benötigten Methanolbedarfs von 75 Mt/a.
- Aufgrund des notwendigen Umbaus des Energiesystems und damit auch des Transportsektors ist ein langfristiger Bedarf nach erneuerbarem Benzin nicht sichergestellt. Somit stellen die signifikanten Investitionen in Anlagen zur Erzeugung von erneuerbarem Benzin mit langer geplanter Einsatzdauer ein Risiko dar, das aktuell nur von wenigen Unternehmen eingegangen wird. Für Methanol und Kerosin ist dagegen der Bedarf aufgrund der langfristigen Abnehmer der Chemieindustrie und der Schiff- und Luftfahrt gewährleistet.
- Die technologische Reife der Einzelschritte der Methanol-zu-Kerosin und Methanol-zu-Butanol Synthese sind hoch, allerdings wurde die Verschaltung nicht demonstriert. Dies kann einen hohen Entwicklungsaufwand darstellen.
- Insbesondere für den MtK-Pfad kann das Zulassungsverfahren der Syntheseroute einen langen Zeitraum in Anspruch nehmen. Das Zulassungsverfahren könnte durch das bereits lizenzierte Alkohol-to-Jet Verfahren beschleunigt werden.

Die mithilfe der durchgeführten SWOT-Analyse herausgearbeiteten Schlussfolgerungen werden gemeinsam mit dem methodischen Ansatz und den Hauptergebnissen dieser Arbeit im folgenden Kapitel zusammengefasst.

8 Zusammenfassung der Dissertation

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand der potenzielle zukünftige Energieträger Methanol. Einerseits wurde hinsichtlich dessen Produktion untersucht, inwieweit unterschiedliche Kohlendioxidquellen die Effizienz der Synthese beeinflussen. Andererseits wurden Synthesewege von Methanol zu den Zielprodukten Benzin, Kerosin und Butanol technisch und ökonomisch analysiert. Somit konnten die in Kapitel 1 definierten Forschungsfragen in folgender Weise beantwortet werden:

Wie beeinflussen unterschiedliche Kohlendioxidquellen die Methanolsynthese aus Wasserstoff und Kohlendioxid?

„Neben der Wasserstoffherzeugung ist die CO₂-Bereitstellung eine Schlüsseltechnologie mit signifikantem Einfluss auf die erneuerbare Methanolsynthese“

Zu welchen Effizienzen und Kosten lassen sich Folgeprodukte von Methanol für den Verkehrssektor bereitstellen?

„Aus Methanol sind die Verkehrskraftstoffe Benzin, Kerosin und Butanol mit hoher Effizienz und geringen Umwandlungskosten aufgrund einer guten Kohlenstoffausbeute, geringen Betriebsmittelaufwänden und moderaten Investitionskosten synthetisierbar“

Die getroffenen Aussagen konnten mithilfe der in Kapitel 3 entwickelten Methodik formuliert werden. Dabei basiert das Vorgehen dieser Arbeit auf Simulationen mit einheitlichen Systemgrenzen und standardisiertem Vorgehen. Dies ermöglicht, sowohl die innovativen CO₂-Abscheidungsprozesse als auch die Prozesssimulationen untereinander mithilfe der definierten internen Leistungskennzahlen und mit Literaturangaben mithilfe der externen Leistungskennzahlen zu vergleichen.

Innerhalb der Analyse von Kohlendioxidquellen wurden zwei CO₂-Abtrennverfahren in Kapitel 4 entwickelt, welche jeweils mit einer Methanolsynthese gekoppelt wurden. Zum einen ergab eine Kombination einer Methanolsynthese mit einem Blockheizkraftwerk das neue „Biogas-Oxyfuel-Verfahren“. Hierbei wird der in der Elektrolyse produzierte Sauerstoff zur Verbrennung des Biogases genutzt, was die Abtrennung des CO₂ signifikant vereinfacht. Das abgetrennte CO₂ steht dann wiederum der Methanolsynthese zur Verfügung. Zum anderen wurde ein Modell zur Kopplung der Abtrennung von CO₂ aus der Luft (DAC) mit einer Methanolsynthese durch eine Wärmeintegration entwickelt. Dieses Modell berechnet in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen der untersuchten Standorte die jeweiligen CO₂-Abscheideaufwände.

In Kapitel 5 wurden die Prozesswege von Methanol zu Benzin, Kerosin und Butanol entwickelt und energetisch ausgewertet. Zusätzlich wurden die Produkte den aktuellen Normen gegenübergestellt. Für den **Methanol-zu-Benzin** Prozess wurden zwei Weiterentwicklungen des konventionellen Methanol-to-Gasoline Verfahrens modelliert, welche als Hauptunterschiede entweder ein neues Reaktorkonzept (MtG-TUF) oder einen

neuen Katalysator und Wasserstoffzugabe (MtG-NREL) vorweisen. Beide Prozesse wurden mit einer optionalen Reformier-Einheit zur Verbesserung der Kohlenstoffausbeute kombiniert. Die entwickelte **Methanol-zu-Kerosin** Synthese stellt ein Alleinstellungsmerkmal dieser Arbeit dar, da vergleichbare Prozessanalysen in der frei verfügbaren Literatur nicht vorhanden sind. Der Syntheseweg verfügt über eine parallele Oligomerisierung der in der Methanol-zu-Alkenen Synthese produzierten C₃ und C₄₊ Fraktionen um sowohl lineare, als auch verzweigte Kohlenwasserstoffe bereit zu stellen. Zusammen mit einer anschließenden Hydrierung und einer separaten Methanol-zu-Aromaten Synthese zeigt das Verfahren die Möglichkeit auf, einen mit der Norm kompatiblen Kerosinkraftstoff auf Basis von Methanol herzustellen. Dabei sind alle Einzelschritte industriell erprobt. Abschließend konnte, ebenfalls über die Methanol-zu-Alkenen Synthese als Startpunkt, eine neue Route von **Methanol-zu-Butanol** durch die anschließende Oxo-Synthese von Propen und Hydratisierung von Buten aufgezeigt und analysiert werden. Durch die Kopplung der Ergebnisse der CO₂-Abtrennung mit der Analyse der Synthesen der Methanol-Folgeprodukte konnte der Power-to-Fuel Wirkungsgrad berechnet werden. Dies ermöglicht eine Einordnung der Ergebnisse in Kapitel 7 in den Gesamtkontext sowie de Vergleich mit Literaturwerten.

Die Investitionskosten aller Syntheseroute wurde in Kapitel 6 bauteilspezifisch bestimmt, sodass die Umwandlungskosten in Abhängigkeit der Methanolgestehungskosten berechnet werden konnten. Eine Analyse der Methanolgestehungskosten zeigte dabei deren prognostizierte Entwicklung in Abhängigkeit der Wasserstoff- und Kohlendioxidkosten auf, sodass Produktgestehungskosten je Kraftstoffroute für drei entwickelte Szenarien für das Betrachtungsjahr 2030 angegeben werden konnten. Dieses Vorgehen erlaubt ebenfalls einen Vergleich mit Literaturwerten in Kapitel 7.

Die in dieser Dissertation erzielten Erkenntnisse tragen zum systematischen techno-ökonomischen Vergleich von Erzeugungsrouten hinzu treibhausgasneutralen Kraftstoffen bei. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sind dabei:

CO₂-Quellen

- Der Wirkungsgrad der Methanolsynthese ist stark abhängig von den CO₂-Abscheidungsverfahren. Er variiert für die in dieser Arbeit untersuchten Quellen zwischen 41 bis 60 %.
- Der entwickelte Biogas-Oxyfuel-Prozess kann CO₂ mit einem geringen Abtrennungsaufwand von $\Delta e_{CO_2} = 0,016$ MJ/kgCO₂ zu Kosten von 33-88 €/t zur Verfügung stellen und ermöglicht somit eine dezentrale Methanolproduktion.
- Der energetische Aufwand zur Abtrennung von CO₂ aus der Luft ist stark abhängig von lokalen klimatischen Bedingungen. Der Abtrennungswand ist bei kühlen Umgebungstemperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit (Patagonien) mit 11,2 MJ/kgCO₂ um den Faktor 2,3 höher, als bei warmen und trockenen Umgebungsbedingungen (Westsahara). Als Haupteinfluss für diesen Unterschied wurde die um den Faktor 4,3

steigende Menge an mitadsorbiertem Wasser festgestellt, welches zusätzlich erwärmt und desorbiert werden muss.

Energetische Auswertung der Kraftstoffrouten

- Ein hoher Anteil von 71-88 % der in Methanol gespeicherten, chemischen Energie kann mit Kohlenstoffausbeuten von bis zu 98 % in die drei Zielprodukte umgewandelt werden. Je nach CO₂-Quelle können somit in der Gesamtbilanz 24-55 % der erneuerbaren Energie über Methanol in die Methanol-Folgeprodukte überführt werden.
- Falls ein langfristiger Bedarf an Benzin besteht, zeigt das vom National Renewable Energy Laboratory entwickelte Verfahren aufgrund der besseren Emissions- und Verbrennungseigenschaften des Produktes Vorteile.
- Für das insbesondere in der Zukunft sicher weiterhin benötigte Kerosin zeigt die Methanol-zu-Kerosin Route mit einer Kohlenstoffausbeute von 82 % eine Selektivität auf, welche über alternative Synthesewege nicht erreichbar ist. Die zusätzliche Eigenschaft der Route, einen vollständig mit der Norm kompatiblen Kerosintreibstoff herstellen zu können, macht sie besonders attraktiv.

Ökonomische Auswertung Kraftstoffrouten

- Die Umwandlungskosten von Methanol zu den Zielprodukten liegen zwischen 0,14-0,23 € pro Liter Dieseläquivalent (l_{DE}). Somit sind für die finalen Produktgestehungskosten insbesondere die Rohstoffkosten für Methanol entscheidend.
- Innerhalb der Arbeit zeigte sich, dass die Effizienz des Kraftstoffpfades der maßgebliche Einflussfaktor auf die Kraftstoffgestehungskosten ist und nicht die Investitionskosten. So konnten beispielsweise die zusätzlichen Investitionskosten der Reformier-Einheiten innerhalb der MtG-Synthese durch den Wirkungsgradgewinn mehr als ausgeglichen werden.
- Mithilfe bestehender techno-ökonomischer Analysen der Methanolsynthese und einer Literaturstudie der zukünftigen Wasserstoffkosten konnten Szenarien für zukünftige Methanolgestehungskosten zwischen 400-800 €/t aufgestellt werden. Im optimistischen Szenario von 400 €/t sind somit im Jahr 2030 Kosten in Höhe des aktuellen fossilen Methanol-Preisniveaus erreichbar.
- Durch die Kombination der Umwandlungskosten zu den Zielprodukten mit den Methanolgestehungskosten, werden im optimistischen Szenario Produktgestehungskosten von etwa 1 €/l_{DE} erreicht. Über die Szenarien ergibt sich insgesamt eine Spannweite von 0,95-2,65 €/l_{DE}. Somit ist der Einsatz synthetischer Kraftstoffe im Verkehrssektor mindestens mittelfristig mit einem Anstieg der Mobilitätskosten verbunden.

Literaturverzeichnis

- [1] *Emissions Gap Report 2020*. United Nations Environment Programme; Nairobi, 2020
- [2] Rogelj, J., D. Shindell, K. Jiang, S. Fifita, P. Forster, V. Ginzburg, C. Handa, H. Kheshgi, S. Kobayashi, E. Kriegler, L. Mundaca, R. Séférian und M.V. Vilariño, *Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development*. in Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty: Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2018
- [3] Carmo, M., D.L. Fritz, J. Mergel und D. Stolten, *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(12): p. 4901-4934
- [4] Buttler, A. und 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 and Sustainable Energy Reviews, 2018. **82**: p. 2440-2454
- [5] Ju, H., S. Badwal und S. Giddey, *A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production*. Applied Energy, 2018. **231**: p. 502-533
- [6] *SILYZER 300 The next paradigm of PEM electrolysis*. Siemens AG Erlangen, 2018
- [7] IRENA, *Hydrogen: A renewable energy perspective*. International Renewable Energy Agency; Abu Dhabi, 2019
- [8] Cerniauskas, S., A. Jose Chavez Junco, T. Grube, M. Robinius und D. Stolten, *Options of natural gas pipeline reassignment for hydrogen: Cost assessment for a Germany case study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(21): p. 12095-12107
- [9] Schorn, F., J.L. Breuer, R.C. Samsun, T. Schnorbus, B. Heuser, R. Peters und 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**
- [10] Eurostat, *Energy statistics - an overview*. [Zugriff am 06.05.2023; Verfügbar über: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_production_and_imports#Production_of_primary_energy_decreased_between_2010_and_2020]
- [11] Marlin, D.S., E. Sarron und O. Sigurbjornsson, *Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol Synthesis*. Front Chem, 2018. **6**: p. 446
- [12] Olah, G.A., *Beyond oil and gas: the methanol economy*. Angew Chem Int Ed Engl, 2005. **44**(18): p. 2636-2639
- [13] Hank, C., A. Sternberg, N. Köppel, M. Holst, T. Smolinka, A. Schaadt, C. Hebling und 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
- [14] Bertau, M., H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt und H.-J. Wernicke, *Methanol: the basic chemical and energy feedstock of the future*. Springer: Berlin, Heidelberg, 2014
- [15] Hepburn, C., E. Adlen, J. Beddington, E.A. Carter, S. Fuss, N. Mac Dowell, J.C. Minx, P. Smith und C.K. Williams, *The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal*. Nature, 2019. **575**(7781): p. 87-97
- [16] Horst, J., U. Klann und J. Kochems, *Technologien für die Energiewende. Teilbericht 3 (Innovationslückenanalyse) an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)*. Wuppertal Institut, Fraunhofer ISI, IZES; Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken, 2018
- [17] *Methanol Institute - The Methanol Industry*. [Zugriff am 30.09.2020; Verfügbar über: <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>]
- [18] *CO₂ and Greenhouse Gas Emissions*. Our World in Data 2020 [Zugriff am 06.05.2023; Verfügbar über: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>]

-
- [19] Ueckerdt, F., C. Bauer, A. Dirnaichner, J. Everall, R. Sacchi und G. Luderer, *Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation*. Nature Climate Change, 2021. **11**(5): p. 384-393
- [20] Andersson, K., S. Brynolf, J. Hansson und M. Grahn, *Criteria and Decision Support for A Sustainable Choice of Alternative Marine Fuels*. Sustainability, 2020. **12**(9)
- [21] Priyanto, E.M., A.I. OİÇer, D. Dalaklis und F. Ballini, *The Potential of Methanol as an Alternative Marine Fuel for Indonesian Domestic Shipping*. International Journal of Maritime Engineering, 2020. **162**(A2): p. A115-A129
- [22] Ni, P., X. Wang und H. Li, *A review on regulations, current status, effects and reduction strategies of emissions for marine diesel engines*. Fuel, 2020. **279**: p. 118477
- [23] Lee, D.S., D.W. Fahey, A. Skowron, M.R. Allen, U. Burkhardt, Q. Chen, S.J. Doherty, S. Freeman, P.M. Forster, J. Fuglestedt, A. Gettelman, R.R. De Leon, L.L. Lim, M.T. Lund, R.J. Millar, B. Owen, J.E. Penner, G. Pitari, M.J. Prather, R. Sausen und L.J. Wilcox, *The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018*. Atmos Environ (1994), 2021. **244**: p. 117834
- [24] Schmidt, P., V. Batteiger, A. Roth, W. Weindorf und T. Raksha, *Power-to-Liquids as Renewable Fuel Option for Aviation: A Review*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. **90**(1-2): p. 127-140
- [25] Geleynse, S., K. Brandt, M. Garcia-Perez, M. Wolcott und X. Zhang, *The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation*. ChemSusChem, 2018. **11**(21): p. 3728-3741
- [26] Atsonios, K., M.-A. Kougioumtzis, K. D. Panopoulos und E. Kakaras, *Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohols synthesis: Process modeling, techno-economic assessment and comparison*. Applied Energy, 2015. **138**: p. 346-366
- [27] Bertau, M., K. Räuchle und H. Offermanns, *Methanol -dieBasischemikalie*. Chemie in unserer Zeit, 2015. **49**(5): p. 312-329
- [28] Ausfelder, F. und K. Wagemann, *Power-to-Fuels: E-Fuels as an Important Option for a Climate-Friendly Mobility of the Future*. Chemie Ingenieur Technik, 2020. **92**(1-2): p. 21-30
- [29] Ram, M., T. Galimova, D. Bogdanov, M. Fasihi, A. Gulagi , C. Breyer, M. Micheli und K. Crone, *Powerfuels in a Renewable Energy World - Global volumes, costs, and trading 2030 to 2050*. LUT University and Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena). Lappeenranta, Berlin., 2020
- [30] Siegemund, S., P. Schmidt, M. Trommler, W. Weindorf, O. Kolb, Dr. Werner Zittel, V. Zinnecker, T. Raksha und J. Zerhusen, *The potential of electricity-based fuels for low-emission transport in the EU*. Deutsche Energie-Agentur GmbH; Berlin, 2017
- [31] *The Future Cost of Electricity-Based Synthetic Fuels*. Agora Verkehrswende, Agora Energiewende und Frontier Economics; Berlin, 2018
- [32] Kramer, U., F. Ortloff, S. Stollenwerk und R. Thee, *Defossilisierung des Transportsektors - Optionen und Voraussetzungen in Deutschland*. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV) e. V.; Frankfurt, 2018
- [33] Rudolph, F., *Der Beitrag von synthetischen Kraftstoffen zur Verkehrswende: Optionen und Prioritäten*. Wuppertal Institut im Auftrag von Greenpeace Deutschland; Hamburg, 2019
- [34] Perner, J. und T. Steinfurt, *Der Effizienzbegriff in der klimapolitischen Debatte zum Strassenverkehr - Ein gesamtheitlicher Ansatz für die Effizienzbewertung von Technologien*. Frontier Economics im Auftrag von UNITI; Berlin, 2020
- [35] 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 und T. Tschaplinski, *The path forward for biofuels and biomaterials*. Science, 2006. **311**(5760): p. 484-9
- [36] Schaub, G. und A. Vetter, *Biokraftstoffe – Eine Übersicht*. Chemie Ingenieur Technik, 2007. **79**(5): p. 569-578
- [37] Peters, R., M. Baltruweit, T. Grube, R.C. Samsun und D. Stolten, *A techno economic analysis of the power to gas route*. Journal of CO2 Utilization, 2019. **34**: p. 616-634
- [38] *Sustainable synthetic carbon based fuels for transport: Policy briefing*. The Royal Society; London, 2017
-

-
- [39] Klerk, A.d., *Fischer-Tropsch fuels refinery design*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(4): p. 1177-1205
- [40] Dabelstein, W., A. Reglitzky, A. Schütze, K. Reders und A. Brunner, *Automotive Fuels*. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, 2016
- [41] Shell Global, *PEARL GTL - OVERVIEW*. [Zugriff am 06.05.2023; Verfügbar über: <https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>]
- [42] Schmidt, P., W. Weindorf, A. Roth, V. Batteiger und F. Riegel, *Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel*. German Environment Agency; Dessau-Roßlau, 2016
- [43] Isaacs, S.A., M.D. Staples, F. Allroggen, D.S. Mallapragada, C.P. Falter und 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
- [44] Hobohm, J., A.A.d. Maur, H. Dambeck, D.A. Kemmler, S. Koziel, S. Kreidelmeyer, D.A. Piégsa und P. Wendring, *Status und perspektiven flüssiger energieträger in der Energiewende*. Prognos AG, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Deutsches Biomasseforschungszentrum DBFZ, 2018
- [45] Ausfelder, F. und H. Ewa Dura, *Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X Technologien*. in 1. Roadmap des Kopernikus-Projektes „Power-to-X“: Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen (P2X), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.: Frankfurt am Main, 2019
- [46] Decker, M., *Strategieentwicklung zur Umsetzung der Klimaschutzziele im Verkehrssektor mit dem Fokus Kraftstoffe*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2022
- [47] Stöcker, M., *Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**: p. 3-48
- [48] Chang, C.D., *Hydrocarbons from Methanol*. Catalysis Reviews, 2007. **25**(1): p. 1-118
- [49] Burger, J., *A novel process for the production of diesel fuel additives by hierarchical design*. Dissertation, University of Kaiserslautern, 2012
- [50] Schemme, S., *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2020
- [51] Held, M., Y. Tönges, D. Pélerin, M. Härtl, G. Wachtmeister und 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
- [52] Deutz, S., D. Bongartz, B. Heuser, A. Kätelhön, L. Schulze Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos, S. Pischinger und 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
- [53] Liu, H., Z. Wang, J. Zhang, J. Wang und S. 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
- [54] Omari, A., B. Heuser und S. Pischinger, *Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines*. Fuel, 2017. **209**: p. 232-237
- [55] Huang, H., R.C. Samsun, R. Peters und D. Stolten, *Greener production of dimethyl carbonate by the Power-to-Fuel concept: a comparative techno-economic analysis*. Green Chemistry, 2021. **23**(4): p. 1734-1747
- [56] Abdalla, A. und D. Liu, *Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review*. Energies, 2018. **11**(6)
- [57] Durbin, D.T., G. Karavalakis, C.K. Johnson, R.D. Cocker, J. Yang, Y. Jiang und S. Kumar, *Evaluating the Viability of Dimethyl Carbonate as an Alternative Fuel for the Transportation Sector*. UC Davis Research Reports; University of California, 2017
-

- [58] Yang, J., Y. Jiang, G. Karavalakis, K.C. Johnson, S. Kumar, D.R. Cocker und T.D. Durbin, *Impacts of dimethyl carbonate blends on gaseous and particulate emissions from a heavy-duty diesel engine*. Fuel, 2016. **184**: p. 681-688
- [59] Schemme, S., J.L. Breuer, R.C. Samsun, R. Peters und 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
- [60] Trindade, W.R.d.S. und R.G.d. Santos, *Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **69**: p. 642-651
- [61] Nair, P. und H.N. Meenakshi, *Review on the synthesis, performance and trends of butanol: a cleaner fuel additive for gasoline*. International Journal of Ambient Energy, 2021. **43**(1): p. 4207-4223
- [62] Kerschgens, B., L. Cai, H. Pitsch, B. Heuser und 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
- [63] Hoppe, F., B. Heuser, M. Thewes, F. Kremer, S. Pischinger, M. Dahmen, M. Hechinger und W. Marquardt, *Tailor-made fuels for future engine concepts*. International Journal of Engine Research, 2015. **17**(1): p. 16-27
- [64] De Rose, A., M. Buna, C. Strazza, N. Olivieri, T. Stevens und L. Peeters, *Technology Readiness Level: Guidance Principles for Renewable Energy technologies*. European Commission; Brussels, 2017
- [65] Soler, A., *Role of e-fuels in the European transport system - Literature review*. Concawe; Brussels, 2020
- [66] Terwel, R. und J. Kerkhoven, *Carbon neutral aviation with current engine technology: the take-off of synthetic kerosene production in the netherlands*. Quintel Intelligence B.V., 2018
- [67] Universität Bremen, *KEROSyn100 - Projekt*. [Zugriff am 22.04.2023; Verfügbar über: <https://www.kerosyn100.de>]
- [68] Mission Green Fuels, *Methanol-to-jet fuel process development*. [Zugriff am 22.04.2023; Verfügbar über: <https://missiongreenfuels.dk/methanol-to-jet/>]
- [69] de Klerk, A., *Jet Fuel*. in Fischer-Tropsch Refining, Wiley-VCH: Weinheim, 2011
- [70] Battaglia, P., G. Buffo, D. Ferrero, M. Santarelli und A. Lanzini, *Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment*. Journal of CO₂ Utilization, 2021. **44**
- [71] Lee, B., H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H.-S. Cho, C.-H. Kim und H. Lim, *Renewable methanol synthesis from renewable H₂ and captured CO₂: How can power-to-liquid technology be economically feasible?* Applied Energy, 2020. **279**
- [72] Kourkoupas, D.S., E. Papadimou, K. Atsonios, S. Karellas, P. Grammelis und 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
- [73] Adnan, M.A. und M.G. Kibria, *Comparative techno-economic and life-cycle assessment of power-to-methanol synthesis pathways*. Applied Energy, 2020. **278**
- [74] Detz, R.J., J.N.H. Reek und 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
- [75] Otto, A., *Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2015
- [76] Roode-Gutzmer, Q.I., D. Kaiser und M. Bertau, *Renewable Methanol Synthesis*. ChemBioEng Reviews, 2019. **6**(6): p. 209-236
- [77] Goepfert, A., M. Czaun, J.P. Jones, G.K. Surya Prakash und G.A. Olah, *Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop*. Chem Soc Rev, 2014. **43**(23): p. 7995-8048
- [78] Wernicke, H.-J., L. Plass und F. Schmidt, *Methanol Generation*. in Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2014

- [79] Ott, J., V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss und C. Witte, *Methanol*. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, 2012
- [80] Zhen, X. und Y. Wang, *An overview of methanol as an internal combustion engine fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **52**: p. 477-493
- [81] Mignard, D. und C. Pritchard, *On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels*. Chemical Engineering Research and Design, 2008. **86**(5): p. 473-487
- [82] Meunier, N., R. Chauvy, S. Mouhoubi, D. Thomas und G. De Weireld, *Alternative production of methanol from industrial CO₂*. Renewable Energy, 2020. **146**: p. 1192-1203
- [83] Bos, M.J., S.R.A. Kersten und D.W.F. Brilman, *Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity, electrolysis of water and CO₂ air capture*. Applied Energy, 2020. **264**
- [84] Sun, Y., Z. Lin, S.H. Peng, V. Sage und Z. Sun, *A Critical Perspective on CO(2) Conversions into Chemicals and Fuels*. J Nanosci Nanotechnol, 2019. **19**(6): p. 3097-3109
- [85] Nestler, F., A.R. Schütze, M. Ouda, M.J. Hadrich, A. Schaadt, S. Bajohr und T. Kolb, *Kinetic modelling of methanol synthesis over commercial catalysts: A critical assessment*. Chemical Engineering Journal, 2020. **394**
- [86] Graaf, G.H. und 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
- [87] Zhong, J., X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang und T. Zhang, *State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO(2) hydrogenation to methanol*. Chem Soc Rev, 2020. **49**(5): p. 1385-1413
- [88] Saeidi, S., S. Najari, V. Hessel, K. Wilson, F.J. Keil, P. Concepción, S.L. Suib und 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
- [89] Schemme, S., J.L. Breuer, M. Köller, S. Meschede, F. Walman, R.C. Samsun, R. Peters und 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
- [90] Carbon Recycling International *Commercial Scale Plants*. [Zugriff am 23.04.2019; Verfügbar über: <https://www.carbonrecycling.is/projects#project-goplant>]
- [91] Liquid Wind, *e-Fuel Facilities*. [Zugriff am 15.07.2021; Verfügbar über: <https://www.liquidwind.se/flagships>]
- [92] Slotboom, Y., M.J. Bos, J. Pieper, V. Vrieswijk, B. Likozar, S.R.A. Kersten und D.W.F. Brilman, *Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2020. **389**
- [93] Dieterich, V., A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff und S. Fendt, *Power-to-liquid synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review*. Energy & Environmental Science, 2020. **13**(10): p. 3207-3252
- [94] Sehested, J., *Industrial and scientific directions of methanol catalyst development*. Journal of Catalysis, 2019. **371**: p. 368-375
- [95] Zurbel, A., M. Kraft, S. Kavurucu-Schubert und M. Bertau, *Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts under Fluctuating Conditions*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. **90**(5): p. 721-724
- [96] Hank, C., S. Gelpke, A. Schnabl, R.J. White, J. Full, N. Wiebe, T. Smolinka, A. Schaadt, H.-M. Henning und 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
- [97] Schemme, S., J.L. Breuer, M. Köller, S. Meschede, F. Walman, R.C. Samsun, R. Peters und 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

-
- [98] Bellotti, D., M. Rivarolo und L. Magistri, *Economic feasibility of methanol synthesis as a method for CO₂ reduction and energy storage*. Energy Procedia, 2019. **158**: p. 4721-4728
- [99] Brynolf, S., M. Taljegard, M. Grahn und J. Hansson, *Electrofuels for the transport sector: A review of production costs*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**(2): p. 1887-1905
- [100] Nyári, J., M. Magdeldin, M. Larmi, M. Järvinen und A. Santasalo-Aarnio, *Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol CCU-plant*. Journal of CO₂ Utilization, 2020. **39**
- [101] Tremel, A., P. Wasserscheid, M. Baldauf und 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
- [102] Atsonios, K., K.D. Panopoulos und 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
- [103] Asif, M., X. Gao, H. Lv, X. Xi und P. 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
- [104] Schmidt, P., W. Zittel, W. Weindorf, T. Rakasha und D. Goericke, *Renewables in transport 2050 – Empowering a sustainable mobility future with zero emission fuels*. LBST, Ludwig Bölkow Systemtechnik - Forschungsvereinigung Verbrennungsmaschinen e.V.; Frankfurt am Main, 2016
- [105] Chen, C., Y. Lu und L. Xing, *Levelling renewable power output using hydrogen-based storage systems: A techno-economic analysis*. Journal of Energy Storage, 2021. **37**
- [106] Heuser, P.-M., D.S. Ryberg, T. Grube, M. Robinius und 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
- [107] Fasihi, M. und C. Breyer, *Baseload electricity and hydrogen supply based on hybrid PV-wind power plants*. Journal of Cleaner Production, 2020. **243**
- [108] *Path to Hydrogen Competitiveness: A Cost Perspective*. Hydrogen Council; Brussels, 2020
- [109] Gallardo, F.I., A. Monforti Ferrario, M. Lamagna, E. Bocci, D. Astiaso Garcia und 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
- [110] Verhelst, S., J.W.G. Turner, L. Sileghem und J. Vancoillie, *Methanol as a fuel for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science, 2019. **70**: p. 43-88
- [111] Zhao, K., *A Brief Review of China's Methanol Vehicle Pilot and Policy*. Methanol Institute; Peking, 2019
- [112] methanex, *Methanol-fueled vessels mark one year of safe, reliable, and efficient operations*. [Zugriff am 06.05.2023; Verfügbar über: <https://www.methanex.com/news/release/methanol-fueled-vessels-mark-one-year-of-safe-reliable-and-efficient-operations/>]
- [113] Schmidt, F., L. Reichelt und C. Pätzold, *Catalysis of Methanol Conversion to hydrocarbons*. in Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014
- [114] Liang Zhang, Hai-Tao Zhang, Wei-Yong Ying und D.-Y. Fang, *Intrinsic Kinetics of Methanol Dehydration over Al₂O₃ Catalyst*. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2011. **59**
- [115] Keil, F.J., *Methanol-to-hydrocarbons: process technology*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**(1-2): p. 49-66
- [116] Yarulina, I., A.D. Chowdhury, F. Meirer, B.M. Weckhuysen und J. Gascon, *Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process*. Nature Catalysis, 2018. **1**(6): p. 398-411
- [117] Olsbye, U., S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga und K.P. Lillerud, *Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe: Wie Zeolith-Hohlräume und Porengröße die Produktselektivität bestimmen*. Angewandte Chemie, 2012. **124**(24): p. 5910-5933
- [118] Tian, P., Y. Wei, M. Ye und Z. Liu, *Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization*. ACS Catalysis, 2015. **5**(3): p. 1922-1938
-

- [119] Ilias, S. und A. Bhan, *Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons*. ACS Catalysis, 2012. **3**(1): p. 18-31
- [120] Moshoeshoe, M., M.S. Nadiye-Tabbiruka und V. Obuseng, *A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites*. American Journal of Materials Science, 2017. **7**(5): p. 196-221
- [121] Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC), *Database of Zeolite Structures*. [Zugriff am 02.06.2021; Verfügbar über: <http://www.iza-structure.org/databases/>]
- [122] Müller, S., Y. Liu, M. Vishnuvarthan, X. Sun, A.C. van Veen, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez und 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
- [123] Teketel, S., W. Skistad, S. Benard, U. Olsbye, K.P. Lillerud, P. Beato und 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
- [124] Jamil, A.K., O. Muraza, K. Miyake, M.H.M. Ahmed, Z.H. Yamani, Y. Hirota und 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
- [125] Svelle, S., U. Olsbye, F. Joensen und 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*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(49): p. 17981-17984
- [126] 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 und 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
- [127] Schaidle, J.A., D.A. Ruddy, S.E. Habas, M. Pan, G. Zhang, J.T. Miller und 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
- [128] Schiffer, L., J. Appelt, H. Gutte, B. Meyer, L.-E. Gärtner, M. Bertau, C. Pätzold, K. Räuchle, P. Seifert, R. Stahlschmidt, M. Kuschel und J. Engelmann, *Stoffgeführte Veredlungsketten*. in Stoffliche Nutzung von Braunkohle, Springer: Berlin, Heidelberg, 2018
- [129] Tan, E.C., M. Talmadge, A. Dutta, J. Hensley, J. Schaidle, M. Bidy, D. Humbird, L.J. Snowden-Swan, J. Ross und 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*. National Renewable Energy Lab. (NREL); Golden, CO, 2015
- [130] Pérez-Uriarte, P., A. Ateka, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo und 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
- [131] Xu, X., Y. Liu, F. Zhang, W. Di und Y. Zhang, *Clean coal technologies in China based on methanol platform*. Catalysis Today, 2017. **298**: p. 61-68
- [132] Edwards, M. und A. Avidan, *Conversion model aids scale-up of mobil's fluid-bed MTG process*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(4): p. 829-835
- [133] Grimmer, H.R., N. Thiagarajan und 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, Elsevier: Amsterdam, 1988
- [134] 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, Elsevier: Amsterdam, 1988
- [135] 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, Elsevier: Amsterdam, 1988
- [136] Siemens Energy AG and Porsche AG, *Siemens Energy and Porsche, with partners, advance climate-neutral e-fuel development*. [Zugriff am 30.04.2021; Verfügbar über: <https://press.siemens->

- [energy.com/global/en/pressrelease/siemens-energy-and-porsche-partners-advance-climate-neutral-e-fuel-development](https://www.energy.com/global/en/pressrelease/siemens-energy-and-porsche-partners-advance-climate-neutral-e-fuel-development)
- [137] Jung, C., P. Seifert, F. Mehlhose, C. Hahn, D. Schröder, C. Wolfersdorf, S. Kureti und B. Meyer, *Ottokraftstoffe aus erneuerbarem Methanol*. Chemie Ingenieur Technik, 2020. **92**(1-2): p. 100-115
- [138] Baitalow, F., R. Stahlschmidt, P. Seifert, R. Pardemann, B. Meyer und J. Engelmann, *Production of gasoline from coal based on the STF process*. Konferenz: *XVIII International Coal Preparation Congress*, Springer International Publishing: Cham, 2016
- [139] Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH, *CAC-Synfuel - Synthetischer Kraftstoff aus Strom, Wasser und CO₂*. 2021 [Zugriff am 23.04.2021; Verfügbar über: <https://www.cac-synfuel.com/de/>]
- [140] Seifert, P., B. Meyer, M. Kuschel und J. Engelmann, *Entwicklung einer neuen Technologie zur Herstellung von hochoktanigem Benzin aus Synthesegas*. ACAMONTA – Zeitschrift für Freunde und Förderer der TU Bergakademie Freiberg, 2013
- [141] Stahlschmidt, R., *Technisch-wirtschaftliche Bewertung von Prozessketten zur Synthese von Otto-Kraftstoff*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2017
- [142] Tan, E.C.D., M. Talmadge, A. Dutta, J. Hensley, L.J. Snowden-Swan, D. Humbird, J. Schaidle und M. Bidy, *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 and Biorefining, 2015. **10**(1): p. 17-35
- [143] Tan, E.C.D., D. Ruddy, C.P. Nash, D.P. Dupuis, K. Harris, A. Dutta, D. Hartley und H. Cai, *High-Octane Gasoline from Lignocellulosic Biomass via Syngas and Methanol/Dimethyl Ether Intermediates: 2019 State of Technology*. National Renewable Energy Lab. (NREL); Golden, CO, 2020
- [144] Tan, E.C.D., D. Ruddy, C.P. Nash, D.P. Dupuis, A. Dutta, D. Hartley und H. Cai, *High-Octane Gasoline from Lignocellulosic Biomass via Syngas and Methanol/Dimethyl Ether Intermediates: 2018 State of Technology and Future Research*. National Renewable Energy Lab. (NREL); Golden, CO, 2018
- [145] Hennig, M. und M. Haase, *Techno-economic analysis of hydrogen enhanced methanol to gasoline process from biomass-derived synthesis gas*. Fuel Processing Technology, 2021. **216**
- [146] Chang, C., *The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts*. Journal of Catalysis, 1977. **47**(2): p. 249-259
- [147] Hindman, M., *ExxonMobil methanol to gasoline (MTG)*. Konferenz: *Syngas Technology Conference*, Colorado Springs, CO, 10.2017
- [148] Phillips, S.D., J.K. Tarud, M.J. Bidy und A. Dutta, *Gasoline from wood via integrated gasification, synthesis, and methanol-to-gasoline technologies*. National Renewable Energy Lab.(NREL); Golden, CO, 2011
- [149] Liederman, D., S.M. Jacob, S.E. Voltz und J.J. Wise, *Process Variable Effects in the Conversion of Methanol to Gasoline in a Fluid Bed Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 2002. **17**(3): p. 340-346
- [150] O'Connor, C.T., *Oligomerization*. in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH: Weinheim, 2008
- [151] Wang, Y. und F. Wei, *Methanol to lower Olefins and Methanol to Propylene*. in Multiphase Reactor Engineering for Clean and Low-Carbon Energy Applications, WILEY: Hoboken, New Jersey, 2017
- [152] Bach, H., L. Brehm, J. Bohle, G. Quass, G. Heinz, K. Bartels, H. Dörr und H. Kömpel, *Reactor for Producing C₂ to C₈ Olefins from a Material Flow Containing Oxygenate, Water Vapor and One or More Hydrocarbons*. Patent Nr. US 8.444,940 B2, Lurgi GmbH, Frankfurt am Main (DE)
- [153] Birke, G. und H. Bach, *Verfahren und Anlage zur Herstellung von niedermolekularen Olefinen*. Patent Nr. DE102011014892A1, Lurgi GmbH, Frankfurt am Main (DE)
- [154] Avidan, A.A., *Gasoline and Distillate Fuels From Methanol*. in Methane Conversion, Proceedings of a Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas, Elsevier: Amsterdam, 1988
- [155] PetroSA, *COD Technology*. [Zugriff am 11.06.2021; Verfügbar über: https://www.petrosa.co.za/innovation_in_action/Pages/COD-Technology.aspx]

- [156] Knottenbelt, C., *Mossgas "gas-to-liquid" diesel fuels—an environmentally friendly option*. *Catalysis Today*, 2002. **71**(3-4): p. 437-445
- [157] Liebner, W., H. Koempel und M. Wagner, *Lurgi's Gas to Chemicals (GTC): Advanced technologies for natural gas monetization*. Gas-to-Liquids, Methanol, DME, CNG and Alternatives, Spain, 2005. **10**
- [158] Terblanche, K., *Value added synthetic fluids key to Mossgas' success*. *Oil & Gas Journal*, 1999. **97**(49): p. 48-53
- [159] Rothämel, M., H. Kömpel, B. Ahlers, J. Hofmockel und M. Wagner, *Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen aus Oxigenaten*. Patent Nr. DE 10 2005 003 109 A1, LURGI AG, 60439 Frankfurt, DE
- [160] Nicholas, C.P., *Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals*. *Applied Catalysis A: General*, 2017. **543**: p. 82-97
- [161] Page, N.M., L.B. Young und D.A. Blain, *Olefin Oligomerization with Surface Modified Zeolite Catalyst*. Patent Nr. US 4870038, Mobil Oil Corporation, New York, N.Y.
- [162] Kuechler, K.H., S.H. Brown, A.A. Verberckmoes, M.P. Puttemans und S.E. Silverberg, *Olefin Oligomerization*. Patent Nr. US 7,678,953 B2, ExxonMobil Chemical Patents Inc., Houston, TX (US)
- [163] O'Neill, B.J. und S.J. McCarthy, *Combined Olefin and Oxygenate Conversion for Aromatics Production*. Patent Nr. US 20180155631, ExxonMobil Research and Engineering Company, Annandale, NJ (US)
- [164] Ou, J.D., M.M. Mertens, L.T. Jacob, S.J. McCarthy, R. Vijay und J.S. Abichandani, *Process for Converting Oxygenates to Aromatic Hydrocarbons*. Patent Nr. US 9783460, ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, TX (US)
- [165] Bi, Y., Y. Wang, X. Chen, Z. Yu und L. Xu, *Methanol aromatization over HZSM-5 catalysts modified with different zinc salts*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014. **35**(10): p. 1740-1751
- [166] Conte, M., J.A. Lopez-Sanchez, Q. He, D.J. Morgan, Y. Ryabenkova, J.K. Bartley, A.F. Carley, S.H. Taylor, C.J. Kiely, K. Khalid und G.J. Hutchings, *Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction*. *Catal. Sci. Technol.*, 2012. **2**(1): p. 105-112
- [167] Jia, Y., J. Wang, K. Zhang, S. Liu, G. Chen, Y. Yang, C. Ding und P. Liu, *Catalytic conversion of methanol to aromatics over nano-sized HZSM-5 zeolite modified by ZnSiF6·6H2O*. *Catalysis Science & Technology*, 2017. **7**(8): p. 1776-1791
- [168] Vivien, T., V. Coupard, F. Hugues und R. Huyghe, *Process for the production of kerosene from butanols*. Patent Nr. US 9,670,112 B2, IFP ENERGIES NOUVELLES, Ruel-Malmaison (FR)
- [169] Liebner, W. und H. Schlichting, *B, C, G, Xtl - what else? Lurgi's Routes to Transportation Fuels*. Konferenz: *International Conference on IGCC & Xtl*, Lurgi AG: Freiberg, 16.-18.06.2005
- [170] Dimian, A.C. und C.S. Bildea, *Energy efficient methanol-to-olefins process*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018. **131**: p. 41-54
- [171] Ndaba, B., I. Chiyanzu und S. Marx, *n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review*. *Biotechnol Rep (Amst)*, 2015. **8**: p. 1-9
- [172] Bahrmann, H. und H. Bach, *Oxo Synthesis*. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000
- [173] Johnson Matthey, *Oxo alcohols process*. [Zugriff am 19.04.2021; Verfügbar über: <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/licensed-processes/oxo-alcohols-process>]
- [174] Tuță, E.-F. und G. Bozga, *Kinetics of Propylene Hydroformylation in the Presence of Modified Rhodium Triphenylphosphine Catalyst* *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 2012. **74**(4): p. 77-86
- [175] Hahn, H.-D., G. Dämbkes, N. Rupprich, H. Bahl und G.D. Frey, *Butanols*. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2013
- [176] Falbe, J., H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer und Frey, *Alcohols, Aliphatic*. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2013

- [177] Beller, M., J. Seayad, A. Tillack und 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. 3368-98
- [178] Petre, D.-L., *Kinetic Investigation on Direct Hydration of n-Butene in a Multiphase Reactor* Dissertation, Technischen Universität Clausthal, 2006
- [179] Neier, W., W. Webers, R. Ruckhaber, G. Osterburg und W.J. Ostwald, *Process for the continuous production of secondary butyl alcohol*. Patent Nr. US 4476333, Deutsche Texaco Aktiengesellschaft, Hamburg, Fed. Rep. of Germany
- [180] Hsu, C.S. und P.R. Robinson, *Springer Handbook of Petroleum Technology*. Springer: Cham, 2017
- [181] de Klerk, A., *Motor-Gasoline*. in Fischer-Tropsch Refining, Wiley-VCH: Weinheim, 2011
- [182] *Toxicological Profile for Automotive Gasoline - Chemical and Physical Information*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Atlanta, GA: U.S., 1995
- [183] *DIN EN 228 - Kraftstoffe - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 228:2012+A1:2017*.
- [184] Ghosh, P., K.J. Hickey und S.B. Jaffe, *Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. **45**(1): p. 337-345
- [185] Baumgarten, H., M. Böhmer, M. Hinz, M. Nijs, S. Pischinger, M. Souren, M. Thewes, B. Lindemann, T. Flecke, A. König, J. Schaub, M. Schönen, D. Lückmann, D. Bönnen, E. Jean, M. Huber, K. Kunze, J. Andert, A. Krings, R. Scheer, K. Etzold, M. Klawitter, M. Stapelbroek, J. Kaiser, M. Hosseinasab, A. Sauer, R.W. De Doncker, J. Henn, P. Antony, C. Schildhauer, A. Haag, C.H. Mohrdieck, U. Sontheimer, G. Gumpoltsberger, J. Greiner, A. Bartha, P. Frey, R. Plank, B. Krautkrämer, R. Malik, P. Solfrank, H. Pecnik, H. Lanzer, G. Eichner, G. Kurz, B. Lehrheuer, B. Heuser und H. Eichlseder, *Antriebe*. in Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik, Springer Fachmedien: Wiesbaden, 2021
- [186] Dees, C., M. Askari und D. Henley, *Carcinogenic potential of benzene and toluene when evaluated using cyclin-dependent kinase activation and p53-DNA binding*. *Environ Health Perspect*, 1996. **104**(Suppl 6): p. 1289-92
- [187] Zardini, A.A., R. Suarez-Bertoa, F. Forni, F. Montigny, M. Otura-Garcia, M. Carriero und C. Astorga, *Reducing the exhaust emissions of unregulated pollutants from small gasoline engines with alkylate fuel and low-ash lube oil*. *Environ Res*, 2019. **170**: p. 203-214
- [188] de Klerk, A., *Motor-Gasoline Refining*. in Fischer-Tropsch Refining, Wiley-VCH: Weinheim, 2011
- [189] de Klerk, A., *Jet Fuel Refining*. in Fischer-Tropsch Refining, Wiley-VCH: Weinheim, 2011
- [190] Hemighaus, G., T. Boval, J. Bacha, F. Barnes, M. Franklin, L. Gibbs, N. Hogue, J. Jones, D. Lesnini, J. Lind und J. Morris, *Aviation Fuels - Technical Review*. Chevron Corporation; San Ramon, CA, 2007
- [191] Bishop, G.J. und B. Elvers, *Aviation Fuels*. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, 2019
- [192] *ASTM D7566 Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*.
- [193] Kurzawska, P. und R. Jasiński, *Overview of Sustainable Aviation Fuels with Emission Characteristic and Particles Emission of the Turbine Engine Fueled ATJ Blends with Different Percentages of ATJ Fuel*. *Energies*, 2021. **14**(7)
- [194] *PtL-Roadmap - Nachhaltige strombasierte Kraftstoffe für den Luftverkehr in Deutschland*. Die Bundesregierung; Berlin, 2021
- [195] DeWitt, M.J., E. Corporan, J. Graham und D. Minus, *Effects of Aromatic Type and Concentration in Fischer-Tropsch Fuel on Emissions Production and Material Compatibility*. *Energy & Fuels*, 2008. **22**(4): p. 2411-2418
- [196] Blakey, S., L. Rye und C.W. Wilson, *Aviation gas turbine alternative fuels: A review*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011. **33**(2): p. 2863-2885
- [197] Hui, X., K. Kumar, C.-J. Sung, T. Edwards und D. Gardner, *Experimental studies on the combustion characteristics of alternative jet fuels*. *Fuel*, 2012. **98**: p. 176-182

-
- [198] Murphy, M.J., J.D. Taylor und R.L. McCormick, *Compendium of Experimental Cetane Number Data*. National Renewable Energy Laboratory; Golden, CO, 2004
- [199] Edwards, J.T., *Reference Jet Fuels for Combustion Testing*. Konferenz: *55th AIAA Aerospace Sciences Meeting*, American Institute of Aeronautics and Astronautics: Dayton, OH, 09.-13.01.2017
- [200] Corporan, E., T. Edwards, L. Shafer, M.J. DeWitt, C. Klingshirn, S. Zabarnick, Z. West, R. Striebich, J. Graham und J. Klein, *Chemical, Thermal Stability, Seal Swell, and Emissions Studies of Alternative Jet Fuels*. *Energy & Fuels*, 2011. **25**(3): p. 955-966
- [201] Edwards, T., *"Kerosene" Fuels for Aerospace Propulsion - Composition and Properties*. Konferenz: *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics: Indianapolis, Indiana, 07.-10.07.2002
- [202] Hadaller, O.J. und J.M. Johnson, *World fuel sampling program*. CRC Report No. 647, 2006
- [203] Rauch, B., *Systematic accuracy assessment for alternative aviation fuel evaporation models*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2018
- [204] Cookson, D.J., P. Iliopoulos und B.E. Smith, *Composition-property relations for jet and diesel fuels of variable boiling range*. *Fuel*, 1995. **74**(1): p. 70-78
- [205] Cookson, D.J., C.P. Lloyd und B.E. Smith, *Investigation of the chemical basis of kerosene (jet fuel) specification properties*. *Energy & Fuels*, 2002. **1**(5): p. 438-447
- [206] Al-Nuaimi, I.A., M. Bohra, M. Selam, H.A. Choudhury, M.M. El-Halwagi und N.O. Elbashir, *Optimization of the Aromatic/Paraffinic Composition of Synthetic Jet Fuels*. *Chemical Engineering & Technology*, 2016. **39**(12): p. 2217-2228
- [207] Vozka, P., P. Šimáček und G. Kilaz, *Impact of HEFA Feedstocks on Fuel Composition and Properties in Blends with Jet A*. *Energy & Fuels*, 2018. **32**(11): p. 11595-11606
- [208] *ASTM D976 - 06 - Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels*.
- [209] Liu, G., L. Wang, H. Qu, H. Shen, X. Zhang, S. Zhang und Z. Mi, *Artificial neural network approaches on composition-property relationships of jet fuels based on GC-MS*. *Fuel*, 2007. **86**(16): p. 2551-2559
- [210] Hänggi, S., P. Elbert, T. Büttler, U. Cabalzar, S. Teske, C. Bach und C. Onder, *A review of synthetic fuels for passenger vehicles*. *Energy Reports*, 2019. **5**: p. 555-569
- [211] Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK) Systemforschung und Technologische Entwicklung (IEK-STE), *Accelerating Low- carbon Industrial Growth through CCUS (ALIGN-CCUS)*. [Zugriff am 06.05.2023; Verfügbar über: <https://www.fz-juelich.de/de/iek/iek-ste/forschung/projekte/abgeschlossene-projekte/align-ccus>]
- [212] Europäische Kommission, *Synthesis of methanol from captured carbon dioxide using surplus electricity*. 2020 [Zugriff am 06.05.2023; Verfügbar über: <https://cordis.europa.eu/project/id/637016/de>]
- [213] Fishedick, M., *CO₂ : Abtrennung, Speicherung, Nutzung : ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. Springer Vieweg: Berlin, 2015
- [214] *Anthropogene Luftemissionen - 2000 bis 2018*. Statistisches Bundesamt (Destatis); Wiesbaden, 2020
- [215] Muntean, M., D. Guizzardi, E. Schaaf, M. Crippa, E. Solazzo, J. Olivier und E. Vignati, *Fossil CO₂ Emissions of All World Countries-2018 Report*. Publications Office of the European Union; Luxembourg, 2018
- [216] Crippa, M., D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, E. Solazzo, F. Monforti-Ferrario, J.G.J. Olivier und E. Vignati, *Fossil CO₂ emissions of all world countries - 2020 Report*. Publications Office of the European Union; Luxembourg, 2020
- [217] *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2018*. Umweltbundesamt; Dessau-Roßlau, 2018
- [218] United States Geological Survey, *National Minerals Information Center - Commodity Statistics and Information*. [Zugriff am 18.05.2020; Verfügbar über: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/commodity-statistics-and-information>]
- [219] *Steel statistical yearbook*. World Steel Association; Brussels, 2018
-

- [220] Pattabathula, V. und J. Richardson, *Introduction to Ammonia Production*. Chemical Engineering Progress, 2016. **112**(9): p. 69-75
- [221] Wilms, S., V. Lerm, S. Schäffer-Stradowsky, J. Seandén, P. Jahnke und G. Taubert, *Heutige Einsatzgebiete für Power Fuels*. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena); Berlin, 2018
- [222] Otto, A., M. Robinius, T. Grube, S. Schiebahn, A. Praktiknjo und D. Stolten, *Power-to-Steel: Reducing CO₂ through the Integration of Renewable Energy and Hydrogen into the German Steel Industry*. Energies, 2017. **10**(4)
- [223] Vogl, V., M. Åhman und L.J. Nilsson, *Assessment of hydrogen direct reduction for fossil-free steelmaking*. Journal of Cleaner Production, 2018. **203**: p. 736-745
- [224] Kuramochi, T., A. Ramirez, W. Turkenburg und 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
- [225] Koytsoumpa, E.I., C. Bergins und E. Kakaras, *The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies*. The Journal of Supercritical Fluids, 2018. **132**: p. 3-16
- [226] Osman, A.I., M. Hefny, M.I.A. Abdel Maksoud, A.M. Elgarahy und D.W. Rooney, *Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2020. **19**(2): p. 797-849
- [227] Bui, M., C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox und N. Mac Dowell, *Carbon capture and storage (CCS): the way forward*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(5): p. 1062-1176
- [228] Stanger, R., T. Wall, R. Spörl, M. Paneru, S. Grathwohl, M. Weidmann, G. Scheffknecht, D. McDonald, K. Myöhänen, J. Ritvanen, S. Rahiala, T. Hyppänen, J. Mletzko, A. Kather und S. Santos, *Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **40**: p. 55-125
- [229] Keith, D.W., G. Holmes, D. St. Angelo und K. Heidel, *A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere*. Joule, 2018. **2**(8): p. 1573-1594
- [230] Bailera, M., D.P. Hanak, P. Lisbona und L.M. Romeo, *Techno-economic feasibility of power to gas–oxy-fuel boiler hybrid system under uncertainty*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(19): p. 9505-9516
- [231] Ruppert, J., *CO₂-Abscheidung bei der Zementherstellung*. Konferenz: *Workshop CO₂-Infrastruktur in NRW*, Verein Deutscher Zementwerke: Düsseldorf, 22.08.2019
- [232] Ho, M. und D. Wiley, *Liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture in industrial processes*. in *Absorption-based post-combustion capture of carbon dioxide*, Elsevier: Amsterdam, 2016
- [233] CEMCAP *This is CEMCAP*. [Zugriff am 20.09.2019; Verfügbar über: <https://www.sintef.no/cemcap>]
- [234] Carrasco, F., S. Grathwohl, J. Maier, J. Ruppert und G. Scheffknecht, *Experimental investigations of oxyfuel burner for cement production application*. Fuel, 2019. **236**: p. 608-614
- [235] Ochedi, F.O., J. Yu, H. Yu, Y. Liu und A. Hussain, *Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2020. **19**(1): p. 77-109
- [236] Chao, C., Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens und X. Fan, *Post-combustion carbon capture*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. **138**
- [237] Moser, P., S. Schmidt, S. Wallus, T. Ginsberg, G. Sieder, I. Clausen, J.G. Palacios, T. Stoffregen und 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*. Energy Procedia, 2013. **37**: p. 2377-2388
- [238] Brigman, N., M.I. Shah, O. Falk-Pedersen, T. Cents, V. Smith, T. De Cazenove, A.K. Morken, O.A. Hvidsten, M. Chhaganlal und 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

-
- [239] Luhr, S., *Konzeption von Membranmodulen zur effizienten Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasmischen*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2016
- [240] Wu, H., Q. Li, M. Sheng, Z. Wang, S. Zhao, J. Wang, S. Mao, D. Wang, B. Guo, N. Ye, G. Kang, M. Li und Y. Cao, *Membrane technology for CO₂ capture: From pilot-scale investigation of two-stage plant to actual system design*. Journal of Membrane Science, 2021. **624**
- [241] Siagian, U.W.R., A. Raksajati, N.F. Himma, K. Khoiruddin und I.G. Wenten, *Membrane-based carbon capture technologies: Membrane gas separation vs. membrane contactor*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019. **67**: p. 172-195
- [242] Al-Hamed, K.H.M. und I. Dincer, *A comparative review of potential ammonia-based carbon capture systems*. J Environ Manage, 2021. **287**: p. 112357
- [243] Pérez-Calvo, J.-F., D. Sutter, M. Gazzani und M. Mazzotti, *Application of a chilled ammonia-based process for CO₂ capture to cement plants*. Energy Procedia, 2017. **114**: p. 6197-6205
- [244] Adu, E., Y.D. Zhang, D. Liu und P. Tontiwachwuthikul, *Parametric Process Design and Economic Analysis of Post-Combustion CO₂ Capture and Compression for Coal- and Natural Gas-Fired Power Plants*. Energies, 2020. **13**(10)
- [245] Daniel-Gromke, J., N. Rensberg, V. Denysenko, W. Stinner, T. Schmalfuß, M. Scheffelowitz, M. Nelles und J. Liebetrau, *Current Developments in Production and Utilization of Biogas and Biomethane in Germany*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. **90**(1-2): p. 17-35
- [246] Scarlat, N., J.-F. Dallemand und F. Fahl, *Biogas: Developments and perspectives in Europe*. Renewable Energy, 2018. **129**: p. 457-472
- [247] Watter, H., *Regenerative Energiesysteme*. Vol. 4. Springer Fachmedien: Wiesbaden, 2015
- [248] Kheshgi, H.S. und R.C. Prince, *Sequestration of fermentation CO₂ from ethanol production*. Energy, 2005. **30**(10): p. 1865-1871
- [249] Zhang, Q., Nurhayati, C.-L. Cheng, D. Nagarajan, J.-S. Chang, J. Hu und 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
- [250] *Capturing and Utilizing CO₂ from Ethanol: Adding Economic Value and Jobs to Rural Economies and Communities While Reducing Emissions*. State CO₂-EOR Deployment Work Group, 2017
- [251] Scheffelowitz, M. und D. Thrän, *Biomasse im EEG 2016 - Hintergrundpaier zur Situation der Bestandsanlagen in den verschiedenen Bundesländern*. Deutsches Biomasseforschungszentrum; Leipzig, 2016
- [252] Billig, E., M. Decker, W. Benzinger, F. Ketelsen, P. Pfeifer, R. Peters, D. Stolten und D. Thrän, *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
- [253] *Global Bioenergy Statistics 2020*. World Bioenergy Association; Stockholm, 2020
- [254] *Marktdaten 2020*. Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft e. V.; Berlin, 2021
- [255] Deutsche Energie-Agentur GmbH, *Einspeiseatlas 2019*. [Zugriff am 01.09.2019; Verfügbar über: <https://www.biogaspartner.de/einspeiseatlas/>]
- [256] Angelidaki, I., L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel und P.G. Kougias, *Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives*. Biotechnol Adv, 2018. **36**(2): p. 452-466
- [257] Viebahn, P., J. Horst, A. Scholz und O. Zelt, *Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft*. in Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Wuppertal Institut, ISI, IZES: Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken, 2018
- [258] *Bioenergy in Germany: Facts and Figures* Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR); Gülzow-Prüzen, 2019
- [259] MAN Engines, *MAN Gas Engines for Power Generation in Cogeneration Plants*. 2019 [Zugriff am 03.09.2019; Verfügbar über: <https://www.engines.man.eu/global/en/power/gas-power-generation/in-focus/E3268.html>]
-

- [260] MAN Engines, *MAN Truck Bus AG: POWER Gas Engines for Power Generation*. 2019 [Zugriff am 20.04.2020; Verfügbar über: https://www.engines.man.eu/man/media/content_medien/doc/global_engines/power/Power_Gas_EN_1_81016_web.pdf]
- [261] Springer, M., C. Hofmann, S.-A. Kao und H. Stoffels, *Methanbetriebener Mildhybrid-Antriebsstrang*. MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 2019. **80**(7-8): p. 44-51
- [262] Schorn, F., D. Lohse, R.C. Samsun, R. Peters und D. Stolten, *The biogas-oxfuel process as a carbon source for power-to-fuel synthesis: Enhancing availability while reducing separation effort*. Journal of CO2 Utilization, 2021. **45**
- [263] Sahota, S., G. Shah, P. Ghosh, R. Kapoor, S. Sengupta, P. Singh, V. Vijay, A. Sahay, V.K. Vijay und I.S. Thakur, *Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives*. Bioresource Technology Reports, 2018. **1**: p. 79-88
- [264] Beil, M. und W. Beyrich, *Biogas upgrading to biomethane*. in The Biogas Handbook, Woodhead Publishing: Sawston, 2013
- [265] Bauer, F., T. Persson, C. Hultheberg und D. Tamm, *Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2013. **7**(5): p. 499-511
- [266] Goeppert, A., M. Czaun, G.K. Surya Prakash und 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
- [267] Socolow, R., M. Desmond, R. Aines, J. Blackstock, O. Bolland, T. Kaarsberg, N. Lewis, M. Mazzotti, A. Pfeffer und K. Sawyer, *Direct air capture of CO2 with chemicals: a technology assessment for the APS Panel on Public Affairs*. American Physical Society, 2011
- [268] Schiebahn, S., T. Grube, M. Robinius, L. Zhao, A. Otto, B. Kumar, M. Weber und D. Stolten, *Power to Gas*. in Transition to Renewable Energy Systems, Wiley-VCH: Weinheim, 2013
- [269] House, K.Z., A.C. Baclig, M. Ranjan, E.A. van Nierop, J. Wilcox und H.J. Herzog, *Economic and energetic analysis of capturing CO2 from ambient air*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2011. **108**(51): p. 20428-33
- [270] Krekel, D., R.C. Samsun, R. Peters und D. Stolten, *The separation of CO2 from ambient air – A techno-economic assessment*. Applied Energy, 2018. **218**: p. 361-381
- [271] Ping, E., M. Sakwa-Novak und P. Eisenberger, *Global thermostat low cost direct air capture technology*. Konferenz: *International Conference on Negative CO2 Emissions*, Gothenburg, 22.-24.05.2018
- [272] Witt & Sohn AG, *Axialventilatoren - Produktbeschreibung 160 Pa Klasse*. 2021 [Zugriff am 28.04.2021; Verfügbar über: https://www.wittfan.de/files/pdf/Produkte/60%20Hz/02_a60-0160.pdf]
- [273] Broehm, M., J. Streffer und N. Bauer, *Techno-economic review of direct air capture systems for large scale mitigation of atmospheric CO2*. Potsdam Institute for Climate Impact Research; Potsdam, 2015
- [274] Fasihi, M., O. Efimova und C. Breyer, *Techno-economic assessment of CO2 direct air capture plants*. Journal of Cleaner Production, 2019. **224**: p. 957-980
- [275] Roestenberg, T., R. Moene, T. Nisbet, S. Marinić und P. O'Connor, *Design Study Report–ANTECY solar fuels development*. Antecy; Hoevelaken, 2016
- [276] EDGAR - Emissions Database for Global Atmospheric Research, *Global CO2-Emissions* [Zugriff am 21.07.2019; Verfügbar über: <https://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=booklet2018&dst=CO2emi>]
- [277] Statista, *Fläche der deutschen Bundesländer (in Quadratkilometern) zum 31. Dezember 2019* [Zugriff am 25.08.21; Verfügbar über: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/154868/umfrage/flaeche-der-deutschen-bundeslaender/>]
- [278] Sanz-Perez, E.S., C.R. Murdock, S.A. Didas und C.W. Jones, *Direct Capture of CO(2) from Ambient Air*. Chem Rev, 2016. **116**(19): p. 11840-11876
- [279] Choi, S., J.H. Drese und C.W. Jones, *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. ChemSusChem, 2009. **2**(9): p. 796-854

- [280] Yang, M., C. Ma, M. Xu, S. Wang und L. Xu, *Recent Advances in CO₂ Adsorption from Air: a Review*. Current Pollution Reports, 2019. **5**(4): p. 272-293
- [281] Shi, X., H. Xiao, H. Azarabadi, J. Song, X. Wu, X. Chen und K.S. Lackner, *Sorbents for the Direct Capture of CO₂ from Ambient Air*. Angew Chem Int Ed Engl, 2020. **59**(18): p. 6984-7006
- [282] Gebald, C., J.A. Wurzbacher, A. Borgschulte, T. Zimmermann und A. Steinfeld, *Single-component and binary CO₂ and H₂O adsorption of amine-functionalized cellulose*. Environ Sci Technol, 2014. **48**(4): p. 2497-504
- [283] Gebald, C., J.A. Wurzbacher, P. Tingaut, T. Zimmermann und A. Steinfeld, *Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO₂ capture from air*. Environ Sci Technol, 2011. **45**(20): p. 9101-8
- [284] Li, Y., P. Jia, J. Xu, Y. Wu, H. Jiang und Z. Li, *The Aminosilane Functionalization of Cellulose Nanofibrils and the Mechanical and CO₂ Adsorption Characteristics of Their Aerogel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020. **59**(7): p. 2874-2882
- [285] Sujan, A.R., S.H. Pang, G. Zhu, C.W. Jones und R.P. Lively, *Direct CO₂ Capture from Air using Poly(ethylenimine)-Loaded Polymer/Silica Fiber Sorbents*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(5): p. 5264-5273
- [286] Gebald, C., J.A. Wurzbacher, P. Tingaut und A. Steinfeld, *Stability of amine-functionalized cellulose during temperature-vacuum-swing cycling for CO₂ capture from air*. Environ Sci Technol, 2013. **47**(17): p. 10063-70
- [287] Wang, J., M. Wang, W. Li, W. Qiao, D. Long und L. Ling, *Application of polyethylenimine-impregnated solid adsorbents for direct capture of low-concentration CO₂*. AIChE Journal, 2015. **61**(3): p. 972-980
- [288] Sayari, A., Q. Liu und P. Mishra, *Enhanced Adsorption Efficiency through Materials Design for Direct Air Capture over Supported Polyethylenimine*. ChemSusChem, 2016. **9**(19): p. 2796-2803
- [289] Choi, S., J.H. Drese, P.M. Eisenberger und C.W. Jones, *Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air*. Environ Sci Technol, 2011. **45**(6): p. 2420-7
- [290] Goepfert, A., M. Czaun, R.B. May, G.K. Prakash, G.A. Olah und S.R. Narayanan, *Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(50): p. 20164-7
- [291] Kong, Y., G. Jiang, Y. Wu, S. Cui und X. Shen, *Amine hybrid aerogel for high-efficiency CO₂ capture: Effect of amine loading and CO₂ concentration*. Chemical Engineering Journal, 2016. **306**: p. 362-368
- [292] Wurzbacher, J.A., *Development of a temperature-vacuum swing process for CO₂ capture from ambient air*. Dissertation, ETH Zürich, 2015
- [293] Elfving, J., C. Bajamundi und J. Kauppinen, *Characterization and Performance of Direct Air Capture Sorbent*. Energy Procedia, 2017. **114**: p. 6087-6101
- [294] National Academies of Sciences, Engineering, Medicine - *Negative Emissions Technologies and Reliable Sequestration: A Research Agenda*. 2019: p. 510
- [295] Carbon Engineering, *Our Technology*. [Zugriff am 03.01.2019; Verfügbar über: <https://carbonengineering.com/our-technology/>]
- [296] Gebald, C., N. Repond und J.A. Wurzbacher, *Steam assisted vacuum desorption process for carbon dioxide capture*. Patent Nr. US 2017/0203249, Climeworks AG, Zurich (CH)
- [297] Wurzbacher, J.A., C. Gebald, S. Brunner und A. Steinfeld, *Heat and mass transfer of temperature-vacuum swing desorption for CO₂ capture from air*. Chemical Engineering Journal, 2016. **283**: p. 1329-1338
- [298] Climeworks, *The Climeworks story - From lab scale to climate relevant*. [Zugriff am 02.07.2021; Verfügbar über: <https://climeworks.com/story-to-reverse-climate-change/>]
- [299] Kaufman, L. und A. Rathi, *A Carbon-Sucking Startup Has Been Paralyzed by Its CEO*. 9. April 2021, Bloomberg.
- [300] 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

- und W. Urban, *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR); Gülzow-Prüzen, 2014
- [301] Kreidelmeyer, S., H. Dambeck, D.A. Kirchner und M. Wunsch, *Kosten und Transformationspfade für strombasierte Energieträger*. Prognos AG im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie; Online, 2020
- [302] *Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage CCUS in clean energy transitions*. International Energy Agency; Paris, 2020
- [303] Möllersten, K., J. Yan und 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
- [304] Fuss, S., W.F. Lamb, M.W. Callaghan, J. Hilaire, F. Creutzig, T. Amann, T. Beringer, W. de Oliveira Garcia, J. Hartmann, T. Khanna, G. Luderer, G.F. Nemet, J. Rogelj, P. Smith, J.L.V. Vicente, J. Wilcox, M. del Mar Zamora Dominguez und J.C. Minx, *Negative emissions—Part 2: Costs, potentials and side effects*. Environmental Research Letters, 2018. **13**(6)
- [305] Ishimoto, Y., M. Sugiyama, E. Kato, R. Moriyama, K. Tsuzuki und A. Kurosawa, *Putting Cost of Direct Air Capture in Context*. Forum for Climate Engineering Assessment; Washington, DC, 2017
- [306] Climeworks, *Direct Air Capture Summit, 08.09.2020*. [Zugriff am 06.05.2023; Verfügbar über: <https://www.climeworks.com/news/direct-air-capture-summit-2020>]
- [307] Gertner, J., *The Tiny Swiss Company That Thinks It Can Help Stop Climate Change*, in *The New York Times Magazine*. 12.02.2019.
- [308] Ping, E., M. Sakwa-Novak und P. Eisenberger, *Lowering the Cost of Direct Air Capture*. Konferenz: *International Conference on Negative CO₂ Emissions*, Gothenburg, 22.-24.05.2018
- [309] CarbonBrief, *The Swiss company hoping to capture 1% of global CO₂ emissions by 2025*. 2017 [Zugriff am 15.07.2019; Verfügbar über: <https://www.carbonbrief.org/swiss-company-hoping-capture-1-global-co2-emissions-2025>]
- [310] Lackner, K.S. und H. Azarabadi, *Buying down the Cost of Direct Air Capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021. **60**(22): p. 8196-8208
- [311] Turton, R., R. C. Bailie, W. B. Whiting und J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Pearson Education, Inc.: Boston, 2009
- [312] Towler, G. und R. Sinnott, *Chemical Engineering Design : Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Elsevier Science & Technology: Oxford, UK, 2012
- [313] Christensen, P., L.R. Dysert, J. Bates, D. Burton, R. Creese und J. Hollmann, *Cost Estimate Classification system-as applied in engineering, procurement, and construction for the process industries*. AACE International Recommended Practice No. 18R-97, 2005
- [314] Guthrie, K.M., *Process Plant Estimating, Evaluation and Control*. Craftsman Book Company of America: Solana Beach, CA, 1974
- [315] Ulrich, G.D. und P.T. Vasude, *Chemical Engineering Process Design and Economics: A Practical Guide*. Process Publishing, 2004
- [316] Navarrete, P.F., *Planning, Estimating, and Control of Chemical Construction Projects*. Vol. 29. CRC Press: New York, 2001
- [317] Peters, M.S., K.D. Timmerhaus und R.E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*. McGraw-Hill: Boston, Mass., 2004
- [318] Seider, W.D., D.R. Lewin, J.D. Seader, S. Widagdo, R. Gani und K.M. Ng, *Product and process design principles: synthesis, analysis, and evaluation*. John Wiley & Sons Incorporated, 2017
- [319] Hemptinne, J.-C., J.-M. Ledanois, P. Mougin und A. Barreau, *Select thermodynamic models for process simulation: A practical guide using a three steps methodology*. Editions Technip: Paris, 2012
- [320] Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science, 1972. **27**(6): p. 1197-1203

-
- [321] Fredenslund, A., R.L. Jones und J.M. Prausnitz, *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*. AIChE Journal, 1975. **21**(6): p. 1086-1099
- [322] VDI, *VDI-Wärmeatlas*. Springer Vieweg: Berlin, 2013
- [323] Woods, D.R., *Rules of thumb in engineering practice*. Wiley-VCH: Weinheim, 2007
- [324] Hirschberg, H.G., *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau*. Springer: Berlin Heidelberg, 1999
- [325] Gil Chaves, I.D., J.R.G. López, J.L. García Zapata, A. Leguizamón Robayo und G. Rodríguez Niño, *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering*. Springer: Cham, 2016
- [326] Biegler, L.T., I.E. Grossmann und A.W. Westerberg, *Systematic Methods of Chemical Process Design*. Prentice Hall PTR, 1997
- [327] Richard Turton, *Analysis Synthesis and Design of Chemical Processes 5th Edition - Capcost Software 2017*. [Zugriff am 04.05.2021; Verfügbar über: <https://richardturton.faculty.wvu.edu/publications/analysis-synthesis-and-design-of-chemical-processes-5th-edition/>]
- [328] Chemical Engineering, *2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average*. 2020 [Zugriff am 24.10.2020; Verfügbar über: <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>]
- [329] Statista, *Jährliche Entwicklung des Wechselkurses des Euro gegenüber dem US-Dollar von 1999 bis 2019*. [Zugriff am 15.10.2020; Verfügbar über: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/200194/umfrage/wechselkurs-des-euro-gegenueber-dem-us-dollar-seit-2001/>]
- [330] Alkhatay, W. und A. Gerrard, *Estimating manning levels for process plants*. AACE Transactions: I.2.1–I.2.4, 1984
- [331] McAllister, S., J.-Y. Chen und A.C. Fernandez-Pello, *Properties of Fuels*. in *Fundamentals of Combustion Processes*, Springer: New York, 2011
- [332] World Meteorological Organization, *World Data Centre for Greenhouse Gases (WDCGG)*. [Zugriff am 07.05.2023; Verfügbar über: https://gaw.kishou.go.jp/publications/global_mean_mole_fractions/]
- [333] Technical University of Denmark, *Global Wind Atlas*. 2019 [Zugriff am 20.10.2020; Verfügbar über: <https://globalwindatlas.info/>]
- [334] Copernicus Climate Change Service, Climate Data Store, *ERA5 hourly data on single levels from 1979 to present*. 2020 [Zugriff am 10.06.2020; Verfügbar über: <https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!dataset/reanalysis-era5-single-levels?tab=overview>]
- [335] University of Miami, *Temperature, Dewpoint, and Relative Humidity Calculator*. 2020 [Zugriff am 20.06.2020; Verfügbar über: <http://bmcnoldy.rsmas.miami.edu/Humidity.html>]
- [336] methanex, *Methanex posts regional contract methanol prices for North America, Europe and Asia*. [Zugriff am 14.09.2020; Verfügbar über: https://www.methanex.com/sites/default/files/MxAvgPrice%20Aug%2031%202020_0.pdf]
- [337] *Energy prices and costs in Europe - Comission staff working document - Accompanying the document 2/6*. European Comission; Brussels, 2020
- [338] Marchese, M., E. Giglio, M. Santarelli und A. Lanzini, *Energy performance of Power-to-Liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies*. Energy Conversion and Management: X, 2020. **6**
- [339] Trippe, F., *Techno-ökonomische Bewertung alternativer Verfahrenskonfigurationen zur Herstellung Biomass-to-Liquid (BtL) Kraftstoffen und Chemikalien*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- [340] Holladay, J., K. Albrecht und R. Hallen, *Renewable routes to jet fuel*. Konferenz: *Japan Aviation Environmental Workshop — Innovative concepts for carbon neutral growth*, Pacific Northwest National Laboratory: 05.11.2014
- [341] *Umweltdaten der deutschen Zementindustrie*. Verein Deutscher Zementwerke eV; Düsseldorf, 2018
-

- [342] Taube, K., *Stahlerzeugung kompakt: Grundlagen der Eisen- und Stahlmetallurgie*. Vieweg Technik, 1998
- [343] *Treibhausgasemissionen 2018 - Emissionshandelspflichtige stationäre Anlagen und Luftverkehr in Deutschland (VET-Bericht 2018)*. Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt; Berlin, 2019
- [344] Wang, Y., L. Zhao, A. Otto, M. Robinius und D. Stolten, *A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants*. Energy Procedia, 2017. **114**: p. 650-665
- [345] Brinkmann, T., J. Pohlmann, M. Bram, L. Zhao, A. Tota, N. Jordan Escalona, M. de Graaff und D. Stolten, *Investigating the influence of the pressure distribution in a membrane module on the cascaded membrane system for post-combustion capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **39**: p. 194-204
- [346] Bonalumi, D., A. Ciavatta und A. Giuffrida, *Thermodynamic Assessment of Cooled and Chilled Ammonia-based CO₂ Capture in Air-Blown IGCC Plants*. Energy Procedia, 2016. **86**: p. 272-281
- [347] Carbotech, *Biogasaufbereitung*. [Zugriff am 07.05.2023; Verfügbar über: <https://ct-gs.com/biogasaufbereitung/>]
- [348] ETW Energietechnik GmbH, *Technologie - Biomethananlagen*. [Zugriff am 07.05.2023; Verfügbar über: <http://etw-energie.de/produkte/biomethan-anlagen/>]
- [349] Shi, X., H. Li, Z. Song, X. Zhang und G. Liu, *Quantitative composition-property relationship of aviation hydrocarbon fuel based on comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detector*. Fuel, 2017. **200**: p. 395-406
- [350] Lucas Bauer, *Wind Turbine Models*. 2020 [Zugriff am 18.10.2020; Verfügbar über: <https://en.wind-turbine-models.com/powercurves/>]
- [351] Decker, M., F. Schorn, R.C. Samsun, R. Peters und D. Stolten, *Off-grid power-to-fuel systems for a market launch scenario – A techno-economic assessment*. Applied Energy, 2019. **250**: p. 1099-1109
- [352] Tjarks, G., *PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2017
- [353] Anton Schweizer, *Wärmeübergangskoeffizienten verschiedener Bauteilformen*. 2020 [Zugriff am 28.10.2020; Verfügbar über: https://www.schweizer-fn.de/waerme/waermeuebergang/waerme_uebergang.php]
- [354] Porš, Z., *Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2005
- [355] Mathys, G.M.K., L.R.M. Martens, M.A. Baes, J.P. Verduijn und D.R.C. Huybrechts, *Alkene Oligomerization*. Patent Nr. US 5672800, Exxon Chemical Patents Inc., Wilmington, Del.
- [356] C. Baliban, R., J. A. Elia und C. A. Floudas, *Toward Novel Hybrid Biomass, Coal, and Natural Gas Processes for Satisfying Current Transportation Fuel Demands, 1: Process Alternatives, Gasification Modeling, Process Simulation, and Economic Analysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 2010. **49**: p. 7343-7370

Anhang

Im Rahmen diese Dissertation wurden insgesamt fünf studentische Abschlussarbeiten betreut, deren Ergebnisse zum Teil genutzt wurden. Tabelle A-1 gibt diese Arbeiten an, sowie ihre jeweilige Verwendung in den Kapiteln dieser Arbeit.

Tabelle A-1: Im Rahmen der Dissertation betreute studentische Arbeiten

Name	Titel der Arbeit und Institution	Verwendung in Kapitel
Dennis Lohse	Kohlenstoffdioxid-Gewinnung aus Biogasanlagen für die weitere Verwendung im Power-to-Fuel Konzept – Technoökonomische Bewertungen und Anlagensimulationen Masterarbeit, 2019, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen	4.1, Anhang A
Lukas Hillenbrand	Machbarkeitsstudie zur Produktion von normgerechtem Flugtreibstoff aus Methanol Masterarbeit, 2020, Technische Hochschule Köln, Fakultät für Anlagen-, Energie- und Maschinensysteme	5.2, Anhang A
Ouxian Zhang	Modellierung und Analyse der Umwandlung von Methanol zu höheren Alkoholen mithilfe der Methanol zu Olefinen Synthese Bachelorarbeit, 2020, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen	5.3
Philip Rodriguez Robbert	Dynamische Modellierung einer Power-to-Fuel-Anlage mit integrierter Kohlenstoffdioxid-Abtrennung aus der Luft Masterarbeit, 2020, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen	4.2, Anhang D
Nils Wegener	Power-to-Fuel - Prozessmodellierung und Bewertung synthetischer Kraftstoffe auf Basis von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid Masterarbeit, 2020, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät Maschinenbau	Anhang A, B, E

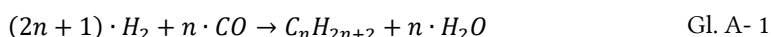
A. Anhang zu Kapitel 2

Tabelle A-2: Definitionen der Technology Readiness Level nach De Rose et al. [64]

TRL	Definition
1	Identifizierung von neuen Konzepten, Anwendungen und Hindernissen
2	Definition der Anwendung, Berücksichtigung von Schnittstellen und kommerziellem Angebot
3	Prototyp zum Nachweis, dass das Konzept fertig ist: Konzept wird im Labor getestet
4	Integrierter Prototyp in kleinem Maßstab mit Hilfssystemen im Labor validiert
5	Großer Prototyp mit Hilfsmitteln fertiggestellt, detailliertere kommerzielle Bewertung
6	Pilotanlage in relevanter Umgebung demonstriert, Fertigungsstrategie definiert
7	Pilotanlage in betrieblicher Umgebung, Demonstration des Fertigungsansatzes
8	Technologie in ihrer endgültigen Form, Kleinserienproduktion
9	System voll funktionsfähig und bereit für die Kommerzialisierung

Hintergrund Fischer-Tropsch Synthese

Innerhalb der Fischer-Tropsch-Synthese wird aus einem Synthesegas mit einem Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid Verhältnis von 2:1 flüssige Kohlenwasserstoffe hergestellt. Dabei entsteht eine große Bandbreite unterschiedlich langer Kohlenwasserstoffketten mit der Kettenlänge n nach Gl. A- 1 [338]. Weiterhin treten die Wassergassshift Reaktion (Gl. A- 2), Methanisierungsreaktionen (Gl. A- 3 und Gl. A- 4) und die Bildung von Ruß über die Boudouard-Reaktion (Gl. A- 5) auf [339].



Welche Reaktionen in welchem Maße ablaufen und auch die Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Prozessparameter bestimmt [339]. So wird zwischen der Hoch- und Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese unterschieden [39]. Hohe Temperaturen (300 - 350 °C) mit Eisen als Katalysator begünstigen kurze Kettenlängen und verschieben demnach die Produktverteilung in die Richtung von (Flüssig-)Gasen ($n = 1 - 4$) und synthetischem Benzin ($n = 5 - 12$) [93, 339]. Niedrigere Temperaturen (200 - 240 °C) in der Kombination mit Eisen- oder Kobaltkatalysatoren begünstigen hingegen die Bildung

längerer Kohlenwasserstoffketten, also die Bildung von Mitteldestillaten wie Kerosin ($n = 8 - 16$) [340] und Diesel ($n = 10 - 23$) sowie von langkettigen Wachsen ($n > 22$) [93, 339]. Außerdem unterdrücken Kobaltkatalysatoren die Wassergasshift-Reaktion und niedrige Temperaturen reduzieren die Bildung von Methan und festem Kohlenstoff. Der Betriebsdruck hat ebenfalls einen direkten Einfluss auf die Produktverteilung [339]. Typische Betriebsdrücke der Fischer-Tropsch-Synthese liegen zwischen 1 bar und 40 bar, wobei höhere Drücke eine längere durchschnittliche Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe bewirken [339]. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Fischer-Tropsch-Synthese ist das Verhältnis von H_2 zu CO . Typischerweise werden H_2/CO -Verhältnisse von ungefähr 2 eingesetzt, wobei mit höheren Verhältnissen die durchschnittliche Kettenlänge des Produkts abnimmt und entsprechend mit niedrigeren Verhältnissen zunimmt [338].

Die Produktverteilung kann näherungsweise über die Anderson-Schulz-Flory-Verteilung bestimmt werden [39]. Mit dieser lassen sich sowohl die Massenanteile w_n (Gl. A- 6) als auch die Stoffmengenanteile x_n (Gl. A- 7) der jeweiligen Kohlenwasserstoffketten mit der Kettenlänge n bestimmen [339].

$$w_n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot n \quad \text{Gl. A- 6}$$

$$x_n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha) \quad \text{Gl. A- 7}$$

Dabei steht α für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, die vom Reaktordesign und von den Betriebsbedingungen abhängt. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit auf die Produktverteilung ist in Abbildung A-1 die Produktverteilung einer Fischer-Tropsch-Synthese für $\alpha = 0,88$ und $\alpha = 0,92$ für C_1 bis C_{60} gegenübergestellt. Dabei ist der Verlauf der Massenanteile der verschiedenen Kohlenwasserstoffe in beiden Kurven grundsätzlich ähnlich. Zunächst steigen die Massenanteile mit steigender Kettenlänge an bis ein Maximum erreicht wird und die Kurve wieder abfällt. Allerdings steigt die Kurve für $\alpha = 0,88$ im Bereich kurzer Kohlenwasserstoffketten deutlich schneller an und erreicht das Maximum bereits bei einer Kettenlänge von $n = 8$. Außerdem flacht die Kurve sehr steil ab, was bedeutet, dass der Anteil langkettiger Kohlenwasserstoffe im Produkt sehr gering ausfällt. Im Vergleich dazu steigt die Kurve für $\alpha = 0,92$ deutlich langsamer an, erreicht das Maximum erst bei einer Kettenlänge von $n = 12$ und flacht anschließend langsamer wieder ab. Entsprechend ist der Anteil langkettiger Kohlenwasserstoffe im Produkt der Fischer-Tropsch-Synthese für $\alpha = 0,92$, beziehungsweise für hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten generell, deutlich höher.

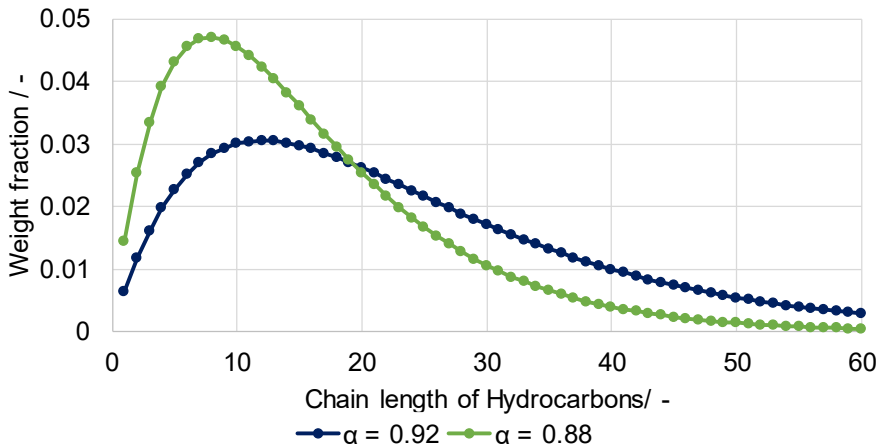


Abbildung A-1: Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese für $\alpha = 0,88$ und $\alpha = 0,92$

Entstehung der prozessbedingten CO₂-Emissionen der Industrie

Die prozessbedingten CO₂-Emissionen der **Zementindustrie** entstehen im Kalzinierungsschritt von Kalziumcarbonat (CaCO₃) zu Kalziumoxid (CaO) im Drehofen [252]. Hierbei werden nach Daten des Umweltbundesamtes 0,53 kg CO₂ pro kg Klinker freigesetzt [217]. Zusätzlich entstehen CO₂-Emissionen durch die Wärmebereitstellung des Hochofens, wodurch insgesamt etwa 0,85 kg CO₂ pro kg Klinker emittiert werden [213]. Der Anteil alternativer Brennstoffe wie z.B. Altreifen, Industrie- und Gewerbeabfälle oder Klärschlamm ist in den letzten 20 Jahren deutlich gestiegen, wodurch der Anteil fossiler Brennstoffe nur noch etwa 28 % beträgt [341].

Während der **Stahlproduktion** entsteht CO₂ prozessbedingt durch die Reduktion von Eisenerzen (vornehmlich Magnetit: Fe₄O₄, und Hämatit: Fe₂O₃) durch ein kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel (Koks, Kohle, Öl, Gas) zu metallischem Eisen [213]. Tabelle A-3 zeigt auf der linken Seite die dabei ablaufenden Reaktionen, bei denen Kohlendioxid gebildet wird. Auf der rechten Seite sind die parallel ablaufenden Reduktionsreaktionen mit dem ebenfalls im Hochofen vorhandenen Wasserstoff aufgetragen. 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 A-3: Reduktion von Eisenerzen durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff [342]

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

Nach der Produktion von Basischemikalien liegt die Ammoniakproduktion auf dem zweiten Platz der Treibhausgasemissionen der **chemischen Industrie** in Deutschland [343]. 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 Wasserdampfreformierung oder partiellen Oxidation aus Erdgas oder Fraktionen schweren Mineralöls bei der Herstellung von Synthesegas hergestellt [217]. 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 [75]. 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.

Betrachtete Post-Combustion Technologien

Abbildung A-2 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der **Aminwäsche**. Das Rauchgas (engl. *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 [344]. Zum Einsatz kommen z.B. Monoethanolamin- (MEA), Diethanolamin- (DEA) oder Methyldiethanolamin-Lösungen [300]. Im Anschluss muss die CO₂-reiche Aminlösung in einer Desorber-Kolonne regeneriert werden. Die Absorptionenthalpie wird durch eine Wärmezugabe bei ca. 120 °C überwunden [344]. 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. Die Einflussparameter auf den Energieverbrauch der Aminwäsche sind neben der Rauchgaszusammensetzung und der benötigten CO₂-Reinheit, nach Fishedick [213, p. 270] insbesondere die Wahl des Waschmittels, Anlagenbetriebsweise inklusive Kolonnenauslegung, sowie die Integration in den Gesamtprozess. So kann überschüssige Abwärme anderer Teilprozesse bereits ab einem Temperaturniveau von 120 °C für die CO₂-Wäsche genutzt werden. Weitere Einflussparameter sind die Waschmittel- und

Rauchgastemperatur, die Waschmittelkonzentration, sowie der Druck und die Temperatur im Desorber [213, p. 298-313].

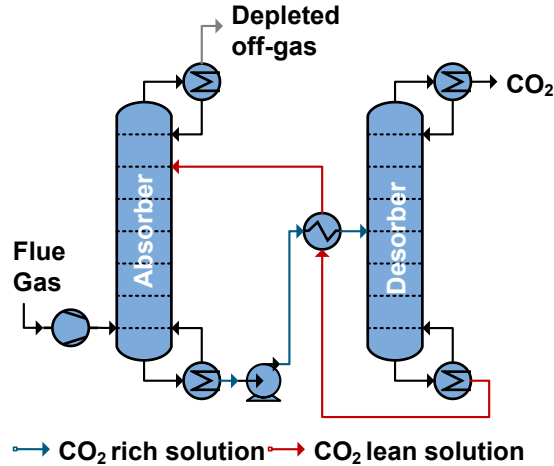


Abbildung A-2: Prozessschema einer Aminwäsche nach Wang et al. [344]

Abbildung A-3 zeigt das Verfahrensfliessbild einer **CO₂-Membranabtrennung**. Eine Rauchgasreinigung mit Natronlauge entfernt SO₂-Spuren, welche ansonsten zusammen mit auskondensiertem Wasser zu Schwefelsäuren reagieren könnten [239]. Im Anschluss wird ein Teil des Wasserdampfes kondensiert. Hierbei ergibt sich ein Trade-Off zwischen Energieverbrauch und einem Spülgaseffekt. Einerseits fördert der Wasserdampf den CO₂-Abtrennggrad durch seine schnell permeierende Eigenschaft. Andererseits ruft ein höherer Wasserdampfanteil ebenfalls einen größeren Energiebedarf bei der Verdichtung hervor [239]. Die CO₂-Abtrennung erfolgt abschließend in einem mehrstufigen Prozess, wobei Abtrennraten von bis zu 90 % und CO₂-Reinheiten von 95 % erreicht werden [344]. Nach der zweiten Stufe kann das Retentat rezykliert werden, um die CO₂-Gewinnung zu erhöhen. Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der Aminwäsche sind das bessere Teillastverhalten, ein schnelleres Startverhalten und die einfachere Maßstabsvergrößerung durch eine modulare Bauweise. Gegenüber der Aminwäsche sind allerdings deutlich geringe CO₂-Reinheiten bei einem einstufigen Prozess zu erwarten. Eine Vergrößerung der Stufenanzahl führt dabei jeweils zu einem höheren Druckverlust und somit einem höheren Energiebedarf.

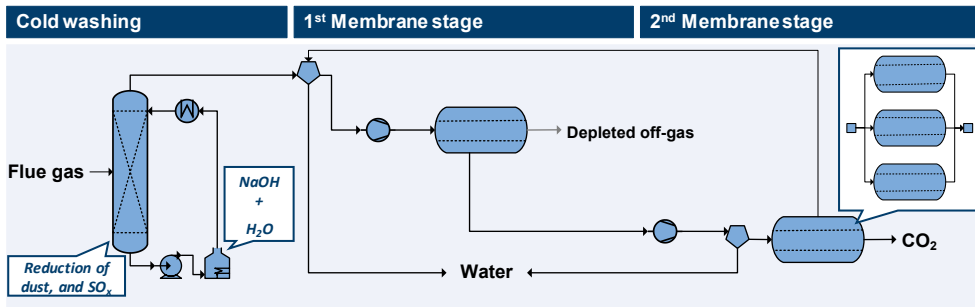


Abbildung A-3: Prozessschema einer Membranabtrennung nach Brinkmann et al. [345]

Das **chilled Ammonia** Verfahren ist wie die Aminwäsche ein absorptives Verfahren, welches CO_2 mit einer hohen Reinheit (>99,7 Vol.-%) abscheiden kann [213, p. 320-323]. Dabei wird als Lösungsmittel eine Ammoniumcarbonatlösung eingesetzt [346]. 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 CO_2 muss der Sumpf des Desorbers auf 130-160 °C erhitzt werden, bei 8-25 bar [213, p. 320-323]. Somit liegt das abgetrennte CO_2 bereits bei erhöhtem Druck vor, was vorteilig für eine mögliche, anschließende Methanolsynthese wäre.

Abbildung A-4 zeigt den Verfahrensablauf der Druckwechseladsorption (DWA). Nach einer Verdichtung auf 2-7 bar, Feinentschwefelung und Gasabkühlung auf ca. 5 °C folgt die adsorptive Abtrennung des Kohlendioxids. Eine Feinentschwefelung ist hierbei notwendig, da dadurch die Lebenszeit der eingesetzten Adsorbenten, wie Aktivkohlen, Molekularsiebe oder Kohlenstoffmolekularsiebe, deutlich verlängert wird. An diese Adsorbenten bindet sich CO_2 im anschließenden Adsorptionsschritt leichter als Methan [300]. Besonders gilt dies bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken. Nach vollständiger Sättigung beginnt durch eine Druckabsenkung auf Umgebungsdruck die Regeneration, bei der zunächst das mit dem CO_2 adsorbierte Methan desorbiert und zurück vor den Adsorptionsschritt geführt wird. Weitere Druckabsenkung auf etwa 100 mbar führt anschließend zur Desorption des CO_2 . Zur Vermeidung von Methanschlupf wird das CO_2 reiche Abgas einer Schwachgasnachbehandlung mittels regenerativer thermischer Oxidation oder katalytischen Nachverbrennung zugeführt [257]. Im Anschluss steht das Kohlendioxid in einer Reinheit zwischen 87–99,9 % zur Verfügung [257]. In Deutschland waren im Jahr 2012 22 DWA-Anlagen von zwei Firmen in Betrieb [347, 348], welche Anlagen zwischen 400–2.800 m^3/h Rohgas anbieten. Damit kann die technologische Reife als TRL 9 eingestuft werden.

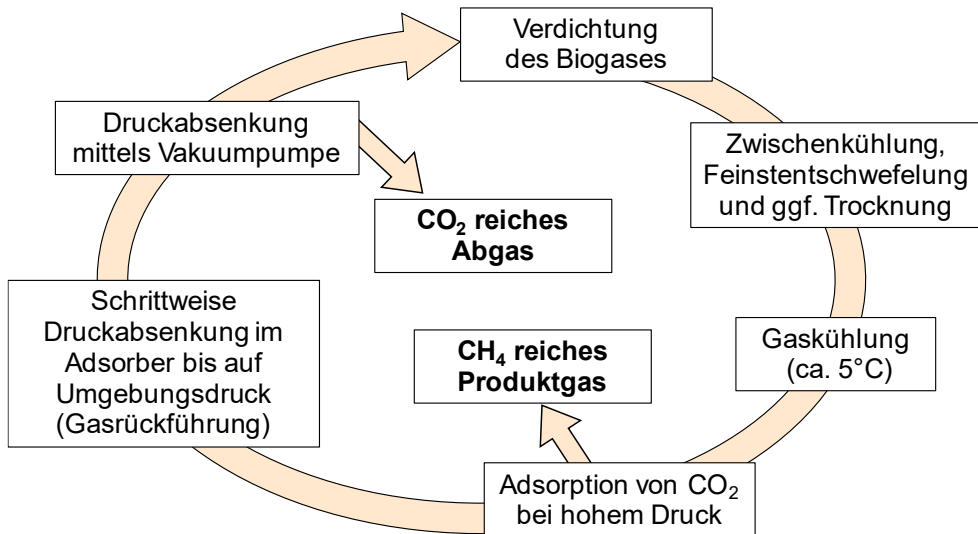


Abbildung A-4: Verfahrensablauf der Druckwechseladsorption, basierend auf Adler et al. [300]

Tabelle A-4: Zusammenstellung der literaturbasierten CO₂-Abtrennaufwände Δe_{CO_2} aus Industrie, Biogas und der Umgebungsluft (*Direct Air Capture*) aus Abbildung 2-25. Angaben in GJ/tCO₂.

	Technologie	$\Delta e_{CO_2, et}$ (min)	$\Delta e_{CO_2, et}$ (max)	$\Delta e_{CO_2, th}$ (min)	$\Delta e_{CO_2, th}$ (max)	Literatur
Industrie	MEA*	0,54	1,5	2,3	4,4	[224, 232]
	Membran	0,5	6			[239]
	Chilled Ammonia	0,92	3	0,92	4	[238, 243]
Biogas	Druckwechsel-adsorption	0,69	0,73	0	0	[257, 300]
	MEA	0,04	0,33	2,19	2,3	[257, 300]
	Membran	0,87	1,23	0	0	[257, 300]
Direct Air Capture	Climeworks		1,8		5,4 (~ 100 °C)	[257]
	Global Thermostat		0,74		4,6 (~ 90 °C)	[271]
	Antecy		2,5		8,5 (~ 80 °C)	[275]
	Carbon Engineering		1,32		5,25 (~900 °C)	[229]
	Krekel et al.		3,65		2,3 (~130 °C)	[270]

* CO₂-Abscheiderate: max. 90%

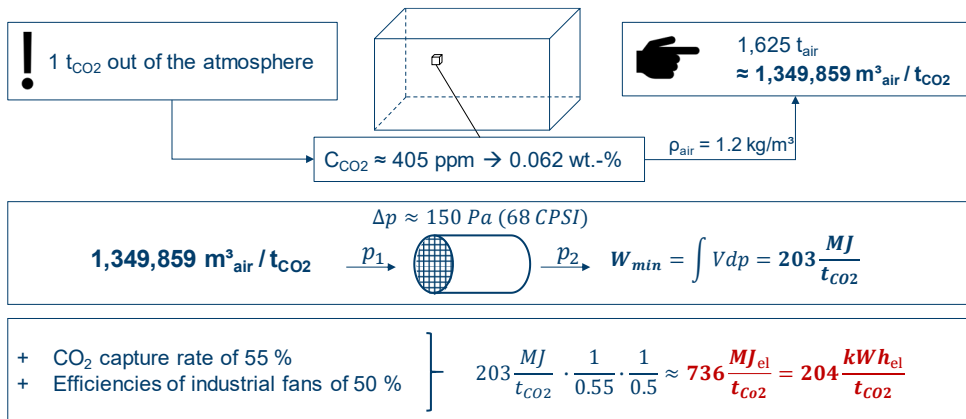


Abbildung A-5: Aus dem Lufttransport zur Abtrennung von einer Tonne CO₂ resultierender elektrischer Energiebedarf, basierend auf Ping et al. [271] und Keith et al. [229]

Kraftstoffigenschaften

Tabelle A-5: Abhängigkeit der Research-Oktanzahl unterschiedlicher Alkane vom Verzweigungsgrad (nach [181])

Kohlenstoffkettenlänge	Research Oktanzahl (ROZ)			
	Linear	2-Methyl	2,3-Dimethyl	2,2,3-Trimethyl
C3	112	-	-	-
C4	93,8	101,3	-	-
C5	61,7	92,3	-	-
C6	24,8	73,4	103,5	-
C7	0	42,4	91,1	112
C8	<0	20,6	71,3	109,6

Tabelle A-6: In Benzin und Kerosin vorkommenden Stoffgruppen mit typischen Anteilen für Benzin und Kerosin (Stoffgruppeneinteilung nach Shi et al. [349])

Klasse	Stoffgruppe	Beispielhafte C ₁₁ Struktur	Hauptgruppe	Anteil, ca. / Gew.-%	
				Benzin [182]	Kerosin [199]
1	n-Alkane		n-Alkane	17	20
2	einfach verzweigte iso-Alkane		iso-Alkane	32 + 2 % Alkene	30
3	mehrfach verzweigte iso-Alkane				
4	einfach verzweigte alkyl-monocyclo- Alkane		Cycloalkane	5	32
5	mehrfach verzweigte alkyl-monocyclo- Alkane				
6	dicyclo-Alkane, alkyl-dicyclo-Alkane				
7	einfach verzweigte alkyl-Benzole		Aromaten	31	18
8	mehrfach verzweigte alkyl-Benzole				
9	Indene, alkyl-Indene, Naphtalene, alkyl-Naphtalene, polycyclo-Aromaten				
10	Indane, alkyl-Indane, Tetraline, alkyl- Tetraline				

Tabelle A-7: Zugelassene Höchstmengen an synthetischen Kraftstoffen nach ASTM D7566 nach [193]

Kraftstoffpfad	Ausgangsmaterial	Zulassungsdatum	Maximale Beimischung in Vol.-%
Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene (FT-SPK)	Biomasse (Holzabfälle, Gras, kommunale Restmüll)	2009	50
Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA-SPK)	Ölhaltige Biomasse, z. B. Algen, Jatropha, Leindotter	2011	50
Hydroprocessed Fermented Sugars to Synthetic Isoparaffins (HFS-SIP)	Bakterielle Umwandlung von Zucker in Kohlenwasserstoffe	2014	10
FT-SPK with aromatics (FT-SPK/A)	Erneuerbare Biomasse, z.B. kommunaler und landwirtschaftlicher Abfall und Holzabfälle	2015	50
Alcohol-to-Jet Synthetic Paraffinic Kerosene (ATJ-SPK)	Landwirtschaftliche Abfälle (Maissprossen, Gras, Stroh), zellulosehaltige Biomasse	2016	50
Catalytic Hydrothermolysis Synthesized Kerosene (CH-SK, or CHJ)	Pflanzliche oder tierische Fette und Öle	2020	50
Hydroprocessed Hydrocarbons, Esters and Fatty Acids Synthetic Paraffinic Kerosene (HHC-SPK or HC-HEFA-SPK)	Kohlenwasserstoffe biologischen Ursprungs, Fettsäuren, Säureester, freie Fettsäuren, oder die Alge <i>Botryococcus braunia</i>	2020	10

Tabelle A-8: Einfluss der Hauptstoffgruppen sowie der Siedekurve auf wichtige Eigenschaften von Flugtreibstoff; (+) = verstärkend, (-) = kontraproduktiv, (o) = eher neutral; FLP = Flammpunkt, FZP = Gefrierpunkt, g. H_u = gravimetrischer unterer Heizwert, v. H_u = volumetrischer unterer Heizwert, SMP = Rauchpunkt, CN = Cetanzahl; T10 bzw. T90 = Temperatur bei Verdampfung von 10 Vol.-% bzw. 90 Vol.-%.

Einflussgröße	hohe Dichte kg/m ³	Niedrigerer FLP °C	Niedrigerer FZP °C	hoher g. H_u MJ/kg	hoher v. H_u MJ/l	langer SMP mm	hohe CN -	geringe Viskosität mm ² /s	Verbrennung
[n]	-	o	--	+	-	+	++	o	+
[iso]	-	o/+	+/o	+	-	+	o/+	o	+
[cyc]	+	o	+	o	o	o	o	o/-	+
[Ar]	++	o/-	o/-	-	+	--	--	o	--
hoher T10	+	--	-	-	+	-	+	--	
hoher T90	+	o/+	-	-	+	-	+	--	

Korrelationen zur Bestimmung von Kerosintreibstoffeigenschaften

Zur Berechnung der Treibstoffdichte ρ wurde das Modell von Al-Nuaimi et al. [206] ausgewählt, welches die Dichte in Abhängigkeit der Massenanteile w_i der n-, iso- und cyclo-Alkane und Aromaten berechnet, siehe Gl. A- 8. Der durchschnittliche Voraussagefehler liegt bei 0,11 %.

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1 / \left(\frac{w_n}{0,7346} + \frac{w_{iso}}{0,7613} + \frac{w_{cyc+Ar}}{0,8828} \right) \quad \text{Gl. A- 8}$$

Für die Berechnung des Flammpunktes FLP wurde der Mittelwert aus den Gleichungen nach Liu et al. [209], (Gl. A- 9) und Vozka et al. [207] (Gl. A- 10) verwendet. In Gleichung Gl. A- 10 steht IBP (engl. *Initial Boiling Point*) für die Anfangstemperatur der Destillationskurve.

$$FLP1 \text{ (}^\circ\text{C)} = 12,82 w_n + 8,94 w_{iso} + 11,09 w_{cyc} + 23,01 w_{Ar} + 0,8836 T10 + 0,0479 T90 - 108,86 \quad \text{Gl. A- 9}$$

$$FLP2 \text{ (}^\circ\text{C)} = -39,2 + 0,246 IBP - 0,058 T5 + 0,428 T10 \quad \text{Gl. A- 10}$$

Die Cetanzahl ergibt sich aus experimenteller Bestimmung und ist ein Maß für die Zündwilligkeit von Dieselmotoren. Soll die Zündwilligkeit vorhergesagt werden, so wird dabei im namentlichen Sinne nicht die Cetanzahl, sondern der Cetan Index (CCI) berechnet.

Die Berechnung des CCI für Destillate wurde mithilfe von ASTM D976-91 [208] bestimmt, siehe Gl. A- 11. Eingangswerte der Berechnung sind die Dichte ρ und der mittlere Siedepunkt T_{50} .

$$CCI (-) = 454,74 - 1641,41 \rho + 774,74 \rho^2 - 0,554 T_{50} + 97,803 \text{Log}(T_{50})^2 \quad \text{Gl. A- 11}$$

Die Vorhersage des unteren Heizwertes H_u wird mithilfe des Vorhersagemodells von Liu et al. [209] in Abhängigkeit der Massenanteile w_i der enthaltenen Stoffgruppen bestimmt.

$$H_u (MJ/kg) = 2,18 w_n + 2,04 w_{iso} + 1,07 w_{cyc} + 0,8 w_{Ar} + 41,76 \quad \text{Gl. A- 12}$$

Der Gefrierpunkts FZP wurde mithilfe der von Cookson et al. [205] entwickelten Methodik über den Massenanteil an n-Alkanen w_n bestimmt.

$$FZP (^{\circ}C) = 60,7 w_n - 62 \quad \text{Gl. A- 13}$$

B. Anhang zu Kapitel 3

Bestimmung der Personalkosten

Zur Berechnung der Personalkosten wird der in Turton et al. [311] angegebene Ansatz genutzt, der es ermöglicht aus der Anzahl der Bearbeitungsschritte des Prozesses die benötigte Anzahl an Arbeitsplätzen N_P zu bestimmen.

$$N_P = \sqrt{6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{NP}} \quad \text{Gl. A- 14}$$

Dabei ist P die Anzahl der Arbeitsschritte mit partikulärem Feststoffen und N_{NP} ist die Zahl der Anlagenkomponenten, die überwacht oder gesteuert werden müssen. Dazu zählen Verdichter, Wärmeübertrager, Zusatzheizer, Reaktoren und Kolonnen.

Wird die Anlage ganzjährig im Drei-Schicht-Betrieb betrieben, ergeben sich daraus 1095 Arbeitsschichten im Jahr. Im nächsten Schritt muss die Anzahl der Schichten, die ein Arbeiter pro Jahr arbeitet, bestimmt werden. Diese ergibt sich nach Abzug von Wochenenden, Feier-, Arbeitsunfähigkeits- und Urlaubstagen zu 212,7 [50]. Somit werden 5,15 Mitarbeiter pro Arbeitsplatz benötigt, um einen sauberen Betrieb der Anlage zu garantieren. Das durchschnittliche jährliche Brutto-Gehalt eines vollzeitbeschäftigten Arbeitnehmers in der Chemieindustrie in Deutschland inklusive Lohnnebenkosten wird mit 77.592 € pro Jahr nach Schemme [50] angenommen. sodass die Personalkosten C_{Per} wie folgt berechnet werden können:

$$C_{Per} = 5,15 \cdot \sqrt{6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{NP}} \cdot 77.592\text{€} \quad \text{Gl. A- 15}$$

Bestimmung des elektrischen Energiebedarfes für Kühlmittelbedarfe

Zur Bereitstellung der Kühlmittelbedarf wurde der in Abbildung A-6 dargestellte Kompressionskältekreislauf implementiert. Als Kühlmittel wurde Propan gewählt, welches vom Kompressor C-1 auf 10 bar verdichtet wird. Der Kompressor weist den gleichen mechanischen Wirkungsgrad wie die restlichen Kompressoren dieser Arbeit von 76 % auf. Nachdem das Propan kondensiert ist, wird es je nach Kältemittel auf 2 bar (Kältemittel 1: -25 °C), beziehungsweise 1,1 bar (Kältemittel 2: -40 °C) entspannt. Im Wärmetauscher EVAP steht dann die Kühlleistung bereit. Ein Design Spec regelt den Massenstrom, sodass die jeweilige Kühlleistung der Prozesse vorhanden ist. Im gezeigten Beispiel in Abbildung A-6 wird Kältemittel 1 für die MtG-TUF Synthese mit Reformier produziert. Der elektrische Energiebedarf ist gleich der Leistung des Kompressors.

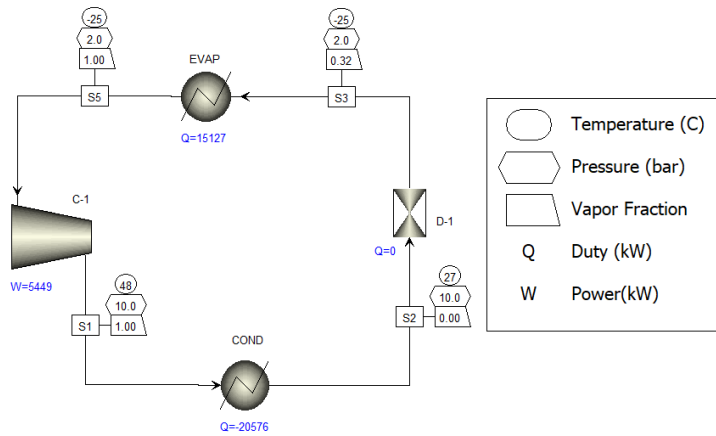


Abbildung A-6: Prozessfließbild der implementierten Kompressionskältemaschine. Im Verdampfer (EVAP) wird die Kühlleistung zur Verfügung gestellt

C. Anhang zu Kapitel 4.1

Tabelle A-9 zeigt die Stromzusammensetzungen des Modells gemäß Abbildung 4-7. Der CO₂-Einlass ist bei einer Temperatur von 34 °C mit Wasser gesättigt und ist bereits ein Ergebnis des CO₂-Trennungsmodells. Wie gewünscht, enthält Strom (S3), der die Verbrennung verlässt, nur CO₂ und Wasser.

Tabelle A-9: Stromzusammensetzung des Oxyfuel-Modells aus Abbildung 4-7

Strom	Substanz	Zusammensetzung in mol.-%
Biogas	CH ₄	0,600
	CO ₂	0,400
O ₂	O ₂	1,000
CO ₂	CO ₂	0,960
	H ₂ O	0,040
S1	CO ₂	0,576
	O ₂	0,269
	H ₂ O	0,021
	CH ₄	0,134
S3	CO ₂	0,711
	O ₂	0,000
	H ₂ O	0,289
	CH ₄	0,000

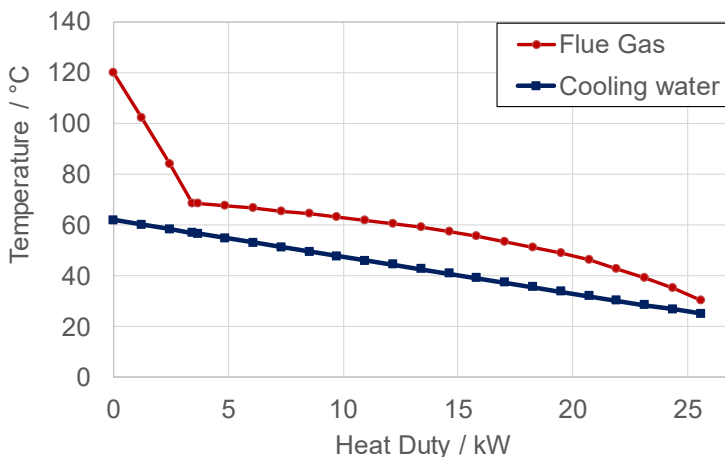


Abbildung A-7: Temperatur-Wärmeleistungskurve des Rohrbündelwärmetauscher zur Trennung von CO₂ und Wasser des Biogas-Oxyfuel-Prozesses

D. Anhang zu Kapitel 4.2

Gegenüber den Ergebnissen aus Kapitel 4.2, welche den Energiebedarf der DAC-Anlage bezogen auf ein Kilogramm CO_2 angeben, wird im Folgenden zur Analyse des Modellverhaltens des System für eine Größe dargestellt. Dabei definiert die Größe der Windenergieanlage und die standortspezifischen Winddaten den möglichen Output der Anlage.

Blackbox Modellierung Windenergieanlage, Elektrolyse und Methanolsynthese

Die Modellierung der Windenergieanlage erfolgt mithilfe der in Abbildung A-8 dargestellten Kennlinie einer Vestas V164-8.0 [350]. Die WEA verfügt über eine Nennleistung von 8 MW und hat eine Nabenhöhe von 105 m. Die Einschaltgeschwindigkeit beträgt 4 m/s, die Ausschaltgeschwindigkeit 25 m/s. Das Modell nutzt die Kennlinie, um die elektrische Leistung P_{WEA} in Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit v_{Wind} zu berechnen.

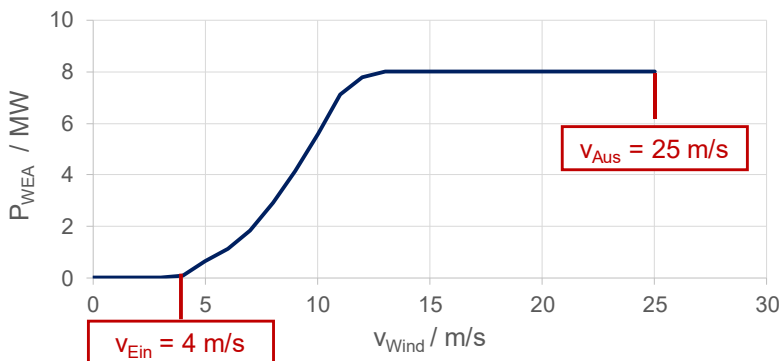


Abbildung A-8: Kennlinie der Windenergieanlage Vestas V164-8.0, nach Wind Turbine Models [350].

Die Auslegung der Elektrolyse folgt nach Decker et al. [351]. Hierbei wird die Windleistung auf zwei Elektrolyseurmodule mit einer Nennleistung von 5 MW nach Tjarks [352] aufgeteilt, welche die in Abbildung A-9 gezeigten Kennlinie vorweisen. Somit kann mithilfe von Gl. A-16 die produzierte Wasserstoffmenge bestimmt werden.

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{P_{WEA} \cdot \eta_{el} \left(\frac{P_{WEA}}{2} \right)}{H_{u,H_2}} \quad \text{Gl. A-16}$$

Die Modellierung der Methanol-Anlage wird auf den von Schemme [50] konzipierten Prozess zurückgegriffen, dessen Edukt-, Produkt- sowie Energiebedarf in Tabelle 3-7 aufgeführt sind. Die exotherme Reaktion der Methanolsynthese stellt Abwärme zur Verfügung, die in Form von Mitteldruckdampf (MD-Dampf) bei 175 °C und in Form von Niederdruckdampf (ND-

Dampf) bei 125 °C abgegeben wird. Die Methanol-Anlage wird stationär betrieben, die eingehenden Massenströme der Edukte H_2 und CO_2 müssen somit zeitlich konstant sein. Aus dem eingehenden H_2 -Massenstrom \dot{m}_{H_2} berechnet das Modell die Methanol-Produktion \dot{m}_{MeOH} und den CO_2 -Bedarf \dot{m}_{CO_2} , siehe Abbildung 4-13. Zudem werden der Strombedarf $W_{el,MeOH}$ sowie die zur Verfügung stehende Abwärme Q_{MeOH} , die sich aus dem Nieder- und dem Mitteldruckdampf zusammensetzt, berechnet.

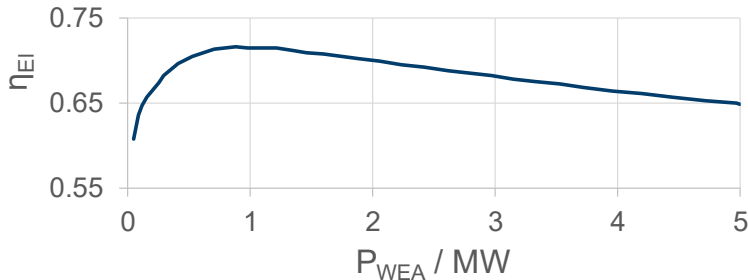


Abbildung A-9: Kennlinie des PEM-Elektrolyseurs

Modellierung CO_2 - und Dampfspeicher

Im Folgenden wird das Teilmodell der CO_2 - und Dampfspeicher vorgestellt. Da die Methanolanlage kontinuierlich gefahren wird und somit ein konstanter CO_2 -Bedarf \dot{m}_{CO_2} besteht, die CO_2 -Produktion der Adsorber $\dot{m}_{CO_2,prod}$ aber periodisch ist, bedarf es eines CO_2 -Speichers, der für den benötigten Ausgleich sorgt. Die Bilanz des CO_2 -Speichers lautet:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = \dot{m}_{CO_2,prod} - \dot{m}_{CO_2}. \quad \text{Gl. 7-2}$$

Außerdem verfügt die DAC-Anlage über zwei Dampfspeicher, die in Abbildung A-10 dargestellt sind. Der Dampfspeicher bei 45,8 °C hält die notwendige Menge an Purge-Dampf vor. Die Abwärme der MeOH-Synthese setzt sich aus ND- und MD-Dampf zusammen (Gl. 4-49). In den Wärmespeicher bei 125 °C wird der ND-Dampf stets dann eingespeist, wenn der Purge-Dampfspeicher vollständig gefüllt ist. Außerdem werden bei 125 °C der MD-Dampf und der zusätzliche Wärmestrom $\Delta\dot{Q}$ eingespeichert.

$$\dot{Q}_{MeOH} = \dot{Q}_{ND} + \dot{Q}_{MD} \quad \text{Gl. A-17}$$

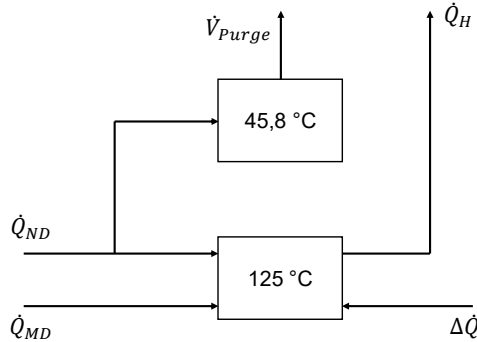


Abbildung A-10: Dampfspeicher der DAC-Anlage

Die benötigte Heizleistung \dot{Q}_H wird aus dem Speicher bei 125 °C bezogen und wird konstant mit 6 MW angenommen. Das Volumen des Purge-Dampfspeichers bei 45,8 °C wird durch Gl. 4-50 beschrieben. Hierbei sind $\rho_{D,100\text{ mbar}}$ die Dichte von Dampf bei 100 mbar, $\Delta h_{v,100\text{ mbar}}$ die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 mbar und \dot{Q}_{ND} der Niederdruckdampf aus der MeOH-Anlage. Die Größe des Purge-Dampfspeichers wird so ausgelegt, dass dieser den Adsorber genau einmal mit Dampf füllen kann. Der Dampfspeicher wird also aufgeladen, solange $V_{45,8} \leq V_{frei}$ gilt.

$$\frac{dV_{45,8}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{ND}}{\rho_{D,100\text{ mbar}} \Delta h_{v,100\text{ mbar}}} - \dot{V}_{Purge} \quad \text{Gl. A-18}$$

Der Purge-Dampfstrom wird mit Gl. 4-51 und $\Delta t_{Purge} = 3,6\text{ s}$ berechnet, .

$$\dot{V}_{Purge} = \frac{V_{45,8}}{\Delta t_{Purge}} \quad \text{Gl. A-19}$$

Der Wärmespeicher bei 125 °C wird durch Gl. 4-54 beschrieben.

$$\frac{dH_{125}}{dt} = \dot{Q}_{ND} + \dot{Q}_{MD} + \Delta\dot{Q} - \dot{Q}_H \quad \text{Gl. A-20}$$

Modellierung der Prozessschritte des DAC-Systems

Im Folgenden wird die mathematische Modellierung des DAC-Zyklus nach Abbildung 4-16 vorgestellt. Zunächst zeigt Gl. A-21 die allgemeine Form der Energiebilanz der festen Phase im Adsorber, aus der sich eine Differentialgleichung für die Temperatur herleiten lässt Gl. A-22.

$$\frac{dH_{fest}}{dt} = \sum_{fest} m_i c_i \frac{dT_{fest}}{dt} = \dot{Q}_H \pm \dot{Q}_{W1} - \dot{Q}_{Konv.} - \dot{Q}_K \quad \text{Gl. A- 21}$$

$$\Rightarrow \frac{dT_{fest}}{dt} = \frac{1}{\sum_{fest} m_i c_i} (\dot{Q}_H \pm \dot{Q}_{W1} - \dot{Q}_{Konv.} - \dot{Q}_K) \quad \text{Gl. A- 22}$$

Hierbei sind \dot{Q}_H die Heizleistung, \dot{Q}_{W1} die Heiz- bzw. Kühlleistung durch Wärmeintegration, $\dot{Q}_{Konv.}$ die Kühlung durch Konvektion und \dot{Q}_K die Kühlleistung. Bei der festen Phase handelt es sich um den Adsorbens und die adsorbierten Stoffe CO_2 und H_2O , siehe Gl. A- 23.

$$\sum_{fest} m_i c_i = m_{Ads} c_{Ads} + m_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O},ad} c_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. A- 23}$$

Nachfolgend werden die einzelnen Prozessschritte mathematisch beschrieben.

Schritt 1: Adsorption

Während der Adsorptionsphase wird Luft durch die Adsorbenschüttung geführt, wobei CO_2 adsorbiert wird. Die Bilanzgleichung für CO_2 im Adsorber lautet:

$$\frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt} = \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{ein}} - \dot{m}_{\text{CO}_2, \text{aus}} = r_{Ad} m_{Ads} \quad \text{Gl. A- 24}$$

Hierbei ist m_{CO_2} die Masse an CO_2 im Adsorber, r_{Ad} die Adsorptionsrate des Adsorbens für CO_2 , m_{Ads} die Masse an Adsorbens im Adsorptionsapparat und $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{ein}}$ und $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{aus}}$ die ein- und austretenden CO_2 -Ströme. Die Sättigungsmasse an CO_2 berechnet sich nach Gl. A- 25 aus, wobei M_{CO_2} die Molmasse von CO_2 ist:

$$m_{\text{CO}_2, \text{sat}} = \kappa_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} m_{Ads} \quad \text{Gl. A- 25}$$

Die Energiebilanz aus Gl. A- 21 vereinfacht sich während der Adsorptionsphase zu Gl. A- 26. Die feste Phase ist in diesem Fall lediglich der Adsorbens, der von der Endtemperatur des letzten Zyklus – 60 °C, siehe Schritt (11) – von der Luft, die den Adsorber durchströmt, auf Umgebungstemperatur gekühlt wird. Die Stoffe H_2O und CO_2 , die während dieses Schritts adsorbiert werden, haben bereits Umgebungstemperatur.

$$\frac{dT_{fest}}{dt} = - \frac{1}{m_{Ads} c_{Ads}} \dot{Q}_{Konv.} \quad \text{Gl. A- 26}$$

Der Konvektionswärmestrom $\dot{Q}_{Konv.}$, der den Adsorbens kühlt, ist proportional zur Differenz von T_{fest} und der Umgebungstemperatur T_U , siehe Gl. A- 27. Dieser Kühlungsvorgang findet

nur statt, solange $T_{fest} > T_U$. Der Wärmeübergangskoeffizient ist hierbei $\alpha_{erzw} = 66 \frac{W}{m^2 K}$. Dabei handelt es sich um einen Durchschnittswert für den Fall von erzwungener Strömung bei Gasen und Dämpfen [353].

$$\dot{Q}_{Konv.} = \alpha_{erzw} A_{Ads} (T_{fest} - T_U) \quad \text{Gl. A- 27}$$

Die Adsorptionsphase endet, sobald der Adsorbens mit CO₂ gesättigt ist, also $m_{CO_2} \geq m_{CO_2,sat}$. Dann geht der Adsorber in den Prozessschritt (2) über.

Schritt 2: Drucksenkung (1) für Wärmeintegration

Der Druck, auf den der Adsorber gesenkt wird, ist vom Standort des Adsorbers abhängig und entspricht dem Satttdampfdruck des verwendeten Wassers. Er beträgt in Patagonien 0,16 bar und in der Westsahara 0,29 bar. Die Druckänderungsarbeit, die in diesem Schritt bereitgestellt werden muss, lässt sich nach Gl. A- 28 berechnen.

$$W_{Druck,1} = V_{frei} \Delta p_1 \quad \text{Gl. A- 28}$$

Die Laufvariable bei diesem Schritt ist die bisher geleistete Arbeit der Vakuumpumpe W_{Vak} . Bei Δt handelt es sich um die Zeitspanne, die seit dem Beginn von Schritt (2) vergangen ist.

$$W_{Vak} = P_{Vak} \Delta t \quad \text{Gl. A- 29}$$

Zudem sind, wie auch in Schritt (1), Energiebilanzen zur Berechnung der Temperaturverläufe nötig. Da nun CO₂ und H₂O am Adsorbens gebunden sind, wird durch T_{fest} nicht lediglich die Temperatur des Adsorbens beschrieben, sondern auch die Temperatur der adsorbierten Stoffe CO₂ und Wasser (Gl. 4-25).

$$\frac{dT_{fest}}{dt} = - \frac{1}{m_{Ads} c_{Ads} + m_{CO_2} c_{CO_2} + m_{H_2O,ad} c_{H_2O}} \dot{Q}_{Konv.} \quad \text{Gl. A- 30}$$

Da der Adsorber nun von der Umgebung abgeschlossen ist, befindet sich in diesem eingeschlossene Luft. Somit ist auch für die Temperatur der Luft eine Gleichung erforderlich (Gl. 4-26).

$$\frac{dT_{Luft}}{dt} = \frac{1}{\rho_{Luft} V_{frei} c_{Luft}} \dot{Q}_{Konv.} \quad \text{Gl. A- 31}$$

Der konvektive Wärmestrom wird mit Gl. 4-27 berechnet, wobei $\alpha_{nat} = 6 \frac{W}{m^2 K}$ [353] einen Durchschnittswert für natürliche Konvektion bei Gasen und Luft darstellt.

$$\dot{Q}_{Konv.} = \alpha_{nat} A_{Ads} (T_{fest} - T_{Luft}) \quad \text{Gl. A- 32}$$

Sobald der erforderliche Druck erreicht wird, also $W_{Vak} \geq W_{Druck,1}$, ist Schritt (2) beendet und der Adsorber geht in Schritt (3) über.

Schritt 3: Vorheizen durch Wärmeintegration

Der Wärmestrom \dot{Q}_{WI} kommt aus einem benachbarten Adsorber in Form von Dampf, der im vorliegenden Adsorber kondensiert und diesen dabei aufheizt:

$$\frac{dT_{fest}}{dt} = \frac{1}{m_{Ads} c_{Ads} + m_{CO2} c_{CO2} + m_{H2O,ad} c_{H2O}} (\dot{Q}_{WI} - \dot{Q}_{Konv.}) \quad \text{Gl. A- 33}$$

Für den Konvektionswärmestrom und die Temperatur der Luft gelten weiterhin die Gleichungen Gl. A- 31 und Gl. A- 32, siehe Schritt (2). Auf die Berechnung von \dot{Q}_{WI} wird bei der Beschreibung von Schritt (10) eingegangen, da \dot{Q}_{WI} von der Temperatur im benachbarten Adsorber abhängig ist, der sich in Schritt (10) befindet. Sobald $\dot{Q}_{WI} = 0$ ist, also der benachbarte Adsorber keine Wärme mehr abgibt, beginnt Schritt (4).

Schritt 4: Drucksenkung (2) auf 100 mbar

Die zu leistende Druckänderungsarbeit beträgt:

$$W_{Druck,2} = V_{frei} \Delta p_2. \quad \text{Gl. A- 34}$$

Die bis zum betrachteten Zeitpunkt geleistete Arbeit W_{Vak} wird, analog zu Schritt (2), mit Gl. A- 29 berechnet. Des Weiteren werden auch in diesem Schritt die Kühlung des Adsorbens und das Aufheizen der Luft durch natürliche Konvektion berücksichtigt (Gl. A- 31 und Gl. A- 32). Sobald der Druck von 100 mbar erreicht wird, also $W_{Vak} \geq W_{Druck,2}$, ist der Schritt beendet.

Schritt 5: Vorheizen (2) auf 60 °C

In diesem Schritt werden der Adsorbens und die adsorbierten Stoffe weiter auf 60 °C aufgeheizt. Die Energiebilanz ist in Gl. A- 35 gegeben. Sobald $T_{fest} \geq 60 \text{ °C}$, ist Schritt (5) beendet.

$$\frac{dT_{fest}}{dt} = \frac{1}{m_{Ads} c_{Ads} + m_{CO2} c_{CO2} + m_{H2O,ad} c_{H2O}} (\dot{Q}_H - \dot{Q}_{Konv.}). \quad \text{Gl. A- 35}$$

Schritt 6: Pre-Purge

In diesem Schritt wird der Adsorber einmal mit Dampf bei 45,8 °C gefüllt. Der zeitliche Verlauf des mit Dampf gefüllten Volumens V_D wird durch Gl. A- 36 beschrieben. Hierbei ist \dot{V}_{Purge} der Volumenstrom des Purge-Dampfes, vergleiche Gl. A- 19.

$$\frac{dV_D}{dt} = \dot{V}_{Purge} \quad \text{Gl. A- 36}$$

Sobald V_D dem freien Volumen des Adsorbers V_{frei} entspricht, also der Adsorber mit Dampf gefüllt wurde, geht der Adsorber in Schritt (7) über.

Schritt 7: Heizen auf 110 °C

Der Adsorber wird auf die Desorptionstemperatur von 110 °C geheizt. Der Verlauf der Temperatur lässt sich erneut mit Gl. A- 35 bestimmen. Der Konvektionswärmestrom zwischen fester Phase und dem Dampf im Adsorber wird mit Gl. A- 37 berechnet.

$$\dot{Q}_{Konv.} = \alpha_{nat} A_{Ads} (T_{fest} - T_{Dampf}) \quad \text{Gl. A- 37}$$

Der Verlauf der Temperatur des Dampfes, der sich im Adsorber befindet, wird mit Gl. A- 38 berechnet. Hierbei ist $\rho_{D,100\text{ mbar}}$ die Dichte von Dampf bei 100 mbar. Nach Erreichen der Desorptionstemperatur, also $T_{fest} \geq 110\text{ °C}$, ist Schritt (7) beendet.

$$\frac{dT_{Dampf}}{dt} = \frac{1}{\rho_{D,100\text{ mbar}} V_{frei} c_{Dampf}} \dot{Q}_{Konv.} \quad \text{Gl. A- 38}$$

Schritt 8: Desorption

In diesem Schritt desorbieren die Stoffe CO₂ und H₂O. Die geforderte Desorptionseenthalpie $H_{Des,gef}$ (Gl. A- 39) wird über die Heizleistung \dot{Q}_H bereitgestellt (Gl. A- 40). Sobald die benötigte Desorptionswärme eingespeist wurde, also $H_{Des} \geq H_{Des,gef}$, gilt es der Desorptionsvorgang abgeschlossen und der Adsorber geht in den Prozessschritt (9) über. Bei $\Delta h_{Des,CO_2}$ und $\Delta h_{Des,H_2O}$ handelt es sich um die spezifischen Desorptionseenthalpien von CO₂ beziehungsweise H₂O, deren Werte der Literatur entnommen sind (siehe Tabelle 4-7). Weiterhin werden in diesem Schritt die Temperaturen der festen Phase und des Dampfes mitberechnet.

$$H_{Des,gef} = m_{CO_2} \Delta h_{Des,CO_2} + m_{H_2O,ad} \Delta h_{Des,H_2O} \quad \text{Gl. A- 39}$$

$$\frac{dH_{Des}}{dt} = \dot{Q}_H \quad \text{Gl. A- 40}$$

Schritt 9: Purge

Die desorbierten Stoffe CO₂ und H₂O werden aus dem Adsorber herausgespült. Hierzu wird, wie in Schritt (6), Dampf als Purge-Gas verwendet. Die Massenbilanz von CO₂ im Adsorber ist:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = -\beta_{CO_2} \dot{V}_{Purge} = -\dot{m}_{CO_2,prod}. \quad \text{Gl. A- 41}$$

Hierbei sind β_{CO_2} die Massenkonzentration von CO₂ im Adsorber (Gl. A- 42) und $\dot{m}_{CO_2,prod}$ der produzierte CO₂-Strom, der den Adsorber verlässt und in den CO₂-Speicher eingespeist wird. Nachdem das CO₂ vollständig aus dem Adsorber herausgespült wurde, also $m_{CO_2} = 0$, ist der Purge-Schritt beendet.

$$\beta_{CO_2} = \frac{m_{CO_2,sat}}{V_{frei}} \quad \text{Gl. A- 42}$$

Schritt 10: Kühlen durch Wärmeintegration

In den Adsorber wird Wasser bei einer bestimmten Siedetemperatur T_s eingespritzt, das verdampft und so den Adsorber kühlt. Die Energiebilanz um die feste Phase, die nur noch aus dem Adsorbens besteht, lässt sich umformen zu:

$$\frac{dT_{fest}}{dt} = -\frac{1}{m_{Ads} c_{Ads}} \dot{Q}_{WI}. \quad \text{Gl. A- 43}$$

Der Wärmestrom der Wärmeintegration \dot{Q}_{WI} lässt sich mit Gl. A- 44 berechnen. Damit das eingespritzte Wasser verdampft, muss zunächst die Wärme vom Adsorbens zum Wasser übertragen werden. Dies geschieht durch Konvektion. Bei $\alpha_{H_2O} = 475 \frac{W}{m^2 K}$ handelt es sich um einen durchschnittlichen Wärmeübergangskoeffizienten für ruhendes Wasser [353].

$$\dot{Q}_{WI} = \alpha_{H_2O} A_{WI} (T_{fest} - T_s) \quad \text{Gl. A- 44}$$

Die für \dot{Q}_{WI} relevante Fläche A_{WI} ist die Grundfläche des zylindrischen Adsorbers (Gl. A- 45), da das Wasser von oben herab auf die Schüttung gegeben wird.

$$A_{WI} = \frac{\pi D^2}{4} \quad \text{Gl. A- 45}$$

Schritt 11: Kühlen (2) auf 60 °C

Im letzten Schritt wird der Adsorbens auf 60 °C gekühlt (Gl. A- 46). Sobald T_{fest} diese Temperatur erreicht, ist der Prozesszyklus beendet und der Adsorber geht wieder in Schritt (1) über.

$$\frac{dT_{fest}}{dt} = -\frac{1}{m_{Ads} c_{Ads}} \dot{Q}_{Kühl} \quad \text{Gl. A- 46}$$

Dynamisches Modellverhalten

Abbildung A-11 zeigt das Durchlaufen der Prozessschritte eines Adsorbers und die beiden von den Prozessschritten abhängigen Größen CO₂-Masse im Adsorber und der Temperatur der festen Phase T_{fest} . In der Adsorptionsphase steigt m_{CO_2} linear an, bis der Adsorbens mit CO₂ gesättigt ist. Die Adsorptionsphase ist mit 2,1 h der zeitintensivste Prozessschritt. Auf die Adsorptionsphase folgen die Prozessschritte, die die Desorption des CO₂ durch Druck- und Temperaturwechsel bewirken. Im Purge-Schritt wird das desorbierte CO₂ schließlich mit Dampf aus dem Adsorber gespült, sodass m_{CO_2} auf Null fällt. Der Temperaturverlauf zeigt, wie die Temperatur während der Adsorptionsphase dem Wert der Umgebungstemperatur in der Westsahara von ca. 300 K gleicht. Die erste Temperaturerhöhung auf ca. 326 K erfolgt durch den Schritt Vorheizen durch Wärmeintegration (Schritt 3). Weitere Temperaturerhöhungen sind die Folge der Schritte Vorheizen auf 60 °C (Schritt 5) und Heizen auf 110 °C (Schritt 7). Die Desorptionsphase findet bei einer konstanten Temperatur von 110 °C bzw. 383,15 K statt. Anschließend finden die Schritte Kühlen durch Wärmeintegration (Schritt 10) und Kühlen auf 60 °C (Schritt 11) statt.

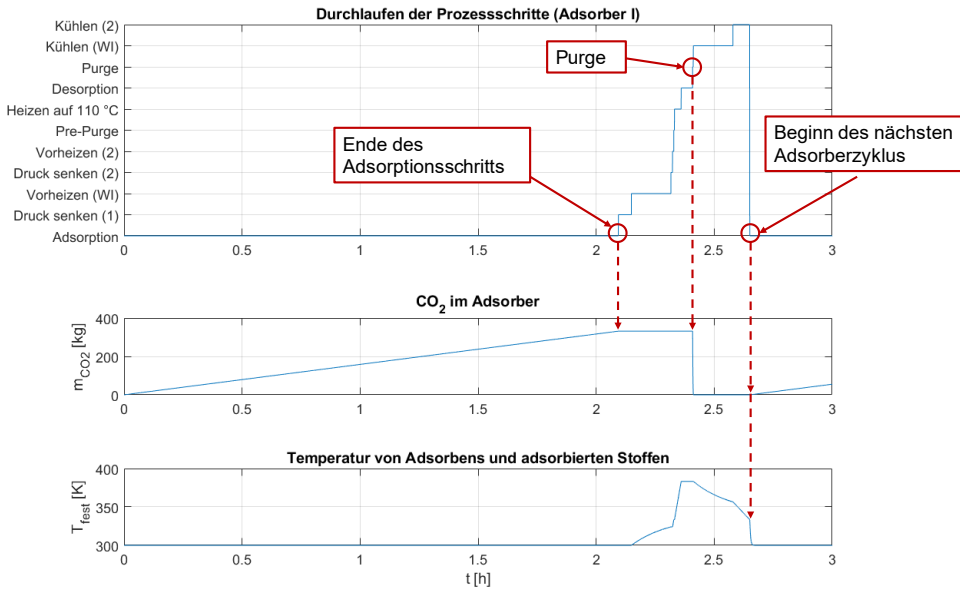


Abbildung A-11: Ablauf der Prozessschritte im Adsorber und deren Einfluss auf die Masse CO₂ im Adsorber und dessen Temperatur für den Standort West-Sahara.

Parametervariation CO₂-Aufnahmekapazität κ_{CO_2}

Abbildung A-12 zeigt eine Parametervariation der DAC-Modells am Standort West-Sahara. Gegenüber dem Basisfall mit einer CO₂-Aufnahmekapazität von 0,955 mol_{CO₂}/kg [284] wurden nun zwei weitere Werte aus Choi et al. [289] ($\kappa_{CO_2} = 0,33 \text{ mol}_{CO_2}/\text{kg}$) und Gebald et al. [283] ($\kappa_{CO_2} = 1,65 \text{ mol}_{CO_2}/\text{kg}$) verwendet. Da bei einem geringeren κ_{CO_2} bei gleicher Adsorbermenge eine geringere CO₂-Menge gebunden wird, muss der Zyklus häufiger durchlaufen werden. Dies resultiert im gezeigten Fall in einer Erhöhung des Heizbedarfes ΣQ_{Heat} und der Desorptionswärme ΣQ_{Des} der kleineren gegenüber der größeren Kapazität um 7,0 MJ/kg_{CO₂}, beziehungsweise 3,6 MJ/kg_{CO₂}. Somit weist die Aufnahmekapazität ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf den thermischen Abscheideaufwand auf.

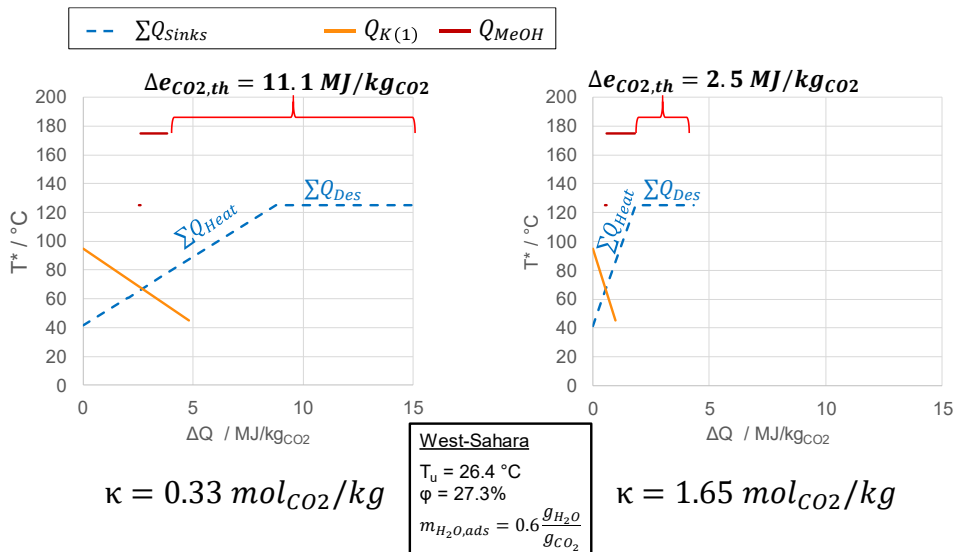


Abbildung A-12: Parametervariation des DAC-Modells am Standort West-Sahara mit gegenüber dem Basisfall ($\kappa=0,955 \text{ mol}_{CO_2}/\text{kg}$) abweichenden CO₂-Aufnahmekapazitäten aus der Literatur [283, 289]

E. Anhang zu Kapitel 5.1

Bestimmung der Wärmetauscherfläche mithilfe des AspenEnergy Analyzers

Die Anzahl der benötigten Wärmetauscher der vorgestellten Prozesssimulationen dieser Arbeit wird mithilfe des AspenEnergy Analyzers bestimmt. Das Vorgehen wird im Folgenden anhand des Beispiels der MtG-TUF Synthese ohne Reformier dargestellt. Das Ergebnis der Analyse ist die Anzahl an Wärmetauschern mit der jeweiligen auszutauschenden Wärmeströmen \dot{Q} . Mithilfe von Gl. 3-1 und der in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Methodik kann die Wärmeübertragungsfläche A bestimmt werden. Diese ist zusammen mit dem Betriebsdruck ausschlaggebend für die Investitionskosten des Wärmetauschers. Abbildung A-13 zeigt das Vorgehen. Die Simulation liefert die in Rot abgebildeten heißen (engl. *hot streams*) und in Blau eingezeichneten kalten (engl. *cold streams*) Prozessströme mit den jeweiligen Temperaturniveaus. Diese werden zunächst nach der in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Methodik mit den in Abbildung A-13 in Weiß eingezeichneten, internen Wärmetauschern verschaltet. Im Anschluss werden zusätzliche Kühl- und Heizbedarfe mit den kalten (engl. *cold utilities*) und heißen Betriebsmitteln (engl. *hot utilities*) auf die vorgeschriebene Temperatur gebracht. Im Beispiel in Abbildung A-13 werden Hochdruckdampfproduktion (engl. *HP Steam Generation*), Kühlluft (engl. *Air*), Kühlwasser (engl. *Cooling water*), Kältemittel 1 (engl. *Refrigerant 1*), sowie Mittel- (engl. *MP Steam*) und Niederdruckdampfproduktion (engl. *LP Steam*) benötigt. Die vollständige Liste der Betriebsmittel ist in Tabelle 3-1 angegeben. Das Ergebnis der Wärmetauscherauslegung ist die in Tabelle A-10 angegebene Auflistung der benötigten Wärmetauscher mit den Wärmeströmen \dot{Q} und der logarithmische Temperaturdifferenz $\Delta\theta$. Zusammen mit der aus der Simulation bekannten Aggregatzuständen der heißen und kalten Ströme zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten kann somit die Wärmeübertragungsfläche A nach Gl. 3-1 berechnet werden. Das Ergebnis für die angegebenen Wärmetauscher ist in der Auflistung der Investitionskosten der MtG-TUF Synthese ohne Reformier in Tabelle A-24 aufgetragen.

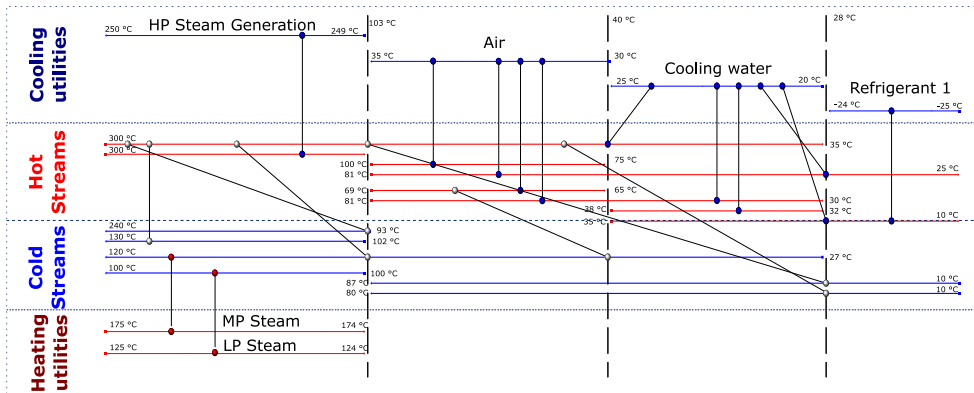


Abbildung A-13: Wärmetauscherlegung im AspenEnergy Analyser am Beispiel der MtG-TUF Synthese ohne Reformier

Tabelle A-10: Ergebnis des in Abbildung A-13 abgebildeten Wärmetauschernetzwerkes

Heat Exchanger	Load (\dot{Q}) kW	$\Delta\theta$ K	Hot T in °C	Hot T out °C	Cold T in °C	Cold T out °C
E-101	31.371	24	125	123	100	100
E-102	11.791	42	25	10	-25	-24
E-103	2.201	50	100	75	35	39
E-104	35.113	50	300	300	249	250
E-105	58.119	68	300	170	93	240
E-106	6.829	45	170	153	102	130
E-107	5.003	23	69	68	26	58
E-108	18.588	40	153	105	58	119
E-109	42.706	55	175	174	119	120
E-110	9.527	44	105	98	10	87
E-111	17.661	40	98	86	10	80
E-112	57.002	32	86	35	21	25
E-113	15.111	33	68	64	31	34
E-114	7.572	19	64	40	30	31
E-115	3.095	14	40	30	21	21
E-116	1.570	14	38	32	21	21
E-117	2.834	20	81	40	34	35
E-118	435	10	40	25	21	21
E-119	7.861	9	35	25	20	21

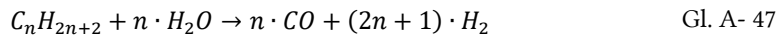
Tabelle A-11: MtG-TUF Reaktorzusammensetzung nach Stahlschmidt [141]

Name	Summenformel	Gew.-%	Name	Summenformel	Gew.-%
Wasserstoff	H ₂	0,64	5-Methyl-t-Hexen	C ₇ H ₁₄	0,14
Wasser	H ₂ O	12,19	Toluol	C ₇ H ₈	0,21
Kohlenstoffmonoxid	CO	2,78	1t,3-Dimethylcyclopentan	C ₇ H ₁₄	0,12
Kohlendioxid	CO ₂	1,83	n-Octan	C ₈ H ₁₈	0,03
Stickstoff	N ₂	2,54	2,2,4-Trimethylpentan	C ₈ H ₁₈	0,07
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	5,54	2,3-Dimethylhexan	C ₈ H ₁₈	0,09
Methanol	CH ₄ O	5,02	2-Methylheptan	C ₈ H ₁₈	0,07
Butanol	C ₄ H ₁₀ O	0,01	3-Methylheptan	C ₈ H ₁₈	0,11
Ethyl-t-Butylether	C ₆ H ₁₄ O	0,03	4-Methylheptan	C ₈ H ₁₈	0,06
Methan	CH ₄	21,29	t-Octen	C ₈ H ₁₆	0,02
Ethan	C ₂ H ₆	4,13	Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	0,06
Ethen	C ₂ H ₄	0,82	1,3-Dimethylbenzol	C ₈ H ₁₀	0,39
Propan	C ₃ H ₈	16,25	1,4-Dimethylbenzol	C ₈ H ₁₀	0,19
Propen	C ₃ H ₆	1,09	1,2-Dimethylbenzol	C ₈ H ₁₀	0,17
n-Butan	C ₄ H ₁₀	3,7	1c,2t,4-Trimethylcyclopentan	C ₈ H ₁₆	0,21
i-Butan	C ₄ H ₁₀	9,7	n-Nonan	C ₉ H ₂₀	0,0002
t-Buten	C ₄ H ₈	0,33	2,3,4-Trimethylhexan	C ₉ H ₂₀	0,09
1-Buten	C ₄ H ₈	0,12	4,4-Dimethylheptan	C ₉ H ₂₀	0,03
i-Buten	C ₄ H ₈	0,37	4-Methyloctan	C ₉ H ₂₀	0,09
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	0,46	2,3,3-Trimethylhexen	C ₉ H ₁₈	0,04
i-Pentan	C ₅ H ₁₂	4,25	1,3-Methylethylbenzol	C ₉ H ₁₂	0,18
2-Methylbuten	C ₅ H ₁₀	0,11	1,4-Methylethylbenzol	C ₉ H ₁₂	0,09
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	0,05	1,3,5-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	0,03
2,3-Dimethylbutan	C ₆ H ₁₄	0,1	1,2,4-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	0,92
2-Methylpentan	C ₆ H ₁₄	0,59	1,1,3-Trimethylcyclohexan	C ₉ H ₁₈	0,21
3-Methylpentan	C ₆ H ₁₄	0,34	n-Decan	C ₁₀ H ₂₂	0,0025
2-Methylpenten	C ₆ H ₁₂	0,07	4-Methylnonan	C ₁₀ H ₂₀	0,09
Benzol	C ₆ H ₆	0,02	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	0,9
Methylcyclopentan	C ₆ H ₁₂	0,11	1,2,3,5-Tetramethylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	0,17
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	0,02	1,4-Methyl-t-Butylbenzol	C ₁₁ H ₁₆	0,01
2,3-Dimethylpentan	C ₇ H ₁₆	0,05	n-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	0
2-Methylhexan	C ₇ H ₁₆	0,26	1,4-Ethyl-t-Butylbenzol	C ₁₂ H ₁₈	0,03
3-Methylhexan	C ₇ H ₁₆	0,35	n-Tridecan	C ₁₃ H ₂₈	0,0002

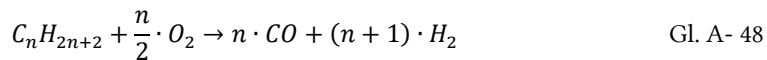
Auslegung der Reformer-Einheit

Reformer ermöglichen grundsätzlich, Kohlenwasserstoffe in Synthesegas ($H_2 + CO$) umzuwandeln. Dabei laufen in einem Reformer verschiedene Reaktionen und Nebenreaktionen zeitgleich ab, wobei die Dampfreformierung und die partielle Oxidation die größte Rolle spielen. [354]

Bei der Dampfreformierung werden Kohlenwasserstoffe unter Zugabe von Wasserdampf in Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt, siehe Gl. A- 47. Dabei handelt es sich um eine stark endotherme Reaktion, die, mit der Ausnahme von Methan ($n = 1$), bei den für Reformer üblichen Betriebstemperaturen von über 500 °C als irreversibel betrachtet werden kann. [354]



Bei der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen handelt es sich um eine exotherme Reaktion mit der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Wird dabei die Zufuhr des Sauerstoffs reguliert, kann so auch das Reaktionsmaß der partiellen Oxidation eingestellt werden. Dementsprechend kann, wenn beide Reaktionen gleichzeitig durchgeführt werden, die benötigte Reaktionswärme für die Dampfreformierung über die partielle Oxidation bereitgestellt werden. So kann ein Reformer durch die Sauerstoffzufuhr in der Gesamtbilanz endotherm, exotherm oder autotherm betrieben werden. [354]

Der Reformer wird in dieser Arbeit autotherm betrieben und eingesetzt, um die nicht nutzbaren leichten Gase der MtG-Synthesen in Synthesegas umzuwandeln und so zu recyceln. Der entsprechende Ausschnitt des Fließbilds der Simulation ist jeweils in grauen Kästen in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-3 dargestellt. Die vorliegenden Gasströme aus den Destillationskolonnen und Phasentrennern werden unter Beimischung von Wasser zusammengeführt. Dabei wird die zugeführte Menge des Wassers über ein Design Spec automatisch so eingestellt, dass nach der Mischung ein H_2O/C -Verhältnis von 0,6 vorliegt. Der Feedstrom wird mit der Abwärme des Produktstroms aufgeheizt und in den Reformer geleitet. Der Reformer wird als Gleichgewichtsreaktor modelliert, bei welchem die Produkte Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan zugelassen werden. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur von 900 °C , der kurzen Verweilzeit und der Gasphasenreaktion kann die Kinetik vernachlässigt [50] und die Produktzusammensetzung über die Minimierung der Gibbs Energie bestimmt werden. Die Sauerstoffzugabe wird über ein Design Spec automatisch so geregelt, dass sich das Gleichgewicht zwischen Dampfreformierung und partieller Oxidation einstellt und somit der autotherme Betrieb erreicht wird. Das entstandene Synthesegas wird abgekühlt und auf den Methanol-Synthesedruck komprimiert.

Tabelle A-12:Reaktor Eingangs- und Ausgangszusammensetzung der MtG-NREL Synthese nach Tan et al. [129, p. 110] (Reaktor Eingang: Stream 1485, Reaktor Ausgang: Stream 1471)

Name	Summenformel	Reaktor Eingang	Reaktor Ausgang
		Gew.-%	Gew.-%
Wasserstoff	H ₂	0,002	0,000
Wasser	H ₂ O	0,018	0,089
Methan	CH ₄	0,096	0,098
Ethan	C ₂ H ₆	0,020	0,021
Ethen	C ₂ H ₄	0,014	0,014
Propan	C ₃ H ₈	0,063	0,065
Propen	C ₃ H ₆	0,001	0,001
I-Butane	C ₄ H ₁₀	0,285	0,289
N-Butane	C ₄ H ₁₀	0,003	0,003
Isobuten	C ₄ H ₈	0,005	0,005
1-Buten	C ₄ H ₈	0,002	0,002
Pentane	C ₅ H ₁₂	0,013	0,016
Pentene	C ₅ H ₁₀	0,009	0,011
Hexane	C ₆ H ₁₄	0,008	0,013
Hexene	C ₆ H ₁₂	0,002	0,003
Benzol	C ₆ H ₆	0,000	0,000
Heptane	C ₇ H ₁₆	0,002	0,007
Isoheptan	C ₇ H ₁₆	0,001	0,003
Trimethylbutan	C ₇ H ₁₆	0,023	0,049
Heptene	C ₇ H ₁₄	0,002	0,007
Trimethylbuten	C ₇ H ₁₄	0,003	0,005
Octane	C ₈ H ₁₈	0,010	0,050
Octenes	C ₈ H ₁₆	0,001	0,002
N-Nonane	C ₉ H ₂₀	0,000	0,001
N-Nonene	C ₉ H ₁₈	0,000	0,000
Methanol	CH ₄ O	0,027	0,000
Dimethylether	C ₂ H ₆ O	0,390	0,247

Tabelle A-13: Massen- und Kohlenstoffbilanz der MtG-NREL-Synthese

	Strom	Massenbilanz		Kohlenstoffbilanz	
		Mit Reformier	Ohne Reformier	Mit Reformier	Ohne Reformier
Edukte [kg/h]	Methanol	150.000	150.000	56.227	56.227
	O ₂	5.467	0	0	0
	Wasserdampf	3.456	0	0	0
	H ₂	1.324	1.226	0	0
Produkte [kg/h]	Benzin	65.144	60.359	54.844	50.815
	Wasser	91.610	80.161	0	0
	Purge 1 + 2	3.605	10.889	1.308	5.347

Tabelle A-14: Zahlenwerte der in Abbildung 5-6 angegebenen Energie- und Methanol Bedarfe der MtG-Synthesen

	Einheit	MtG-TUF (w/ Reformier)	MtG-TUF (w/o Reformier)	MtG-NREL (w/ Reformier)	MtG-NREL (w/o Reformier)
Electricity		0,974	0,447	0,798	0,506
LP Steam		1,640	1,905	-0,425	0,000
MP Steam	MJ/l _{DE}	-0,263	0,461	-0,425	-0,244
HP Steam		0,000	0,000	0,000	0,000
Purge		-1,260	-12,199	-0,312	-4,020
Hydrogen		0,000	0,000	1,970	1,970
Methanol- bedarf	kg _{Methanol} / kg _{Produkt}	2,456	2,976	2,303	2,485

F. Anhang zu Kapitel 5.2

Auslegung des MtO Reaktors

Die Produktverteilung der Alkensynthese wurde ausgehend von der aus Wang und Wei [151] in Abbildung A-14 dargestellten Verteilung der Kohlenwasserstoff-Produkte von ZSM-5 ermittelt. Die dargestellte Verteilung stellt die Grundlage der entstehenden Kohlenwasserstoffe dar und wurde bei 400 °C, 1,1 bar, einer WHSV von 1,1 h⁻¹ und einem Methanolpartialdruck von 0,136 bar experimentell ermittelt. Der Methanolumsatz liegt dabei bei 99 Gew.-%. Der eingesetzte ZSM-5 Katalysator weist mit einem SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis von 500 eine sehr geringe Dichte von Brønsted Zentren auf. Dies zeigt sich in den geringen Produktanteilen von Ethen und Aromaten.

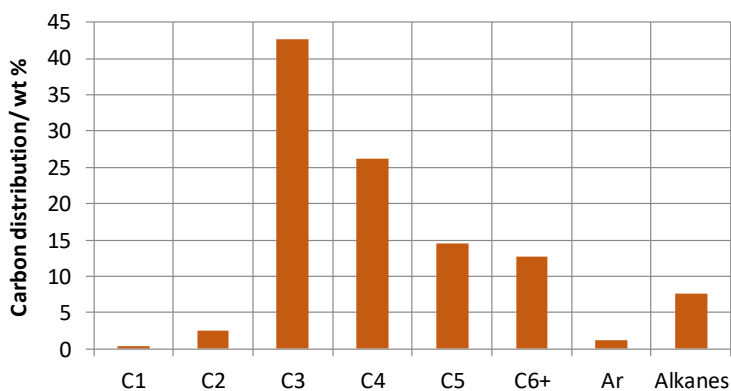


Abbildung A-14: Kohlenstoffproduktverteilung nach Wang und Wei [151]

Zusätzlich zu der dargestellten Verteilung wurden noch zwei weitere Einflussfaktoren auf die MtO-Synthese berücksichtigt, welche nicht in der Verteilung von Wang und Wei [151] aufgeführt sind. Erstens lagert sich während der Reaktion ein Teil des in Methanol gespeicherten Kohlenstoffes auf der äußeren und inneren Oberfläche des Katalysators ab, wodurch dieser deaktiviert wird. Aus Müller et al. [122] geht der Anteil dieser Ablagerungen bezüglich der C-Bilanz mit ca. 1 Gew.-% hervor. Zweitens wurde nach Birke und Bach [153] die Anteile an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Oxygenaten wie Aceton, Formaldehyd, Butanon, etc. entnommen. Diese entsprechen insgesamt etwa 0,35 Gew.-%. Somit konnte durch diese Berücksichtigungen eine aus 30 Komponenten bestehende Produktverteilung ermittelt werden, welche Tabelle A-15 zeigt. Diese wird mithilfe eines R-Yield Reaktors in AspenPlus implementiert. Der Vergleich der eintretenden und austretenden Ströme zeigt, dass die Atombilanz von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit $\pm 0,15$ % nahezu ausgeglichen ist. Diese wurde erreicht, in dem der in Bach et al. [152] beschriebene Aufbau eines mehrstufigen Quenchreaktors im Rahmen eines großtechnischen MtP-Prozesses unter Verwendung von ZSM-5 als Katalysator verwendet wurde, welcher in im Prozessfließbild der Alken-Synthese in Abbildung 5-10 dargestellt ist. Der Reaktor besteht im Inneren aus sechs

Festbetten, die jeweils seitlich mit gasförmigen Methanol bzw. DME beaufschlagt werden. Zusätzlich werden auch flüssige Ströme an Wasser seitlich eingespeist, welche die adiabate Temperaturerhöhung durch ihre Verdampfung, maßgebend kontrollieren. Die Höhe der Festbetten und die seitlichen Massenströme an DME/MeOH nehmen von oben nach unten hin zu. Somit ergibt sich ein selbstkühlender Reaktor, dessen maximale Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Ausgang weniger als 15 °C beträgt [152]. Auf Grundlage dieses Reaktorkonzeptes wird in dieser Arbeit ein Teil des Reaktorproduktes als Recyclestrom wieder in den Reaktor zurückgeführt, siehe Abbildung 5-10. Dieser Strom wird so groß gewählt, dass der in Wang und Wei [151] angegebene Methanolpartialdruck nicht überschritten wird. Zudem wird dem Reaktor so viel flüssiges Wasser zugeführt, dass die entstehende Reaktionswärme der exothermen MtO-Reaktion durch die Verdampfung des Wassers aufgenommen wird und somit ein insgesamt adiabater Reaktor vorliegt.

Tabelle A-15:Produktzusammensetzung der implementierten Reaktoren der MtK Synthese

	MtO	MtA	C3-Oligo	C4+Oligo	Hydrierung
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Wasserstoff	0,01%	1,63%	0,00%	0,00%	24,51%
Wasser	61,19%	46,63%	0,00%	0,08%	0,00%
Methanol	0,14%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
CO	0,10%	0,79%	0,24%	0,00%	0,00%
Methan	0,11%	1,65%	0,37%	0,00%	0,00%
Ethen	0,93%	0,60%	2,28%	0,00%	0,00%
Ethan	0,01%	1,32%	1,24%	0,00%	0,00%
Propen	16,16%	0,50%	16,50%	0,63%	0,00%
Propan	0,15%	1,10%	0,66%	0,04%	0,00%
DME	0,11%	0,44%	0,00%	0,00%	0,00%
Buten	9,51%	0,25%	0,00%	2,06%	0,00%
Butan	0,48%	0,55%	0,00%	4,42%	0,02%
Penten	5,04%	0,08%	0,18%	1,38%	0,00%
Pentan	0,50%	0,10%	0,00%	7,53%	0,01%
Aceton	0,03%	0,44%	0,00%	0,00%	0,00%
Hexen	2,65%	0,04%	40,13%	0,86%	0,00%
Hexan	0,66%	0,13%	0,06%	6,78%	0,36%
Butanon	0,03%	0,44%	0,00%	0,00%	0,01%
Benzol	0,11%	1,56%	0,00%	0,00%	0,00%
Hepten	0,32%	0,00%	0,67%	2,00%	0,00%
Heptan	0,68%	0,14%	0,00%	0,02%	0,32%

Toluol	0,09%	8,51%	0,00%	0,00%	0,00%
Octan	0,31%	0,06%	0,00%	0,00%	1,25%
Octen	0,27%	0,00%	0,47%	29,52%	0,00%
Xylol	0,27%	16,66%	0,00%	0,00%	0,00%
Nonen	0,00%	0,00%	15,18%	17,25%	0,00%
Nonan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	24,58%
Mesitylen	0,00%	9,77%	0,00%	0,00%	0,00%
Decen	0,00%	0,00%	0,69%	3,18%	0,00%
Decan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	4,43%
C10-Aromate	0,00%	4,13%	0,00%	0,00%	0,00%
Durol	0,00%	1,77%	0,00%	0,00%	0,00%
Undecen	0,00%	0,00%	0,57%	2,54%	0,00%
Undecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	3,75%
C11- Aromate	0,00%	0,70%	0,00%	0,00%	0,00%
Dodecen	0,00%	0,00%	8,96%	10,88%	0,00%
Dodecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	22,80%
Tridecen	0,00%	0,00%	0,87%	3,42%	0,00%
Tridecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	5,18%
Tetradecen	0,00%	0,00%	0,45%	1,27%	0,00%
Tetradecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	2,05%
Pentadecen	0,00%	0,00%	5,11%	0,44%	0,00%
Pentadecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	5,74%
Hexadecen	0,00%	0,00%	0,00%	3,79%	0,00%
Hexadecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	4,71%
Heptadecen	0,00%	0,00%	0,00%	0,69%	0,00%
Heptadecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%
Octadecem	0,00%	0,00%	2,37%	0,33%	0,00%
Octadecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Nonadecen	0,00%	0,00%	0,00%	0,10%	0,00%
Nonadecan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Eicosen	0,00%	0,00%	2,30%	0,04%	0,00%
Eicosan	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Ruß Oligo	0,00%	0,00%	0,70%	0,73%	0,00%
Ruß MtO	0,10%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

Auslegung des C₃-Oligomerisierungsreaktors

Die Produktverteilung der Alkensynthese wurde auf Basis von Page et al. [161] entwickelt, welche in Abbildung A-15 in Gelb dargestellt ist und eine experimentelles Ergebnis einer Reaktion von Propen über HZSM-23 Katalysator bei 205 °C und 37 bar widerspiegelt. HZSM-23 besteht dabei, wie der in Kapitel 2.3.1 vorgestellte ZSM-22 Katalysator, aus parallel laufenden Kanälen mit zehn Siliziumatomen, welchen den Ablauf des Aromatenzyklus unterdrücken. Gegenüber der Verteilung aus Page et al. [161] besteht die C₃-Fraktion der C₃-Oligomerisierung dieser Arbeit nur zu etwa 90 Gew.-% aus Propen und zusätzlich werden Hexen-reiche Recycleströme in den Reaktor zurückgeführt, um den Anteil an C₉+ Fraktion zu erhöhen, siehe Abbildung 5-11. Daher wurde die Produktverteilung von Page et al. [161] angepasst, sowie zusätzlich Cracking nach Mathys et al. [355] berücksichtigt. Das Ergebnis ist die in Blau aufgetragenen Produktverteilung in Abbildung A-15 dessen genaue Zahlenwerte auch in Tabelle A-15 in Spalte „C₃-Oligo“ aufgetragen sind. Innerhalb der Berechnung wurde angenommen, dass Hexen als Zwischenprodukt immer im Kreis zirkuliert wird. Diese wird zu gleichen Mengen aus frischem Propen gebildet und reagiert dann weiter zu höheren Alkenen. Durch die Rückführung an Hexen ist der Anteil an Propen im Reaktorfeed geringer als in der ursprünglichen Verteilung von Page et al. [161]. Somit ist der Anteil an Propen auf im Reaktorprodukt in der angepassten Produktverteilung gegenüber der ursprünglichen Verteilung nach Page et al. [161] in Abbildung A-15 geringer und der Hexen-Anteil erhöht. Zusätzlich wurde Cracking der rückgeführten Alkene berücksichtigt, indem die Cracking-Rate aus Mathys et al. [355] miteingerechnet wurde. Hierdurch entstehen die in Abbildung A-15 gezeigten Anteil an C₇, C₈, C₁₀, C₁₁, C₁₃ und C₁₄ Fraktionen im Reaktorprodukt. Die Reaktionsbedingungen in Mathys et al. [355] sind dabei ähnlich wie in Page et al. [161]. Das zu 5 Gew.-% in der C₃-Fraktion enthaltenen Ethen wird als inert betrachtet, da dieses sich nach Page et al. [161] bei moderaten Temperaturen und hohen Drücken passiv verhält.

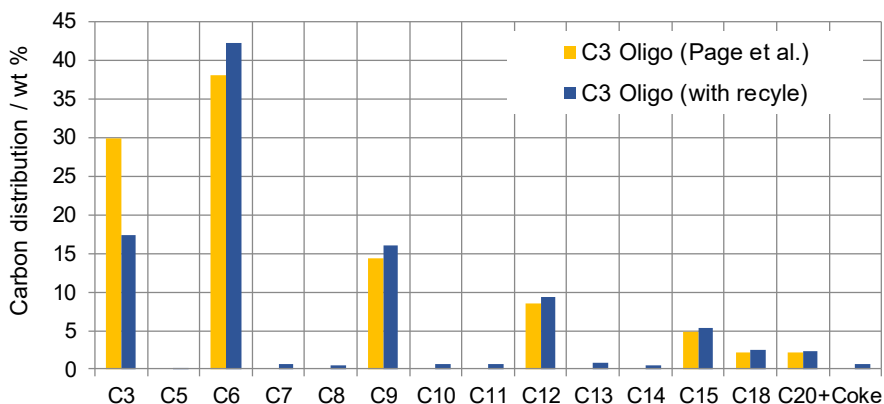


Abbildung A-15: Vergleich des C₃-Oligomerisierungsproduktes nach Page et al. [161] zum angepassten Reaktorprodukt, welches den Recyclestrom und Cracking berücksichtigt.

Auslegung des C₄-Oligomerisierungsreaktors

Die Prozessmodellierung der C₄-Oligomerisierung ist aus dem Patent von Kuechler et al. [162] entnommen, welches eine Oligomerisierung eines Alkengemisches zur Herstellung von Flugtreibstoff beschreibt. Die im Patent beschriebene Ausgangszusammensetzung und die Produktverteilung der C₄-Fraktion der in dieser Arbeit implementierten MtO-Synthese sind dabei in Abbildung A-16 gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Edukt Zusammensetzung des beschriebenen Oligomerisierungsprozesses aus Kuechler et al. [162] gut mit der Produktzusammensetzung der C₄-Fraktion des MtO Prozesses (vergleiche Abbildung 5-10) übereinstimmen. Folglich kann die Produktverteilung des Oligomerisierungsreaktors der Literaturquelle in die Prozesssimulation dieser Arbeit implementiert werden.

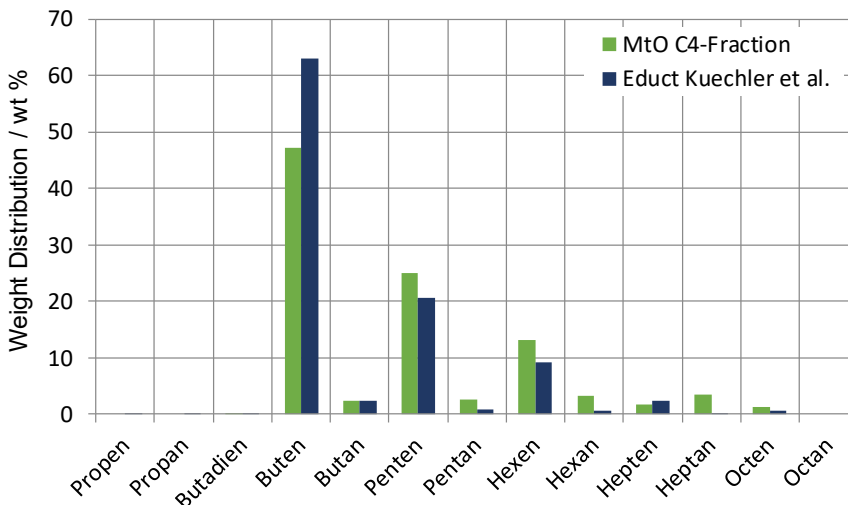


Abbildung A-16: Vergleich des C₃-Oligomerisierungsproduktes nach Page et al. [161] zum angepassten Reaktorprodukt, welches den Recyclestrom und Cracking berücksichtigt

Die Gewichtsverteilung der implementierten R-Yield Verteilung des Reaktors ist in Abbildung A-17 dargestellt. Zu erkennen ist der charakteristische Peak bei der Kohlenstoffkettenlänge zwölf, der aus der zweifachen Verkettung des in großen Mengen im Edukt enthaltenen Butens resultiert. Die genaue Produktverteilung der einzelnen Komponenten ist in Tabelle A-15 aufgelistet.

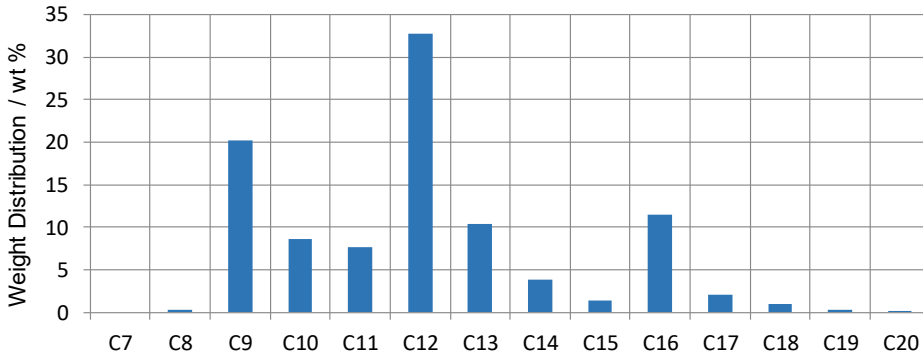


Abbildung A-17: Gewichtsverteilung des implementierten C₄-Oligomerisierungsreaktors. Produktverteilung stammt aus Kuechler et al. [162]

Auslegung des Aromaten-Synthese-Reaktors

Die Produktverteilung des MtA-Reaktors beruht auf dem Patent von Ou et al. [164]. Im darin beschriebenen Prozess wird Methanol bei 450 °C und 1 bar über einen mit 1 Gew.-% Nickel versetzten ZSM-5 Katalysator zu einer aromatenreichen Kohlenwasserstoffmischung umgesetzt. Dabei kann die Ausbeute der C₈ und C₉₊ Aromate noch durch die Rezyklierung von Benzol und Toluol gesteigert werden, was nach Abbildung 5-14 ebenfalls in die Prozessmodellierung mit aufgenommen wurde. Die in Ou et al. [164] gezeigte Produktverteilung ist in Abbildung A-18 dargestellt. Die darin nicht spezifizierten Zusammensetzung der C₈ und C₉₊ Aromaten wird durch die Verteilung in O'Neill und McCarthy [163] angenommen. Somit ergibt sich die in Tabelle A-15 angegebene R-Yield Zusammensetzung des MtA-Reaktors.

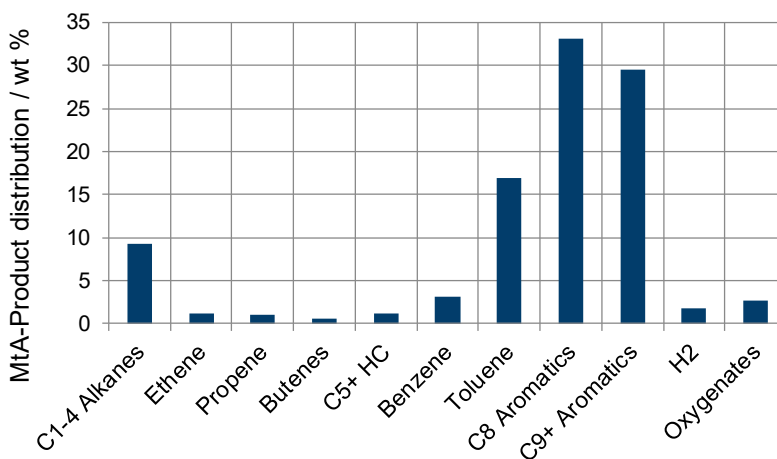


Abbildung A-18: Produktverteilung des MtA Prozesses nach Ou et al. [164]

Auslegung des Hydrierungs-Reaktors

Zur Abbildung der Hydrierung wurden für die in Tabelle A-15 aufgeführten Alkene und Aromaten die jeweiligen Reaktionsgleichungen im RStoic-Reaktor implementiert. Diese sind allgemein für die Hydrierung von Alkene mit $n \geq 2$ zu den jeweiligen Alkanen in Gl. A- 49 und für die Hydrierung der enthaltenen Aromaten zu Cycloalkanen in Gl. A- 50 angegeben.



Tabelle A-16: Zahlenwerte der in Abbildung 5-16 angegebenen Energiebedarfe und Leistungskennzahlen der Einzelschritte der Methanol-zu-Kerosin Synthese

	Einheit	MTO & MTA	C3 Oligo	C4 Oligo	Hydro	Σ MtK
LP Steam		0,110	0,000	0,000	0,000	0,000
MP Steam		0,112	-0,876	-0,385	0,000	-1,039
HP Steam		-0,266	0,513	0,774	0,603	1,624
Purge		-1,823	-2,266	-3,209	-0,531	-7,830
Cooling Water	MJ/l _{DE}	0,557	0,437	0,000	0,000	0,994
Refrigerant 1		0,021	0,016	0,000	0,000	0,037
Refrigerant 2		0,000	0,030	0,000	0,000	0,030
Electricity		0,294	0,047	0,030	0,093	0,464
Hydrogen		0,000	0,000	0,000	1,729	1,729
Carbon Yield	-	0,950	0,907	0,883	0,918	0,817
Carbon Yield with By-Product	-				0,996	0,907
Methanol-to-Fuel	-					0,756
Methanol-to-Fuel with By-Product	-					0,841

Tabelle A-17: Gegenüberstellung der wichtigsten Kenngrößen des produzierten MtK-Kraftstoffes mit der gültigen ASTM D7566 Norm.

		MtK	Berechnung über	ASTM D7566	Erfüllt
Dichte	kg /m ³	772,45	[206] & AspenPlus	775-840	✗
Flammpunkt	°C	39,14	[207] & AspenPlus	38 (min)	✓
Gefrierpunkt	°C	-57,77	[209]	47 (max)	✓
Unterer Heizwert	MJ/kg	43,95	[209]	42,8 (min)	✓
Aromatengehalt	Vol.-%	8,31	AspenPlus	8 (min)	✓
Rauchpunkt	mm	30,60	[204]	25 (min)	✓
Wasserstoffgehalt	Gew.-%	14,90	AspenPlus	Keine Vorgabe	
Cetanzahl	-	57,10	[208] & AspenPlus	Keine Vorgabe	
Molmasse	g/mol	151,30	AspenPlus	Keine Vorgabe	
H/C Verhältnis	mol/mol	2,09	AspenPlus	Keine Vorgabe	
T50-T10	°C	40,01	AspenPlus	15 (min)	✓
T90-T10	°C	96,97	AspenPlus	40 (min)	✓

Tabelle A-18: Massen- und Kohlenstoffbilanz der MtK-Synthese

	Strom	Massenbilanz	Kohlenstoffbilanz
Edukte [kg/h]	Methanol	150.000	56.228
	H ₂	736	0
Produkte [kg/h]	Kerosin	54.012	45.934
	Wasser	83.921	0
	Purge 1	6.582	5.495
	Purge 2	333	199
	Purge 3	1.805	1159
	Heavy By-Product	4.060	3.476

G. Anhang zu Kapitel 5.3

Tabelle A-19: Zusammensetzung des C₅₊ Nebenproduktes der Buten Hydratisierung

	Gew.-%
Buten	1,09
Penten	44,02
Pentan	3,37
Aceton	0,12
Hexen	23,86
Hexan	5,93
Butanon	0,13
Benzol	0,95
Hepten	2,86
Heptan	6,10
Wasser	3,07
Toluol	0,82
Octan	2,76
Octen	2,41
Xylol	2,43

Tabelle A-20: Zahlenwerte der in Abbildung 5-24 angegebenen Energiebedarfe und Leistungskennzahlen der Einzelschritte der Mt-Butanol Synthese

	Einheit	MtO	Oxo-Synthesis	Hydrogenation	Σ Mt-Butanol
LP Steam		-0,027	-0,281	-0,385	-0,693
MP Steam		0,000	0,000	0,000	0,000
HP Steam		0,000	-0,243	0,000	-0,243
Purge		-0,200	-4,195	-1,102	-5,497
Cooling Water	MJ/l _{DE}	0,018	0,000	0,000	0,018
Refrigerant		0,000	0,310	0,875	1,184
Electricity		0,330	0,184	0,237	0,751
Hydrogen		0,000	2,840	0,000	2,840
Carbon Yield	-	0,996	0,891	0,451	0,649
Carbon Yield with By-Product	-			0,960	0,929
Methanol-to-Fuel	-				0,550
Methanol-to-Fuel with By-Product	-				0,798

Tabelle A-21: Massen- und Kohlenstoffbilanz der Mt-Butanol-Synthese

	Strom	Massenbilanz	Kohlenstoffbilanz
Edukte [kg/h]	Methanol	150.000	56.228
	ATR-O ₂	6.971	0
	ATR-H ₂ O	6.310	0
	H ₂	1.216	0
	H ₂ O Hydratisierung	4.522	0
Produkte [kg/h]	Butanol	55.698	36.510
	Wasser	87.317	0
	Purge 1	5.484	2.971
	Purge 2	1.622	1.236
	C ₅₊ Nebenprodukt	18.899	15.650

Tabelle A-22: Zahlenwerte der in Abbildung 5-26 gezeigten Energiebedarfe der modellierten Kraftstoffrouten in MJ/l_{DE}

	MtG-TUF (w/ Ref.)	MtG-TUF (w/o Ref.)	MtG- NREL (w/ Ref.)	MtG- NREL (w/o Ref.)	MtK	MtK (w/ By- Pr.)	Mt- Butanol	Mt- Butanol (w/ By- Pr.)
Methanol Demand	41,59	50,39	37,08	40,02	45,18	45,18	59,92	59,92
Electrolysis	0,00	0,00	2,82	2,82	1,91	1,91	4,18	4,18
Electricity	0,97	0,45	0,71	0,40	0,38	0,38	1,21	1,21
HP Steam	0,00	-10,01	-0,28	-3,19	-3,66	-3,66	-5,99	-5,99
MP Steam	0,00	0,00	-0,57	-0,19	-0,80	-0,80	0,00	0,00
LP Steam	0,12	0,00	-0,38	0,00	0,00	0,00	-0,71	-0,71
By-Product	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	4,04	0,00	16,23

H. Anhang zu Kapitel 6.2

Tabelle A-23: Kostenkomponenten der MtG-TUF Synthese mit Reformer (L, H, D in m)

Komponente	Beschreibung	Druck, inkl. Sicherheitsfaktor 1,5/ bar	Z-Wert, inkl. Einheit	C_p^0 in Mio. EUR	C_{BM} in Mio. EUR	FCI_{2019} in Mio. EUR
Verdichter, inklusive Antrieb						
C-1			2040 kW	0,76	3,63	4,67
C-2			184 kW	0,25	1,18	1,51
C-3	Radial-verdichter		490 kW	0,31	1,32	1,71
C-ATR-1			3960 kW	1,49	7,11	9,14
C-ATR-2			4250 kW	1,55	7,44	9,56
C-ATR-3			2980 kW	1,07	4,81	6,21
Pumpen						
P-1	Kreiselpumpe	6.5	81 kW	0,01	0,06	0,07
Kolonnen						
T-1		9	H: 34,2 m; D: 2,44 m	0,13	1,43	1,75
T-2		1.5	H: 34,2 m; D: 4,88 m	0,50	4,82	5,94
T-3		10	H: 16,4 m; D: 1,07 m	0,02	0,21	0,26
Behälter						
V-1	Vertikal	10.5	L: 10,3 m; D: 2,56 m	0,05	1,02	1,22
V-2	Vertikal	2	L: 6,07 m; D: 1,52 m	0,004	0,03	0,15
V-3a	Vertikal	9	L: 2,54 m; D: 0,63 m	0,002	0,02	0,04
V-3b	Vertikal	18	L: 0,27 m; D: 0,07 m	0,02	0,12	0,02
V-4	Vertikal	135	L: 5,47 m; D: 1,37 m	0,01	1,41	1,67
Reaktoren						
R-MeOH	Behälter	150	L: 6,06 m; D: 1,51 m	0,02	2,11	2,50
R-MtG	Tan et al. [129]		218 kg/s	-	-	4,56
Reformer	C. Baliban et al. [356]	6	19.895 Nm ³ /h	-	-	0,46
Katalysator						
ZSM-5 (MtG)			22t @ 59.000 €/t			1,31
Wärmetauscher						
E-102		90	14 m ²	0,03	0,15	0,19
E-104		7	877 m ²	0,18	0,81	1,05
E-106	Luftkühler	1	740 m ²	0,16	0,74	0,96
E-107		1	11000 m ²	1,02	4,57	5,91
E-116		54	23 m ²	0,04	0,18	0,22
E-126		18	696 m ²	0,16	0,75	0,96

Anhang

E-128		7	57300 m ²	4,29	19,32	24,94
E-130		6	1660 m ²	0,25	1,15	1,48
E-132		1	2360 m ²	0,31	1,40	1,80
E-101		6	17 m ²	0,02	0,12	0,16
E-103		1	904 m ²	0,09	0,56	0,71
E-105		7	287 m ²	0,05	0,29	0,36
E-108		100	3790 m ²	0,38	2,45	3,08
E-109		7	4260 m ²	0,44	2,70	3,40
E-110		6	1140 m ²	0,14	0,84	1,06
E-111		6	162 m ²	0,04	0,22	0,28
E-112		7	23700 m ²	2,32	14,29	18,02
E-113		100	140 m ²	0,03	0,22	0,28
E-114		100	376 m ²	0,05	0,35	0,44
E-115		54	209 m ²	0,04	0,26	0,32
E-117		90	647 m ²	0,07	0,48	0,60
E-118	Rohrbündel- Wärme- übertrager	7	1450 m ²	0,16	0,97	1,23
E-119		7	6370 m ²	0,64	3,95	4,98
E-120		7	2170 m ²	0,24	1,46	1,84
E-121		6	555 m ²	0,07	0,41	0,52
E-122		6	458 m ²	0,06	0,37	0,47
E-123		90	1270 m ²	0,15	0,95	1,19
E-124		9	550 m ²	0,07	0,41	0,52
E-125		18	24 m ²	0,02	0,13	0,16
E-127		18	67 m ²	0,03	0,16	0,21
E-129		7	3930 m ²	0,38	2,38	3,00
E-131		6	82 m ²	0,03	0,17	0,22
E-133		1	88 m ²	0,03	0,18	0,22
E-134		1	565 m ²	0,07	0,42	0,52
E-135		6	119 m ²	0,03	0,20	0,25
E-136		7	929 m ²	0,09	0,57	0,72
Σ aller Komponenten				18,33	101,31	135,05

Tabelle A-24: Kostenkomponenten der MtG-TUF Synthese ohne Reformier (L, H, D in m)

Komponente	Beschreibung	Druck, inkl. Sicherheitsfaktor 1,5/ bar	Z-Wert, inkl. Einheit	C_p^0 in Mio. EUR	C_{BM} in Mio. EUR	FCI_{2019} in Mio. EUR
Verdichter, inklusive Antrieb						
C-1	Radial-verdichter		2040 kW	0,68	3,20	4,12
C-2			184 kW	0,24	1,17	1,50
Pumpen						
P-1	Kreiselpumpe	6,5	81 kW	0,01	0,06	0,07
Kolonnen						
T-1		9	H: 34,2 m; D: 2,29 m	0,12	1,22	1,50
T-2		1,5	H: 34,2 m; D: 4,57 m	0,44	4,12	5,08
Behälter						
V-1	Vertikal	10,5	L: 10,3 m; D: 2,56 m	0,04	0,64	0,78
V-2	Vertikal	2	L: 6,07 m; D: 1,52 m	0,02	0,12	0,15
Reaktoren						
R-MtG	Tan et al. [129]		180 kg/s	-	-	3,77
Katalysator						
ZSM-5 (MtG)			22t @ 59.000 €/t			1,31
Wärmetauscher						
E-103	Luftkühler	1	629 m ²	0,15	0,68	0,88
E-113		7	5670 m ²	0,52	2,33	3,01
E-114		1	5610 m ²	0,51	2,32	3,00
E-117		1	2060 m ²	0,29	1,29	1,66
E-101	Rohrbündel-Wärmeübertrager	1	761 m ²	0,08	0,50	0,63
E-102		7	237 m ²	0,04	0,26	0,33
E-104		7	8740 m ²	0,86	5,30	6,69
E-105		7	17500 m ²	1,72	10,57	13,33
E-106		7	1890 m ²	0,19	1,16	1,46
E-107		1	182 m ²	0,04	0,23	0,29
E-108		7	5780 m ²	0,57	3,52	4,44
E-109		9	458 m ²	0,06	0,37	0,47
E-110		7	2690 m ²	0,27	1,68	2,11
E-111		7	8970 m ²	0,88	5,40	6,81
E-112		7	22200 m ²	2,19	13,46	16,98
E-115		1	190 m ²	0,04	0,24	0,30
E-116		6	91 m ²	0,03	0,18	0,22
E-118		1	36 m ²	0,02	0,14	0,17

Anhang

E-119	7	736 m ²	0,08	0,49	0,62
Σ aller Komponenten			10,07	60,64	81,67

Tabelle A-25: Kostenkomponenten der MtG-NREL Synthese mit Reformier (L, H, D in m)

Komponente	Beschreibung	Druck, inkl. Sicherheitsfaktor 1,5/ bar	Z-Wert, inkl. Einheit	C_p^0 in Mio. EUR	C_{BM} in Mio. EUR	FCI_{2019} in Mio. EUR
Verdichter, inklusive Antrieb						
C-1			8.550 kW	2,88	13,67	17,57
C-2			200 kW	0,25	1,18	1,52
C-3			146 kW	0,24	1,16	1,49
C-ATR-1	Radialverdichter		2.290 kW	0,81	3,91	5,02
C-ATR-2			761 kW	0,41	1,84	2,38
C-ATR-3			1.180 kW	0,55	2,52	3,24
C-ATR-4			805 kW	0,43	1,92	2,48
Pumpen						
P-1		15,5	169 kW	0,02	0,13	0,17
P-2	Kreiselpumpe	15,5	7 kW	0,004	0,02	0,03
P-3		13,5	60 kW	0,01	0,06	0,08
Kolonnen						
T-1		15	H:20,7; D: 2,59	0,10	2,49	2,98
T-2		10	H: 29,3; D: 1,52	0,05	0,70	0,85
T-3		20	H: 37,2; D: 2,44	0,14	4,57	5,47
T-4		7	H: 37,2; D: 2,29	0,13	1,80	2,19
T-5		24	H:15,2; D: 0,91	0,02	0,25	0,30
Behälter						
V-1	Horizontal	11	L: 8,57; D: 2,14	0,03	0,40	0,49
V-2	Vertikal	9	L: 3,26; D: 0,82	0,01	0,05	0,06
V-3	Vertikal	27	L: 1,97; D: 0,49	0,00	0,03	0,04
V-4	Vertikal	135	L: 3,99; D:1,00	0,01	0,60	0,71
Reaktoren						
R-DME	Behälter	24	L: 4,90; D: 1,29	0,01	0,19	0,24
R-MtG	Tan et al. [129]	9	193 kg/s	-	-	4,05
Reformer	C. Baliban et al. [356]	5	6.871 Nm ³ /h	-	-	0,30
R-MeOH	Behälter	150	L: 5,48; D:1,37	0,01	1,26	1,50
Katalysator						
BEA (MtG)			8t @ 59000 €/t	-	-	0,46
Wärmetauscher						
E-101		10	262 m ²	0,10	0,44	0,57
E-105	Luftkühler	7	808 m ²	0,17	0,78	1,00

E-107		7	740 m ²	0,16	0,74	0,96
E-108		5	164 m ²	0,08	0,36	0,46
E-113		16	15 m ²	0,03	0,14	0,18
E-114		5	12.400 m ²	1,10	4,93	6,37
E-115		14	414 m ²	0,12	0,57	0,73
E-118		14	2.650 m ²	0,33	1,53	1,97
E-120		14	129 m ²	0,07	0,33	0,42
E-121		6	16.400 m ²	1,30	5,85	7,56
E-125		1	1.990 m ²	0,28	1,26	1,63
E-129		1	2.390 m ²	0,31	1,40	1,81
E-130		90	6 m ²	0,03	0,13	0,17
E-131		16	380 m ²	0,12	0,55	0,70
E-133		64	8 m ²	0,03	0,13	0,17
E-140		90	121 m ²	0,07	0,35	0,45
E-102		16	280 m ²	0,05	0,29	0,36
E-103		5	428 m ²	0,06	0,36	0,45
E-104		16	4.180 m ²	0,43	2,70	3,40
E-106		16	3.270 m ²	0,34	2,13	2,68
E-109		6	19.700 m ²	1,92	11,89	14,99
E-110		6	3.600 m ²	0,36	2,24	2,82
E-111		7	313 m ²	0,05	0,30	0,38
E-112		8	13.400 m ²	1,32	8,18	10,31
E-116		6	1.920 m ²	0,19	1,16	1,47
E-117		10	114 m ²	0,03	0,19	0,24
E-119		16	623 m ²	0,07	0,45	0,56
E-122	Rohrbündel- Wärme- übertrager	5	855 m ²	0,09	0,54	0,68
E-123		16	351 m ²	0,05	0,32	0,41
E-124		6	113 m ²	0,03	0,19	0,24
E-126		6	127 m ²	0,03	0,20	0,25
E-127		5	547 m ²	0,07	0,41	0,52
E-128		16	3.980 m ²	0,39	2,43	3,06
E-132		16	7 m ²	0,02	0,12	0,15
E-134		16	66 m ²	0,03	0,16	0,21
E-135		100	134 m ²	0,03	0,22	0,27
E-136		100	76 m ²	0,03	0,18	0,22
E-137		100	1.550 m ²	0,16	1,07	1,35
E-138		100	167 m ²	0,04	0,24	0,30
E-139		90	53 m ²	0,02	0,16	0,20

E-141	16	61 m ²	0,03	0,16	0,20
E-142	28	21 m ²	0,02	0,13	0,16
Σ aller Komponenten			16,26	94,68	124,67

Tabelle A-26: Kostenkomponenten der MtG-NREL Synthese ohne Reformier (L, H, D in m)

Komponente	Beschreibung	Druck, inkl. Sicherheitsfaktor 1,5/ bar	Z-Wert, inkl. Einheit	C_p^0 in Mio. EUR	C_{BM} in Mio. EUR	FCI_{2019} in Mio. EUR
Verdichter, inklusive Antrieb						
C-1	Radialverdichter		2.640 kW	2,77	12,14	16,81
C-2			185 kW	0,25	8,97	1,51
Pumpen						
P-1	Kreiselpumpe	15,5	169 kW	0,02	0,13	0,17
P-2		15,5	7 kW	0,00	0,02	0,03
P-3		13,5	60 kW	0,01	0,06	0,08
Kolonnen						
T-1		15	H:20,7; D: 2,59	0,10	2,49	2,98
T-2		10	H: 29,3; D: 1,52	0,05	0,70	0,85
T-3		20	H: 37,2; D: 2,44	0,14	4,57	5,47
T-4		7	H: 37,2; D: 2,29	0,13	1,80	2,19
Behälter						
V-1	Horizontal	11	L: 8,35; D: 2,09	0,03	0,38	0,46
V-2	Vertikal	9	L: 3,18; D: 0,80	0,005	0,05	0,06
Reaktoren						
R-DME	Behälter	24	L: 4,90; D: 1,29	0,01	0,19	0,23
R-MtG	Tan et al. [129]	9	179 kg/s	-	-	3,75
Katalysator						
BEA (MtG)			8t @ 59000 €/t	-	-	0,46
Wärmetauscher						
E-101		10	250	0,10	0,43	0,56
E-102		16	522	0,14	0,64	0,83
E-103		5	13700	1,16	5,24	6,77
E-104		14	368	0,12	0,53	0,69
E-105		1	2450	0,32	1,42	1,83
E-106	Luftkühler	14	2390	0,31	1,44	1,85
E-107		14	138	0,07	0,34	0,44
E-108		1	1840	0,27	1,21	1,57
E-122		7	643	0,15	0,69	0,89
E-123		16	887	0,18	0,84	1,08
E-124		6	14000	1,18	5,31	6,86
E-109		5	508	0,06	0,39	0,49
E-110		16	3870	0,38	2,38	3,00

E-111	Rohrbündel- Wärme- übertrager	8	12400	1,22	7,58	9,56
E-112		6	18200	1,80	11,07	13,96
E-113		16	3030	0,32	2,02	2,55
E-114		16	3690	0,37	2,30	2,90
E-115		6	182	0,04	0,23	0,29
E-116		6	2310	0,25	1,52	1,92
E-117		6	120	0,03	0,20	0,25
E-118		6	4510	0,45	2,80	3,53
E-119		9	559	0,07	0,42	0,52
E-120		9	290	0,05	0,29	0,37
E-121		9	106	0,03	0,19	0,24
<hr/> Σ aller Komponenten				12,58	80,99	97,98

Tabelle A-27: Kostenkomponenten der Methanol-zu-Kerosin Synthese (L, H, D in m)

Komponente	Beschreibung	Druck, inkl. Sicherheits- faktor 1,5/ bar	Z-Wert, inkl. Einheit	C_p^0 in Mio. EUR	C_{BM} in Mio. EUR	FCI_{2019} in Mio. EUR
Verdichter, inklusive Antrieb						
C-1			1.420 kW	0,61	2,85	3,67
C-2			1.380 kW	0,60	2,80	3,61
C-3			959 kW	0,48	2,17	2,80
C-4	Radialverdichter		350 kW	0,28	1,22	1,58
C-5			307 kW	0,27	1,21	1,56
C-6			247 kW	0,26	1,20	1,54
C-7			1.230 kW	0,56	2,59	3,34
Pumpen						
P-1		3	23 kW	0,01	0,04	0,04
P-2		3,5	1 KW	0,00	0,02	0,02
P-3		23	12 KW	0,01	0,03	0,04
P-4		23	29 kW	0,01	0,05	0,07
P-5		37	40 kW	0,01	0,07	0,08
P-6	Kreiselpumpe	37	75 kW	0,01	0,09	0,12
P-7		69	402 kW	0,05	0,45	0,56
P-8		7	22 kW	0,01	0,03	0,04
P-9		25	79 kW	0,01	0,09	0,11
P-10		25	10 kW	0,005	0,03	0,04
P-11		2	0,2 kW	0,003	0,02	0,02
P-12		25	1 kW	0,003	0,019	0,02
Kolonnen						
T-1		32,3	H: 27,3; D: 1,8	0,06	2,31	2,76
T-2		5,3	H: 27,3; D: 2,0	0,08	0,87	1,06
T-3		7,5	H: 18,7; D: 2,3	0,07	1,05	0,28
T-4		20,3	H: 16,4; D: 0,8	0,02	0,23	2,01
T-5		3	H: 19,8; D: 3,3	0,15	1,64	0,40
T-6		10	H: 27,3; D: 1	0,03	0,33	1,62
T-7		1,5	H: 18,7; D: 3,4	0,15	1,31	1,62
T-8		3	H: 11,2; D: 1,8	0,03	0,27	0,34
T-9		3	H: 27,3; D: 1,7	0,06	0,49	0,61
Behälter						
V-1	Mixer			-	-	-
V-2	Horizontal	3	L: 7,85; D: 1,96	0,03	0,24	0,30

V-3	Vertikal	7,5	L: 3,74; D: 0,94	0,01	0,06	0,07
V-4	Horizontal	17,3	L: 5,71; D: 1,43	0,01	0,20	0,24
V-5	Horizontal	32,3	L: 5,3; D: 1,33	0,01	0,27	0,32
V-6	Horizontal	36	L: 9,69; D:2,42	0,04	0,68	0,83
V-7	Vertikal	3	L:4,1; D: 1,02	0,01	0,06	0,07
V-8	Vertikal	2,3	L: 3,44; D: 0,86	0,01	0,04	0,05
Reaktoren						
R-DME	Behälter	4,5	L: 7,45; D 1,86	0,02	0,17	0,21
R-MtO	Behälter	4	L: 12,7; D:3,16	0,06	0,64	0,79
R-Oligo C3	Behälter	56	L: 12,6; D: 3,14	0,06	5,03	5,96
R-Olig C4+	Behälter	104	L: 5,24; D: 1,31	0,01	0,95	1,13
R-Hydro	Behälter	38	L: 6,62; D: 1,65	0,02	0,73	0,86
R-MtA	Behälter	3	L: 9,88; D: 2,47	0,04	0,29	0,36
Katalysator						
Summe			107t @ 59000 €/t			6,31
Wärmetauscher						
E-102		11,5	1260	0,22	0,99	1,28
E-103		21,5	2260	0,30	1,43	1,84
E-106		21,5	634	0,15	0,72	0,93
E-110		5	1030	0,20	0,88	1,14
E-111		2,1	12900	1,12	5,05	6,52
E-121		1,5	82	0,06	0,26	0,34
E-124	Luftkühler	2	1660	0,25	1,14	1,47
E-136		5	37	0,04	0,19	0,25
E-142		7	233	0,09	0,42	0,54
E-144		69	122	0,07	0,35	0,45
E-146		1,6	3000	0,36	1,60	2,07
E-148		24,5	1910	0,27	1,31	1,69
E-149		1	1160	0,21	0,94	1,22
E-150		1	973	0,19	0,86	1,11
E-101		3,5	187	0,04	0,24	0,30
E-104		2	6	0,02	0,12	0,15
E-105		3,5	11	0,02	0,12	0,15
E-107	Rohrbündel- Wärme- übertrager	39,7	119	0,03	0,20	0,25
E-108		39,7	187	0,04	0,24	0,31
E-109		8,9	134	0,03	0,21	0,26
E-112		1,5	6	0,02	0,12	0,15
E-113		2	175	0,04	0,23	0,29

Anhang

E-114	2	34	0,02	0,14	0,17
E-115	2	180	0,04	0,23	0,29
E-116	2,1	434	0,06	0,36	0,45
E-117	3,1	28	0,02	0,13	0,17
E-118	2,6	963	0,09	0,58	0,74
E-119	2,1	714	0,08	0,48	0,61
E-120	2,1	627	0,07	0,44	0,56
E-122	2	215	0,04	0,25	0,32
E-123	8,9	649	0,07	0,46	0,57
E-125	1,5	51	0,02	0,15	0,19
E-126	37	3070	0,33	2,08	2,62
E-127	13,5	4	0,02	0,12	0,15
E-128	37	142	0,03	0,22	0,27
E-129	5	15	0,02	0,12	0,15
E-130	9	284	0,05	0,29	0,36
E-131	5	129	0,03	0,20	0,25
E-132	13,5	50	0,02	0,15	0,19
E-133	37	71	0,03	0,17	0,21
E-134	5	12	0,02	0,12	0,15
E-135	13,5	25	0,02	0,13	0,17
E-137	37	228	0,04	0,27	0,33
E-138	5	6	0,02	0,12	0,15
E-139	69	513	0,06	0,41	0,52
E-140	39,7	99	0,03	0,19	0,24
E-141	69	10	0,02	0,13	0,16
E-143	7	24	0,02	0,13	0,16
E-145	69	76	0,03	0,18	0,22
E-147	39,7	23	0,02	0,13	0,17
E-151	39,7	19	0,02	0,13	0,16
E-152	39,7	142	0,03	0,22	0,27
E-153	24,5	10300	1,02	6,46	8,13
Σ aller Komponenten			10,34	65,64	89,29

Tabelle A-28: Kostenkomponenten der Methanol-zu-Butanol Synthese (L, H, D in m)

Komponente	Beschreibung	Druck, inkl. Sicherheitsfaktor 1,5/ bar	Z-Wert, inkl. Einheit	C_p^0 in Mio. EUR	C_{BM} in Mio. EUR	FCI_{2019} in Mio. EUR
Verdichter, inklusive Antrieb						
C-MtO-1			1.510 kW	0,63	2,97	3,82
C-MtO-2			1.610 kW	0,66	3,10	3,99
C-MtO-3			1.120 kW	0,53	2,41	3,11
C-MtO-4	Radialverdichter		406 kW	0,28	1,23	1,60
C-1			2.290 kW	0,81	3,90	5,01
C-2			299 kW	0,27	1,21	1,56
C-3			1.560 kW	0,65	3,04	3,91
C-4			1.730 kW	0,69	3,26	4,19
Pumpen						
P-MtO-1		3	24 kW	0,01	0,04	0,05
P-MtO-2		3,5	1 kW	0,003	0,02	0,02
P-MtO-3		23	13 kW	0,01	0,03	0,04
P-MtO-4	Kreiselpumpe	23	33 kW	0,01	0,08	0,10
P-1		25	40 kW	0,01	0,06	0,07
P-2		60	72 kW	0,01	0,11	0,13
P-3		60	14 kW	0,01	0,05	0,06
Kolonnen						
T-MtO-1		32,3	H: 24,7; D: 1,8	0,06	1,25	1,50
T-1		30	H: 28; D: 2,3	0,10	4,20	5,01
T-2		20	H: 28; D: 1,5	0,05	1,02	1,23
T-3		5	H: 28; D: 2	0,08	0,88	1,08
T-4		7,5	H: 24; D: 1,2	0,03	0,31	0,38
Behälter						
V-MtO-1	Mixer			-	-	-
V-MtO-2	Horizontal	3	L: 8,07; D: 2,02	0,02	0,18	0,22
V-MtO-3	Vertikal	7,5	L: 3,85; D: 0,96	0,01	0,06	0,08
V-MtO-4	Horizontal	17,3	L: 5,87; D: 1,47	0,01	0,21	0,26
V-MtO-5	Horizontal	32,3	L: 5,45; D: 1,36	0,01	0,29	0,34
V-1	Vertikal	21	L: 2,53; D: 0,63	0,004	0,04	0,05
V-2	Horizontal	21	L: 5,89; D: 1,47	0,01	0,25	0,30
V-3	Horizontal	36,6	L: 6,39; D: 1,6	0,02	0,48	0,57
V-4	Horizontal	7,5	L: 4,89; D: 1,22	0,01	0,25	0,30

Reaktoren						
R-DME	Behälter	4,5	L: 7,45; D 1,86	0,02	0,17	0,21
R-MtO	Behälter	4	L: 12,7; D:3,16	0,059	0,643	0,789
Reformer	C. Baliban et al. [356]		8698 Nm ³ /h	-	-	0,35
R-Oxo	Behälter	21	L: 10,8; D: 2,64	0,04	1,22	1,46
R-Hydro	Behälter	37	L: 7,81; D: 1,95	0,02	0,83	0,99
R-Hydra	Behälter	90	L:4,75; D: 1,19	0,01	0,63	0,75
Katalysator						
Summe			76t @ 59000 €/t	-	-	4,48
Wärmetauscher						
E-119		14	635 m ²	0,15	0,70	0,90
E-121		13,5	64 m ²	0,05	0,24	0,31
E-123		13,5	2.430 m ²	0,31	1,45	1,86
E-124		24,7	3.090 m ²	0,36	1,73	2,22
E-127		14	867 m ²	0,18	0,82	1,06
E-131	Luftkühler	2,1	7.970 m ²	0,64	2,87	3,71
E-132		5	128 m ²	0,07	0,32	0,41
E-133		5	1.160 m ²	0,21	0,94	1,21
E-134		11,5	1.410 m ²	0,23	1,06	1,36
E-135		5	133 m ²	0,07	0,32	0,42
E-136		21,5	701 m ²	0,16	0,76	0,98
E-137		21,5	6.050 m ²	0,54	2,56	3,29
E-101		3,5	13 m ²	0,02	0,12	0,15
E-102		3,5	71 m ²	0,03	0,16	0,21
E-103		20	366 m ²	0,05	0,33	0,42
E-104		14	25 m ²	0,02	0,13	0,17
E-105		24,7	14.500 m ²	1,42	9,00	11,33
E-106		39,7	412 m ²	0,06	0,36	0,45
E-107		21,5	648 m ²	0,07	0,46	0,58
E-108	Rohrbündel- Wärme- übertrager	3,1	1.350 m ²	0,15	0,92	1,17
E-109		13,5	334 m ²	0,05	0,31	0,40
E-110		5	209 m ²	0,04	0,25	0,31
E-111		5	147 m ²	0,03	0,21	0,27
E-112		60	103 m ²	0,03	0,19	0,24
E-113		3,1	968 m ²	0,09	0,59	0,74
E-114		14	676 m ²	0,08	0,47	0,59

E-115	60	48 m ²	0,02	0,15	0,19
E-116	60	27 m ²	0,02	0,14	0,17
E-117	2,3	21 m ²	0,02	0,13	0,16
E-118	14	774 m ²	0,08	0,51	0,65
E-120	60	725 m ²	0,08	0,51	0,64
E-122	13,5	1.460 m ²	0,16	0,99	1,25
E-125	14	451 m ²	0,06	0,37	0,47
E-126	14	4 m ²	0,02	0,12	0,15
E-128	20	1.240 m ²	0,14	0,90	1,13
E-129	14	325 m ²	0,05	0,31	0,39
E-130	3	726 m ²	0,08	0,49	0,61
<hr/> Σ aller Komponenten			11,00	66,33	88,59

Abbildung A-19 und Abbildung A-20 zeigen die variierten Kostenparameter der ökonomischen Analyse der Umwandlungskosten.

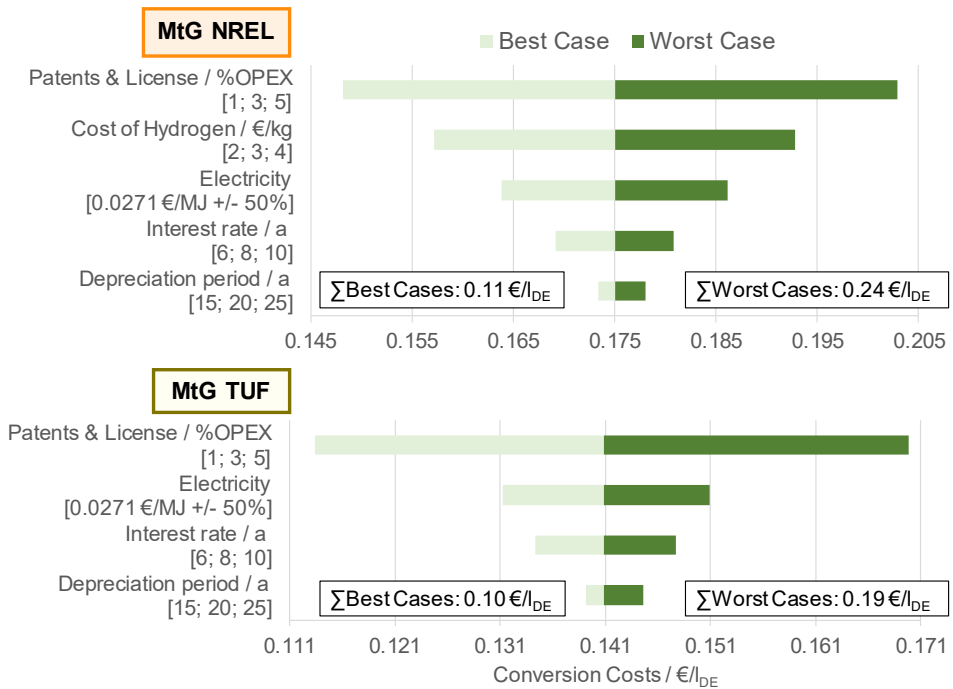


Abbildung A-19: Effekt der Haupt-Einflussfaktoren auf die Umwandlungskosten der MtG-Routen

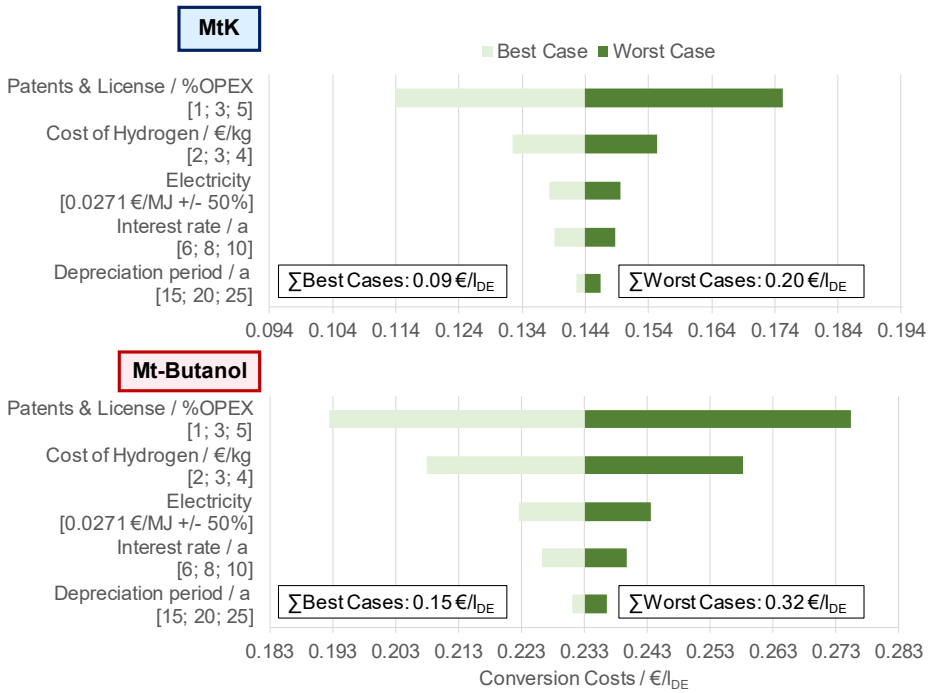


Abbildung A-20: Effekt der Haupt-Einflussfaktoren auf die Umwandlungskosten der MtK- und Mt-Butanolroute.

Bestimmung des Einflusses einer Nebenprodukt-Vergütung auf die Produktgestehungskosten

Tabelle A-29 zeigt das Ergebnis der Berücksichtigung einer Vergütung des Nebenproduktes der MtK und Mt-Butanol Synthese auf die jeweiligen Produktgestehungskosten. Beide Synthesen weisen einen Eingangsmassenstrom an Methanol von 150 t/h vor, vergleiche Kapitel 3.3.1. Mit den in Kapitel 5.2.2 und 5.3.2 bestimmten Methanolbedarfen der jeweiligen Routen und den unteren Heizwerten der Produkte kann der der Produktstrom in Mio. l_{DE} berechnet werden, auf welchen die Produktgestehungskosten normiert sind. Mithilfe der in Tabelle A-18 und Tabelle A-21 gezeigten Massenströmen der Nebenprodukte (Heavy By-Product und C₅₊ Nebenprodukt) und der angenommenen Vergütung von 1 €/kg können die absoluten Einnahmen durch den Verkauf der Nebenprodukte zu 32,4, beziehungsweise 151,2 Mio.€ bestimmt werden. Diese Einnahmen werden wiederum auf den Produktstrom in l_{DE} bezogen, wodurch sich die Reduktion der Produktgestehungskosten von 0,06 und 0,38 €/l_{DE} ergibt.

Tabelle A-29: Bestimmung des Einflusses einer Vergütung auf die Produktgestehungskosten

	MtK	Mt-Butanol
Eingang Methanol t/h	150	150
Methanolbedarf / kg/kg	2,78	2,69
Unterer Heizwert Produkt / MJ/kg	43,95	32,14
Produktstrom / Mio. l _{DE}	529,0	399,4
Nebenprodukte / t/h	4,1	18,9
Vergütung Nebenprodukte / €/kg	1	1
Einnahmen durch Nebenprodukte in Mio. €/a	32,4	151,2
Auswirkung Nebenprodukt auf Produkt / €/l_{DE}	- 0,06	- 0,38

Tabelle A-30: Produktgestehungskosten nach Abbildung 7-2 der drei definierten Szenarien in €/l_{DE}

	MtG-TUF	MtG-NREL	MtK	Mt-Butanol
Optimistisch	0,96	0,95	1,04	1,41
Basisfall	1,39	1,35	1,50	2,03
Pessimistisch	1,82	1,75	1,97	2,65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Gesamtfließbild der methanolbasierten Kraftstoffsynthese der in dieser Arbeit betrachteten Zielprodukte Benzin, Kerosin und Butanol. Die in Rot angegebenen Prozessschritte der CO ₂ -Abtrennung (engl. <i>CO₂-sequestration</i>) und Methanol-zu-Zielproduktsynthese (engl. <i>Methanol-to-X synthesis</i>) werden detailliert betrachtet. Die restlichen Prozessschritte zur Bestimmung der Gesamteffizienz und Kosten (engl. <i>Overall efficiencies and costs</i>) werden der Literatur entnommen.	4
Abbildung 1-2: Schematischer Aufbau der Arbeit mit Kapitelnummern in Klammern. Ergebniskapitel sind in Grün dargestellt. Schwarze Pfeile repräsentieren den Informationsfluss zwischen den Kapiteln.	6
Abbildung 2-1: Vereinfachter Überblick der Syntheserouten basierend auf Wasserstoff und Kohlendioxid (eigene Darstellung)	8
Abbildung 2-2: Methanolgestehungskosten (Cost of methanol) als Funktion der Wasserstoffkosten nach Zusammenstellung von Nyári et al. [100] und Erweiterung durch Daten von Schemme [50]	14
Abbildung 2-3: Prinzipskizze des Dualzyklus zur Bildung von Alkenen aus Methanol, bestehend aus Alkenzyklus (links) und Aromatenzyklus (rechts) [116]	16
Abbildung 2-4: GCMS der Produktverteilung von SAPO-34, ZSM-22, ZSM-5 und BEA bei 400 °C und gesamtem Methanolumsatz [117]. Katalysatorgeometrien aus Yarulina et al. [116].	18
Abbildung 2-5: Qualitative Übersicht der Folgeprodukte von Methanol über Reaktionen an Zeolithen.....	20
Abbildung 2-6: Schematisches Prozessfließbild der konventionellen MtG-Synthese nach Schmidt et al. [113].	21
Abbildung 2-7: Vergleich des konventionellen MtG Prozesses von ExxonMobil [113] gegenüber zwei innovativen Verfahren von MtG-NREL [129] und MtG-TUF [128, 137, 138]	21
Abbildung 2-8: Veranschaulichung der Bildungsmöglichkeit langkettiger Kohlenwasserstoffe aus Methanol am Beispiel des schematisch aufgetragenen MtSynfuels-Verfahrens [159].	25
Abbildung 2-9: Prozessablauf der Oxo-Synthese am Beispiel der Butanolsynthese aus Propen und Synthesegas [59].	27
Abbildung 2-10: Schemazeichnung der kombinierten Butanolsynthese aus den Produkten Propen und Buten der MtO-Synthese	28
Abbildung 2-11: Einfluss der Destillationskurve auf Verbrennungseigenschaften und Emissionseigenschaften des Ottomotors, nach Dabelstein et al. [40]	32
Abbildung 2-12: Ternäres Diagramm der Abhängigkeit geforderter Kraftstoffeigenschaften von der Zusammensetzung der enthaltenen Stoffgruppen in Gew.-% (nach de Klerk [69])	34
Abbildung 2-13: Eigenschaften getesteter Testtreibstoffe des „National Jet Fuel Combustion Program“ des AIAA; nach [199].	35
Abbildung 2-14: Links: Typische C-Verteilung in Gewichtsprozent von Jet A-1 nach Edwards [201]	36
Abbildung 2-15: Prozessbedingte CO ₂ -Emissionen der deutschen Industrie für das Jahr 2018 [214].	38
Abbildung 2-16: Weltweite Stahl-, Zement- und Ammoniakherstellung 2018 und die daraus resultierenden, prozessbedingten CO ₂ -Emissionen. Eigene Darstellung auf Basis der Produktionsmengen der jeweiligen Industrien [218-220] und den Emissionsfaktoren des Umweltbundesamtes [217]	39
Abbildung 2-17: Status quo der Nutzung von CO ₂ aus Biogasanlagen zur PtF-Anwendung [262]: (i) Prozessfließbild einer Biogasaufbereitungsanlage, (ii):	

	Energiebilanz des Blockheizkraftwerkes (engl. <i>Combined Heat and Power, CHP</i>) mit resultierender Abhängigkeit des Verhältnisses der Enthalpieströme b zu a und der verfügbaren Kohlenstoffatome zur PtF-Nutzung von Wärmebedarfsverhältnis cf ; (iii) graphische Kohlenstoffbilanz für $cf = 0,3$	43
Abbildung 2-18:	Minimale Trennarbeit Δg_{min} in Abhängigkeit des Volumengehaltes an CO_2 X_{CO_2} für $T = 293$ K (eigene Darstellung).....	45
Abbildung 2-19:	Die drei Schritte und technologischen Herausforderungen der DAC-Technologie nach Ping et al. [271].....	45
Abbildung 2-20:	Adsorptionsisotherme (<i>Total</i>) bei 25 °C des amin-funktionalisierten Adsorptionsmaterials APMS nach Li et al. [284]. Diese ergibt sich aus der Summe der Chemi- und Physisorption.....	47
Abbildung 2-21:	Auflistung der analysierten CO_2 -Aufnahmekapazitäten (CO_2 - <i>capacity</i>) in der wissenschaftlichen Literatur nach mehreren Adsorptions-/Desorptionszyklen [280]. Die Daten entstammen den Quellen [283, 285-291].....	48
Abbildung 2-22:	Absorptionsprozess zur Abtrennung von CO_2 aus der Umgebungsluft nach Keith et al. [229].....	49
Abbildung 2-23:	Schema und qualitativer Verlauf der wichtigsten Kenngrößen des Adsorptionsverfahrens (nach [296]).....	51
Abbildung 2-24:	Wärmeintegration nach Ping et al. [271] durch Verdampfen von Wasser bei Desorptionsdruck im zu kühlenden Adsorber I und anschließende Kondensation dieses Dampfes im zu heizenden Adsorber II.....	51
Abbildung 2-25:	Literaturrecherche zum Abtrennungsaufwand von Technologien zur Separation von CO_2 aus den Industrie- und Biogasquellen, sowie der Umgebungsluft. Die Zahlenwerte sind in Tabelle A-4 im Anhang inklusive der Literaturverweise aufgeführt.	53
Abbildung 2-26:	Berechnete CO_2 -Preise in €/t (Ordinate) für den gesamten Bereich der in Adler et al. [300] angegebenen CO_2 -Abscheidungskosten für Biogasanlagen, inklusive des angegebenen typischen Intervalls von 0,7-1,5 ct/kWh _{Ho}	54
Abbildung 2-27:	Qualitative Darstellung der Abhängigkeit der Produktgestehungskosten (<i>Net Production Costs</i>) von Kapital- und Betriebskosten auf Basis von Turton et al. [311] und Towler und Sinnott [312] in Anlehnung an Schemme [50]. Die Einflussfaktoren (eng. <i>Influencing factors</i>) auf die Hauptkostenkomponenten nach Turton et al. [311] sind in Rot aufgetragen.....	57
Abbildung 3-1:	Betrachtetes System innerhalb dieser Arbeit. 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.....	60
Abbildung 3-2:	Ein- und austretende Stoffströme der Prozessmodellierung, ohne Betriebsmittel (MtX-Synthese: Synthese von Verkehrskraftstoffen aus Methanol).....	60
Abbildung 3-3:	Übersicht der innerhalb dieser Arbeit bestimmten Leistungskennzahlen (engl.: <i>Key Performance Indicators, KPI</i>). In den Ergebniskapiteln 4-6 werden die Eingangswerte zur Berechnung von fünf internen Kennzahlen (Internal KPI) bestimmt. Diese teilen sich einmal in Kategorie I: Energetische Kennzahlen (grün) und Kategorie II: Ökonomische Kennzahlen (rot) auf. Aus den internen Kennzahlen lassen sich durch die Verwendung von Literaturdaten externe Kennzahlen (External KPI) zur Einordnung der Ergebnisse dieser Arbeit in den Gesamtkontext bestimmen.....	72
Abbildung 3-4:	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 3-6 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 dieser Dissertation analysiert, die restlichen der Literatur entnommen.....	73
Abbildung 4-1:	Konzept der zweifachen Kopplung einer Oxyfuel-Verbrennung mit einer Power-to-Fuel Synthese: Die Elektrolyse liefert den für den Oxyfuel-Betrieb benötigten Sauerstoff (O_2). Aus dem entstehenden Abgas kann CO_2 für die Kraftstoffsynthese durch Kondensation mit geringem Aufwand abgetrennt werden.....	80
Abbildung 4-2:	Prozessfließbild des Biogas-Oxyfuel-Prozesses. Das vorgestellte Modell analysiert die thermodynamischen Zustandsänderungen im BHKW (engl. <i>combined heat and power: CHP</i>).....	81
Abbildung 4-3:	Prozessfließbild des Biogas-Oxyfuel-Prozesses. Das vorgestellte Modell analysiert die thermodynamischen Zustandsänderungen im BHKW (engl. <i>combined heat and power: CHP</i>). (S1-S5: Schritt 1- Schritt 5, welche nachfolgend im Fließtext vorgestellt werden.....	82
Abbildung 4-4:	(a): Berechnete Abhängigkeit des Wirkungsgrades eines idealen Otto-Motors vom Verdichtungsverhältnis ϵ und dem Isentropenkoeffizienten κ	84
Abbildung 4-5:	Modell der CO_2 -Abtrennung aus dem Abgas der Oxyfuel-Verbrennung zur Berechnung der Wärmeübertragungsfläche und des Druckverlustes im System. Der thermodynamischer Zustand des eintretenden Abgasmassenstroms sind der Literatur entnommen [260].....	85
Abbildung 4-6:	Ergebnisse der Prozessmodellierung des Basismodells. Die maximale Temperatur in S3 wird zur Auslegung des folgenden Oxyfuel-Modells verwendet.....	86
Abbildung 4-7:	Ergebnisse der Prozessmodellierung des Oxyfuel-Modells.....	87
Abbildung 4-8:	Qualitativer Vergleich des Einkommens (engl. <i>income</i>) während des Basisbetriebes (engl. <i>regular operation</i>) gegenüber dem Oxyfuel-Betrieb. Reduziertes Einkommen durch Stromverkauf (engl. <i>revenue for electricity</i>) des BHKW Betreibers entsteht durch den geringeren Wirkungsgrad während des Oxyfuel-Betriebes und den Kosten des zusätzlichen Equipments, welche durch entsprechende Vergütung des CO_2 (engl. <i>revenue for CO₂</i>) allerdings ausgeglichen werden können.....	89
Abbildung 4-9:	Durch die berechneten Wirkungsgraddifferenz hervorgerufener Umsatzverlust (engl.: <i>Loss in revenue: LIR</i>) in Abhängigkeit der Einspeisevergütung (engl. <i>feed-in tariff</i>) des produzierten Stroms.....	90
Abbildung 4-10:	(a): Investitionskosten FCI des Wärmetauschers (engl.: <i>Heat Exchanger</i>) und des Gebläses (engl.: <i>Fan</i>) in Abhängigkeit der ursprünglichen Leistung des BHKW im Basismodell (engl.: <i>initial biogas electric output</i>).....	91
Abbildung 4-11:	CO_2 -Vergütungspreis, bzw. CO_2 -Grenzpreise (engl.: <i>Break-even CO₂-prices</i>) in Abhängigkeit der ursprünglichen Leistung des BHKW im Basismodell (engl.: <i>initial biogas electric output</i>) und der Einspeisevergütung (engl.: <i>feed-in tariff</i>) der Stromerzeugung des BHKW.....	93
Abbildung 4-12:	Zusammensetzung der CO_2 -Vergütung für drei betrachtete Systemgrößen in jährliche Kapitalkosten (<i>ACC</i>), Umsatzverluste (<i>LIR</i>) und Betriebskosten für das Gebläse (<i>Fan</i>).	94
Abbildung 4-13:	Oberste Prozessebene des in Matlab-Simulink implementierten Modells zur Analyse der Methanolsynthese aus Windstrom und CO_2 aus der Umgebungsluft. Wind wird über eine Windenergieanlage WEC (engl.: <i>Wind Energy Converter</i>) zu Strom und dann in einer Elektrolyse (engl.: <i>Electrolysis</i>) in Wasserstoff umgesetzt. Dieser wird zusammen mit CO_2 aus einer DAC-Anlage zu Methanol synthetisiert. Prozesswärme der Methanolsynthese wird zur Abtrennung von CO_2 aus der Luft (engl.: <i>Air</i>) genutzt. Werte in Rot werden durch das Modell berechnet.	97

Abbildung 4-14: Zweite Prozessebene des DAC-Simulationsmodells: Aufbau der DAC-Einheit mit Adsorbern, CO ₂ - und Dampfspeichern. Die Dampfspeicher (engl.: <i>steam storage tanks</i>) liegen dabei auf zwei Temperaturniveaus.	98
Abbildung 4-15: Adsorber mit Durchmesser D, Schütthöhe h und Partikel-durchmesser d.....	99
Abbildung 4-16: Prozesszyklus eines Adsorbers inklusive zu- und abgeführter Energieflüsse. Die mit rotem Pfeil dargestellte Wärmeintegration HI (engl. <i>heat integration</i>) wird von einem benachbarten Adsorber zur Verfügung gestellt, der sich gerade im Prozessschritt (10) befindet. Der Adsorber ist stets als Rechteck dargestellt.	102
Abbildung 4-17: Ergebnisse des thermischen Energiebedarfes $\Delta e_{CO_2, th}$ für die beiden Standorte Patagonien und Westsahara.	106
Abbildung 4-18: Power-to-Methanol-Wirkungsgrad der DAC-Anlagen in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit ϕ und der Umgebungstemperaturen T der beiden Standorte Westsahara und Patagonien.....	110
Abbildung 4-19: Vergleich der Energiebedarfe zur Erzeugung eines Kilogramms Methanol und daraus resultierende Power-to-Methanol Wirkungsgrade in Abhängigkeit der literaturbasierten (siehe Abbildung 2-25) sowie in diesem Kapitel berechneten CO ₂ -Abscheidungsauswände Δe_{CO_2} . Im als „Best Case“ markierten Fall ist $\Delta e_{CO_2} = 0$, die restlichen Betriebsmittelaufwände stammen aus Schemme [50], siehe Tabelle 3-7.	112
Abbildung 5-1: Prozessfließbild der MtG-TUF Synthese und optionaler Reformier-Einheit (engl. <i>Reformer-Unit</i>). Diese besteht aus einem Reformier, einem Methanolreaktor und einer Kolonne (engl.: <i>Tower</i>), um aus den leichten Gasen der MtG-Synthese erneut Methanol zur Verfügung zu stellen.	114
Abbildung 5-2: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) für die beiden Fälle mit (w/) und ohne (w/o) Reformier-Einheit. Die Werte werden mithilfe der Massen- und Kohlenstoffbilanz aus Tabelle 5-1 bestimmt, siehe eingezeichnetes Beispiel.	116
Abbildung 5-3: Prozessfließbild der MTG-NREL Synthese und optionaler Reformier-Einheit (engl. <i>Reformer Unit</i>). Diese besteht aus einem Reformier, einem Methanolreaktor und einer Kolonne (engl.: <i>Tower</i>), um aus den leichten Gasen der MtG-Synthese erneut Methanol zur Verfügung zu stellen.	117
Abbildung 5-4: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) der MTG-NREL Synthese für die beiden Fälle mit (w/) und ohne (w/o) Reformier-Einheit. Daten basieren auf Daten in Tabelle A-13 im Anhang.....	119
Abbildung 5-5: Blockfließbild der beiden untersuchten MtG-Pfade.	119
Abbildung 5-6: Oben: Ein- (positiv) und austretende (negativ) Energieströme der beiden modellierten MtG-Synthesen, aufgeteilt in Betriebsmittel und Purgeströme auf der linken Achse. Massenspezifischer, frischer Methanolbedarf in kg pro kg Produkt in schwarzen Rechtecken auf der rechten Achse.....	121
Abbildung 5-7: Zusammensetzung der MtG-TUF und -NREL Produkte. Dies ist aufgeteilt in die Kohlenstoffkettenlänge (engl. <i>carbon number</i>), den Anteil an Olefinen (engl. <i>Olefin</i>) und Aromaten (Aromat). Zusätzlich ist für C ₇ und C ₈ Alkanen der Anteil an dreifach verzweigten Komponenten (2,2,3-Trimethyl) markiert. Die Angaben der Oktanzahlen für diese Komponenten stammen aus de Klerk [188].	122
Abbildung 5-8: Verlauf der Siedelinien der beiden produzierten Benzinkraftstoffe nach ASTM D86 im Vergleich zu den vorgegebenen Minima und Maxima der EN 228 (gestrichelte schwarze Linien).	124
Abbildung 5-9: Überblick der Teilprozesse der entwickelten und simulierten Methanol-zu-Kerosin Synthese.	125
Abbildung 5-10: Prozessfließbild der Alken-Synthese aus Methanol. Die Zielproduktströme sind eine C ₃ - und C ₄ -Fraktion, welche zur Oligomerisierung (Kapitel 5.2.1.2) weitergeleitet werden. Nebenprodukte sind das abgetrennte Wasser und ein Anteil aromatischer Verbindungen (engl. <i>aromatic by-product</i>),	

welche zusammen mit einem Teil des Produktes der DME-Synthese (<i>to MtA-Synthesis</i>) zur Aromaten-Synthese (Kapitel 5.2.1.4) geleitet werden.....	126
Abbildung 5-11: Prozessfließbild der C ₃ und C ₄ Oligomerisierung.....	128
Abbildung 5-12: Prozessfließbild der Alken-Hydrierung auf Basis von Vivien et al. [168].....	130
Abbildung 5-13: Massenzusammensetzung (engl. <i>mass fraction</i>) der C ₃ , C ₄ und Kero-Frac Fraktion.....	130
Abbildung 5-14: Prozessfließbild der Aromaten-Synthese. Die Ströme „R-DME“ und „Aromatic by-product“ sind aus der Alken-Synthese in Abbildung 5-10. Die aromatenfreie Kerosinfraktion „Kero-Frac“ entstammt der Alken-Hydrierung, in Abbildung 5-12.....	131
Abbildung 5-15: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) der MtK-Synthese. Daten basieren auf der Material- und Kohlenstoffbilanz in Tabelle A-18 im Anhang.....	132
Abbildung 5-16: Oben: Ein- (positiv) und austretende (negativ) Energieströme der Einzelschritte nach Abbildung 5-9, aufgeteilt in Betriebsmittel (linke Achse) und Purgeströme (rechte Achse). Die letzte Spalte (ΣMtK) gibt die Summe der Einzelschritte und somit die Energiebilanz der gesamten Prozesskette an.....	134
Abbildung 5-17: Zusammensetzung (oben) und Siedelinienverlauf (unten) des simulierten Kerosin aus Methanol in blau gegenüber einer üblichen Jet A-1 Mischung aus Edwards [201] und den minimal und maximal ermittelten Werte aus Rauch [203] (CRC).....	135
Abbildung 5-18: Gegenüberstellung der Kraftstoffeigenschaften des produzierten MtK-Produktes (<i>this work</i>) mit denen eines durchschnittlichen (<i>average</i>), eines sehr guten (<i>best case</i>) und eines schlechten (<i>worst case</i>) fossilen Kerosintreibstoffes nach Edwards [199].....	136
Abbildung 5-19: Einordnung des MtK Kraftstoffes dieser Arbeit anhand der enthaltenen Stoffgruppenzusammensetzung in das ternäre Diagramm nach de Klerk [69].....	137
Abbildung 5-20: Schematische Darstellung der Synthesewege über das Methanol-zu-Olefin Verfahren in dieser Arbeit. Neben der bereits diskutierten Möglichkeit der Kerosinsynthese (MtK, links), lässt sich Butanol aus dem MtO-Produkt über eine Hydratisierung von Buten (engl. <i>Butene Hydration</i>) und eine Oxo-Synthese (engl. <i>Oxo-Synthesis</i>) von Propen herstellen (rechts).....	138
Abbildung 5-21: Prozessfließbild der Oxo-Synthese aus Propen und Synthesegas zu Butanol.....	139
Abbildung 5-22: Prozessfließbild der Buten Hydratisierung zu Butanol.....	140
Abbildung 5-23: Gesamt- (engl. Y_{Total}) und Kohlenstoffausbeuten (engl. Y_{Carbon}) der Mt-Butanol-Synthese. Daten basieren auf der Material- und Kohlenstoffbilanz im Anhang in Tabelle A-21.....	141
Abbildung 5-24: Oben: Ein- (positiv) und austretende (negativ) Energieströme der Einzelschritte der Butanolsynthese nach Abbildung 5-20, aufgeteilt in Betriebsmittel und Purgeströme Die letzte Spalte (ΣMt -Butanol) gibt die Summe der Einzelschritte und somit die Energiebilanz der gesamten Prozesskette an.....	143
Abbildung 5-25: Molare Zusammensetzung des produzierten Butanols.....	144
Abbildung 5-26: Vergleich der in Kapitel 5.1-5.3 analysierten Prozessrouten. Aufgetragen sind auf der linken Achse die Edukt- und Betriebsmittelbedarfe der Kraftstoffe ausgehend von Methanol bezogen auf einen Liter Dieseläquivalent (I_{DE}). Die rechte Achse zeigt die internen Leistungskennzahlen Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{MtF}) und Kohlenstoffausbeute (Y_{Carbon}). Methanol-to Gasoline (MtG) Routen wurden mit (w/) und ohne (w/o) den Einsatz von Reformern (Ref.) analysiert. In den Routen Methanol-zu-Kerosin (MtK) und Methanol-zu-Butanol (Mt-Butanol) wurden die Nebenprodukte (<i>By-Products</i>) je einmal	

	mit in die Bilanzgrenze aufgenommen. Zahlenwerte sind in Tabelle A-22 aufgeführt.....	146
Abbildung 5-27:	Zusammenführung der in Kapitel 4 und 5 produzierten Ergebnisse. Aufgetragen sind auf der linken Achse die Edukt- und Betriebsmittelbedarfe der Gesamtbilanz der Methanol-Synthese und der Folgeprodukte in Abhängigkeit der drei in Tabelle 5-3 aufgezeigten Szenarien. Die rechte Achse zeigt die interne Leistungskennzahl Methanol-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{MtF}) und die externe Leistungskennzahl Power-to-Fuel Wirkungsgrad (η_{PtF}).....	150
Abbildung 6-1:	Methanol-Produktionskosten in €/t als Funktion des CO ₂ -Preises (<i>CO₂-Price</i>) und der Wasserstoffgestehungskosten (<i>NPC H₂</i>). Die angegebenen Zahlen gelten für die Anlagengröße von 300 MW und die vorgestellte Methodik in Schemme [50]. Aktueller (fossiler, Jahr 2018) Methanol-Marktpreis: 400 €/t [336]. Zeitleiste (<i>time</i>) für Wasserstoffproduktionskosten entnommen aus IRENA [7].....	152
Abbildung 6-2:	Linke Achse: In Komponenten aufgeteilte Investitionskosten der beiden untersuchten Methanol-to-Gasoline (MtG) Syntheserouten, jeweils einmal mit (w/) und ohne (w/o) Reformier (Ref.). Genaue Zahlenwerte in Tabelle A-23 bis Tabelle A-26 in Anhang H. Größenordnung Anlagen: 150 t/h Methanolzufuhr.....	156
Abbildung 6-3:	Oben: Nach Herkunft aufsummierte, Umwandlungskosten (engl. <i>Conversion Cost</i>) nach Gl. 3-18 der MtG-Routen mit und ohne Reformier. Zusätzliche Wasserstoffkosten (engl. <i>Hydrogen</i>) betragen 3 €/kg, vergleiche Tabelle 3-9.	157
Abbildung 6-4:	Linke Achse: In Komponenten aufgeteilte Investitionskosten der Kerosin (MtK) und Butanol (Mt-Butanol) Syntheserouten. Größenordnung: 150 t/h Methanolzufuhr.....	159
Abbildung 6-5:	Nach Herkunft aufsummierten, Umwandlungskosten (engl. <i>Conversion Cost</i>) nach Gl. 3-18 der MtK und Mt-Butanol-Routen. Zusätzliche Wasserstoffkosten (engl. <i>Hydrogen</i>) betragen 3 €/kg, vergleiche Tabelle 3-9.....	160
Abbildung 6-6:	Linke Achse: Produktgestehungskosten der Methanol basierten Kraftstoffpfade für das Basisszenario, aufgeteilt in die Kostenkomponenten Methanolkosten, Kapitalkosten (<i>ACC</i>), zusätzliche Wasserstoffkosten (<i>Hydrogen</i>), sowie direkte und fixe Betriebskosten (<i>OPEX</i>).....	161
Abbildung 6-7:	Linke Achse: Abhängigkeit der Produktgestehungskosten der vier untersuchten Synthesen vom Methanolpreis.....	162
Abbildung 6-8:	Einfluss der Zumischquote (engl. <i>blending rate</i>) erneuerbarer Kraftstoffe auf den kombinierte Preis vor Steuern (engl. <i>combined net costs</i>). Die punktierte Linie spiegelt den Durchschnittspreis fossiler Kraftstoffe in der EU im Jahr 2019 [337] wider. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den kombinierten Preis aus fossilen Kraftstoff mit dem Mittelwert der methanolbasierten Kraftstoffe aus Abbildung 6-7, für die drei in Tabelle 6-1 definierten Szenarien.....	164
Abbildung 7-1:	Vergleich des Energiebedarfs und des Power-to-Fuel Wirkungsgrads der Prozessanalysen aus der Literatur in Grau hinterlegt (Schemme [50] und Huang et al. [55]) und im Gelb hinterlegt aus dieser Arbeit (engl. <i>this work</i>). Für den CO ₂ -Abscheidungsaufwand wurde der in Kapitel 4.2 bestimmte Wert für die direkte CO ₂ -Abtrennung aus der Luft am Standort Westsahara von 4,8 MJ/kg gewählt.....	166
Abbildung 7-2:	Vergleich der Produktgestehungskosten (engl. <i>Net Production Costs</i>) der Literaturrouten mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Zum Vergleich wurden die in Schemme [50] und Huang et al. [55] verwendeten Randbedingung von 3 €/kg H ₂ und 70 €/t CO ₂ verwendet. Zur Einordnung zeigt die rechte Achse den erreichten Power-to-Fuel Wirkungsgrad der Routen.....	169

Abbildungen im Anhang:

Abbildung A-1: Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese für $\alpha = 0,88$ und $\alpha = 0,92$200

Abbildung A-2: Prozessschema einer Aminwäsche nach Wang et al. [344].....202

Abbildung A-3: Prozessschema einer Membranabtrennung nach Brinkmann et al. [345]203

Abbildung A-4: Verfahrensablauf der Druckwechseladsorption, basierend auf Adler et al. [300]204

Abbildung A-5: Aus dem Lufttransport zur Abtrennung von einer Tonne CO₂ resultierender elektrischer Energiebedarf, basierend auf Ping et al. [271] und Keith et al. [229]205

Abbildung A-6: Prozessfließbild der implementierten Kompressionskältemaschine. Im Verdampfer (EVAP) wird die Kühlleistung zur Verfügung gestellt.....211

Abbildung A-7: Temperatur-Wärmeleistungskurve des Rohrbündelwärmetauscher zur Trennung von CO₂ und Wasser des Biogas-Oxyfuel-Prozesses212

Abbildung A-8: Kennlinie der Windenergieanlage Vestas V164-8.0, nach Wind Turbine Models [350].....213

Abbildung A-9: Kennlinie des PEM-Elektrolyseurs.....214

Abbildung A-10: Dampfspeicher der DAC-Anlage.....215

Abbildung A-11: Ablauf der Prozessschritte im Adsorber und deren Einfluss auf die Masse CO₂ im Adsorber und dessen Temperatur für den Standort West-Sahara.222

Abbildung A-12: Parametervariation des DAC-Modells am Standort West-Sahara mit gegenüber dem Basisfall ($\kappa=0,955 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{kg}$) abweichenden CO₂-Aufnahmekapazitäten aus der Literatur [283, 289]223

Abbildung A-13: Wärmetauscherauslegung im AspenEnergy Analyzer am Beispiel der MtG-TUF Synthese ohne Reformier.....225

Abbildung A-14: Kohlenstoffproduktverteilung nach Wang und Wei [151]230

Abbildung A-15: Vergleich des C₃-Oligomerisierungsproduktes nach Page et al. [161] zum angepassten Reaktorprodukt, welches den Recyclestrom und Cracking berücksichtigt.233

Abbildung A-16: Vergleich des C₃-Oligomerisierungsproduktes nach Page et al. [161] zum angepassten Reaktorprodukt, welches den Recyclestrom und Cracking berücksichtigt.....234

Abbildung A-17: Gewichtsverteilung des implementierten C₄-Oligomerisierungsreaktors. Produktverteilung stammt aus Kuechler et al. [162].....235

Abbildung A-18: Produktverteilung des MtA Prozesses nach Ou et al. [164]235

Abbildung A-19: Effekt der Haupt-Einflussfaktoren auf die Umwandlungskosten der MtG-Routen.....256

Abbildung A-20: Effekt der Haupt-Einflussfaktoren auf die Umwandlungskosten der MtK- und Mt-Butanolroute257

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Eigenschaften der in Abbildung 2-1 gezeigten flüssigen synthetischen Kraftstoffe und deren Syntheserouten.....	11
Tabelle 2-2:	Entwicklung der Leistungskennzahlen des MtG-NREL Prozesses im Vergleich zu Zielwerten [143].....	23
Tabelle 2-3:	Produktverteilung des MtSynfuels Prozesses („Fuels“ aus Abbildung 2-8) [169].....	26
Tabelle 2-4:	Anforderung für unverbleiten Ottokraftstoff mit Höchstgehalt an Sauerstoff von 3,7 Gew.-% nach DIN EN 228 [183].....	31
Tabelle 2-5:	Wichtigste einzuhaltende Kenngrößen der Jet A-1 Normung nach ASTM D7566 [192].....	34
Tabelle 2-6:	Anwendbarkeit der drei Abscheidekategorien auf die zwei größten Emittenten prozessbedingter CO ₂ -Emissionen.....	40
Tabelle 2-7:	Verfügbare CO ₂ -Emissionen aus biogenen Quellen zur Nutzung im PtF-Prozess. Bezugsjahr in Klammern.....	42
Tabelle 2-8:	Spezifischer Flächenverbrauch der DAC-Technologien.....	46
Tabelle 2-9:	Übersicht der DAC-Produktionskosten, Angaben in €/tCO ₂ mit angenommenem Wechselkurs von \$=€.....	55
Tabelle 2-10:	Zusammenfassung der Hauptkenntnisse der CO ₂ -Bereitstellung für die Kraftstoffsynthese.....	56
Tabelle 2-11:	Auswahl der in Turton et al. [311] verfügbaren Standardkomponenten zur Bestimmung der Investitionskosten mit zugehörigen Auslegungsparametern Z und minimaler und maximaler Größe.....	58
Tabelle 3-1:	Thermische Betriebsmittel der Prozessmodellierung.....	63
Tabelle 3-2:	Kategorisierung der Wärmeübergangskoeffizienten nach VDI-Wärmeatlas [322] in Abhängigkeit des Aggregatzustandes und des Druckes.....	63
Tabelle 3-3:	Verfahrenstechnische Auslegung der Pumpen, Verdichter und Kompressoren.....	64
Tabelle 3-4:	Zusammensetzung der Betriebskosten nach definierten Zuschlagsfaktoren von Turton et al. [311]. FCI: Investitionskosten; C _{Per} : Personalkosten; C _{Bet} : Betriebsmittelkosten; C _R : Rohstoffkosten.....	70
Tabelle 3-5:	Interne Leistungskennzahlen der Kraftstoffrouten beruhend auf den spezifischen Prozesssimulationen.....	71
Tabelle 3-6:	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}	74
Tabelle 3-7:	Eingangsparameter zur Bestimmung von η_{PtMeOH} , aus Schemme [50].....	75
Tabelle 3-8:	Ökonomische Rahmenbedingungen der Investitionskostenrechnung.....	76
Tabelle 3-9:	Ökonomische Rahmenbedingungen der Betriebskostenrechnung.....	77
Tabelle 4-1:	Resultierende Massenströme des Basismodells in Abhängigkeit der untersuchten Anlagengrößen.....	86
Tabelle 4-2:	Vergleich der mechanischen Leistung im Basis- und Oxyfuelbetrieb. P_{mech} im Basisbetrieb wird im Folgenden als Vergleichsgröße gewählt.....	87
Tabelle 4-3:	Energetische Ergebnisse des CO ₂ -Separationsmodells. Für den Wärmetauscher ergeben sich folgende Kennwerte: $k = 237 \text{ Wm}^2 \text{ K}$, $\Delta\theta = 14,2 \text{ K}$, $\Delta p = 61 \text{ mbar}$	88
Tabelle 4-4:	Zusammenfassung der Annahmen zur Kapital- und Betriebskostenbestimmung für die Nachrüstung einer bestehenden Biogasanlage auf Oxyfuel-Betrieb.....	92

Tabelle 4-5:	Zusammensetzung der CO ₂ -Vergütung (= CO ₂ -Abscheidungskkosten) <i>CCO2</i> in Abhängigkeit der Anlagengröße für einen Einspeisetarif <i>tel</i> = 0,15€/kWhel. [Betriebskosten (<i>OPEX</i>), Investitionskosten (<i>CAPEX</i>), jährliche Kapitalkosten (<i>ACC</i>), Umsatzverluste (<i>LIR</i>), Betriebskosten für das Gebläse (<i>Fan</i>)].....	94
Tabelle 4-6:	Jährliche CO ₂ -Produktion des Biogas-Oxyfuel-Prozesses mit daraus resultierender Methanol Produktionskapazität und benötigter Wasserstoff-Produktionsmenge.....	95
Tabelle 4-7:	Parameter zur Berechnung des thermischen und elektrische Energiebedarfes des Adsorbers.....	101
Tabelle 4-8:	Gegenüberstellung der beiden Standorte Patagonien und Westsahra mit den jeweiligen Wetterdaten des Copernicus Climate Data Store [334].....	105
Tabelle 4-9:	Zusammensetzung der Wärmequellen und -senken aus Abbildung 4-17 mit Angabe der jeweiligen Schritte, an denen sie anfallen. Alle Werte sind auf MJ/kgCO ₂ normiert.....	108
Tabelle 4-10:	Elektrische Energiebedarfe der DAC-Einheit in MJ/kgCO ₂	108
Tabelle 5-1:	Massen- und Kohlenstoffbilanz der MtG-TUF-Synthese.....	116
Tabelle 5-2:	Gegenüberstellung der wichtigsten Kenngrößen der produzierten MtG-Kraftstoffe. Oktanzahlen wurden zum Vergleich aus Mittelung der Reinstoffoktanzahlen aus Ghosh et al. [184] bestimmt und stellen nicht die reale Research-Oktanzahl dar.....	123
Tabelle 5-3:	CO ₂ -Abscheideaufwände und $\eta PtMeOH$ der drei in Kapitel 3.4 aufgezeigten Prozesse.....	148
Tabelle 6-1:	Szenarien für Methanolgestehungskosten im Jahr 2030.....	154
Tabelle 7-1:	Gesamtinvestitionskosten <i>FCItotal</i> , <i>PtFi</i> in €/kW der Literaturangaben [50, 55] und der Routen dieser Arbeit.....	170

Tabellen im Anhang:

Tabelle A-1:	Im Rahmen der Dissertation betreute studentische Arbeiten.....	197
Tabelle A-2:	Definitionen der Technology Readiness Level nach De Rose et al. [64].....	198
Tabelle A-3:	Reduktion von Eisenerzen durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff [342].....	201
Tabelle A-4:	Zusammenstellung der literaturbasierten CO ₂ -Abtrennaufwände $\Delta eCO2$ aus Industrie, Biogas und der Umgebungsluft (<i>Direct Air Capture</i>) aus Abbildung 2-25. Angaben in GJ/tCO ₂	204
Tabelle A-5:	Abhängigkeit der Research-Oktanzahl unterschiedlicher Alkane vom Verzweigungsgrad (nach [181]).....	205
Tabelle A-6:	In Benzin und Kerosin vorkommenden Stoffgruppen mit typischen Anteilen für Benzin und Kerosin (Stoffgruppeneinteilung nach Shi et al. [349]).....	206
Tabelle A-7:	Zugelassene Höchstmengen an synthetischen Kraftstoffen nach ASTM D7566 nach [193].....	207
Tabelle A-8:	Einfluss der Hauptstoffgruppen sowie der Siedekurve auf wichtige Eigenschaften von Flugtreibstoff; (+) = verstärkend, (-) = kontraproduktiv, (o) = eher neutral; FLP = Flammpunkt, FZP = Gefrierpunkt, g. <i>Hu</i> = gravimetrischer unterer Heizwert, v. <i>Hu</i> = volumetrischer unterer Heizwert, SMP = Rauchpunkt, CN = Cetanzahl; T10 bzw. T90 = Temperatur bei Verdampfung von 10 Vol.-% bzw. 90 Vol.-%.....	208
Tabelle A-9:	Stromzusammensetzung des Oxyfuel-Modells aus Abbildung 4-7.....	212
Tabelle A-10:	Ergebnis des in Abbildung A-13 abgebildeten Wärmetauschernetzwerkes.....	225
Tabelle A-11:	MtG-TUF Reaktorzusammensetzung nach Stahlschmidt [141].....	226

Tabelle A-12:	Reaktor Eingangs- und Ausgangszusammensetzung der MtG-NREL Synthese nach Tan et al. [129, p. 110] (Reaktor Eingang: Stream 1485, Reaktor Ausgang: Stream 1471).....	228
Tabelle A-13:	Massen- und Kohlenstoffbilanz der MtG-NREL-Synthese	229
Tabelle A-14:	Zahlenwerte der in Abbildung 5-6 angegebenen Energie- und Methanol Bedarfe der MtG-Synthesen	229
Tabelle A-15:	Produktzusammensetzung der implementierten Reaktoren der MtK Synthese.....	231
Tabelle A-16:	Zahlenwerte der in Abbildung 5-16 angegebenen Energiebedarfe und Leistungskennzahlen der Einzelschritte der Methanol-zu-Kerosin Synthese	236
Tabelle A-17:	Gegenüberstellung der wichtigsten Kenngrößen des produzierten MtK-Kraftstoffes mit der gültigen ASTM D7566 Norm	237
Tabelle A-18:	Massen- und Kohlenstoffbilanz der MtK-Synthese	237
Tabelle A-19:	Zusammensetzung des C ₅₊ Nebenproduktes der Buten Hydratisierung.....	238
Tabelle A-20:	Zahlenwerte der in Abbildung 5-24 angegebenen Energiebedarfe und Leistungskennzahlen der Einzelschritte der Mt-Butanol Synthese	239
Tabelle A-21:	Massen- und Kohlenstoffbilanz der Mt-Butanol-Synthese.....	239
Tabelle A-22:	Zahlenwerte der in Abbildung 5-26 gezeigten Energiebedarfe der modellierten Kraftstoffrouten in MJ/l _{DE}	240
Tabelle A-23:	Kostenkomponenten der MtG-TUF Synthese mit Reformer (L, H, D in m).....	241
Tabelle A-24:	Kostenkomponenten der MtG-TUF Synthese ohne Reformer (L, H, D in m)	243
Tabelle A-25:	Kostenkomponenten der MtG-NREL Synthese mit Reformer (L, H, D in m).....	245
Tabelle A-26:	Kostenkomponenten der MtG-NREL Synthese ohne Reformer (L, H, D in m).....	248
Tabelle A-27:	Kostenkomponenten der Methanol-zu-Kerosin Synthese (L, H, D in m).....	250
Tabelle A-28:	Kostenkomponenten der Methanol-zu-Butanol Synthese (L, H, D in m).....	253
Tabelle A-29:	Bestimmung des Einflusses einer Vergütung auf die Produktgestehungskosten.....	258
Tabelle A-30:	Produktgestehungskosten nach Abbildung 7-2 der drei definierten Szenarien in €/l _{DE}	258

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AACE	Association for the Advancement of Cost Estimating International
ACC	jährliche Kapitalkosten (engl. Annual Capital Cost)
APMDS	N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan
ASTM	American Society for Testing and Materials
BEA	Beta polymorph A-Typ
BHKW	Blockheizkraftwerk
CAPEX	Kapitelkosten (engl. Capital Expenditures)
CC	Umwandlungskosten (engl. Conversion Cost)
CCI	Cetan Index
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CHP	Blockheizkraftwerk (engl. Combined Heat and Power)
COD	Conversion of Olefins to Distillates
CRC	Coordinating Research Council
D86	ASTM Standard Test Method for Distillation
DAC	Direct Air Capture
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethylether
EOR	Enhanced Oil Recovery
EPC	Engineering, Procurement, and Construction
FCI	Investitionskosten (engl. Fixed Capital Investment)
FLP	Flammpunkt (engl. Flame Point)
Frac	Fraktion
FT	Fischer-Tropsch
FZP	Gefrierpunkt (engl. Freezing Point)
GT	Global Thermostat
HD / HP	Hochdruck (engl. High Pressure)
HHV	oberer Heizwert
IBP	Siedebeginn (engl. Initial Boiling Point)
IEA	Internationale Energieagentur
KKM	Kompressionskältemaschine
KPI	Leistungskennzahl (engl. Key Performance Indicator)
LIR	Umsatzverlust (engl. Loss in Revenue)
LPG	Liquefied Petroleum Gas
M100	reines Methanol (zur Verwendung als Kraftstoff)
MD / MP	Mitteldruck (engl. Medium Pressure)
MEA	Monoethanolamin
MeOH	Methanol

MOGD	Mobil Methanol-to-Gasoline and Destillates
MtA	Methanol-zu-Aromate (engl. Methanol-to-Aromatics)
MtF	Methanol-zu-Kraftstoff (engl. Methanol-to-Fuel)
MtG	Methanol-zu-Benzin (engl. Methanol-to-Gasoline)
MtK	Methanol-zu-Kerosin (engl. Methanol-to-Kerosene)
MtO	Methanol-zu-Alkenen (engl. Methanol-to-Olefins)
MtSynfuels	Methanol-to-Synfuels
MtX	Methanol-zu-Kohlenwasserstoffen
ND / LP	Niederdruck (engl. Low Pressure)
NFZ	Nutzfahrzeug
NPC	Produktgestehungskosten (engl. Net Production Costs)
NREL	National Renewable Energy Laboratory
Oligo	Oligomerisierung
OME	Oxymethylendimethylether
OPEX	Betriebskosten (engl. Operational Expenditures)
PKW	Personenkraftwagen
PSA	Druckwechseladsorption (engl. Pressure Swing Adsorption)
PSRK	Predictive Soave Redlich Kwong
PtF	Power-to-Fuel
PtMeOH	Power-zu-Methanol (engl. Power-to-Methanol)
PV	Photovoltaik
RWGS	Reverse Wassergasshiftreaktion (engl. Reverse Water Gas Shift)
SAPO	silico-alumino-phosphate
spec	Spezifisch (engl. Specific)
TRL	Technologischer Reifegrad (engl. Technology Readiness Level)
TUF	Technische Universität Bergakademie Freiberg
w/	Mit (engl. With)
w/o	Ohne (engl. Without)
WEA	Windenergieanlage
ZSM	Zeolite Socony Mobil

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m ²
C	Kosten (engl. Cost)	€
<i>c</i>	Wärmekapazität	$\frac{kJ}{kg\ K}$
d	Durchmesser	mm
E	Energiebedarf	MJ
Δe	Abtrennungswand	$\frac{MJ}{kg}$
F	(Kosten-) Faktor (Investitionsrechnung)	-
Δg	Spezifische, freie Reaktionsenthalpie	$\frac{MJ}{kg}$
H	Höhe	m
H_u	Unterer Heizwert	$\frac{MJ}{kg}$
Δh_{Des}	Spezifische Desorptionsenthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
Δh_v	Spezifische Verdampfungsenthalpie	$\frac{kJ}{kg}$
i	Zinssatz	%
k	Wärmeübertragungskoeffizient	$\frac{W}{m^2K}$
l	Länge	m
\dot{m}	Massenstrom	$\frac{kg}{h}$
n	Lebensdauer der Anlage (Berechnung Annuität)	a
\dot{n}	Stoffstrom	$\frac{mol}{h}$
p	Druck	bar
Q / \dot{Q}	Wärme / Wärmeleistung	MJ / MW
r_{ad}	Adsorptionsrate	$\frac{g}{kg_{Ads}\ h}$
s	Raumgeschwindigkeit	1/h
T	Temperatur	K
t_{el}	Einspeisevergütung	$\frac{€}{kWh_{el}}$
v	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
V	Volumen	m ³

W	Arbeit	MW
Δw	Abtrennrage	%
Y	Ausbeute	-
Z	Auslegungsparameter innerhalb der Kostenrechnung	variabel

Griechische Formelzeichen

ϵ	Katalysatorporosität	-
ϵ	Kompressionsverhältnis	-
η	Wirkungsgrad	%
ϑ	Wärmedeckungsgrad	-
k	Isentropenkoeffizient	-
k_{CO_2}	Adsorptionskapazität CO ₂	$\frac{g_{CO_2}}{kg_{Ads} h}$
k_{H_2O}	Adsorptionskapazität H ₂ O	$\frac{g_{H_2O}}{kg_{Ads} h}$
λ	Verbrennungsluftverhältnis	-
ρ	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
τ	Verweilzeit	min
φ	Relative Luftfeuchtigkeit	%

Indizierungen

(aq)	In wässriger Lösung
(g)	Gasförmig
(l)	Flüssig
(s)	Fest
°	Im Grundzustand
Ab	Abfallentsorgung
ad	Adsorbiert
add	Zusätzlich (engl. additional)
Ads	Adsorbens
B	Behälter
Bet	Betriebsmittel
BM	Bare Module
Carbon	Kohlenstoff
Des	Desorption
el	Elektrisch

ges	Gesamt
H	Heizen (DAC)
HI	Wärmeintegration (engl. Heat integration)
in	Ein
iso	Isentrop
Kat	Katalysator
mech	Mechanisch
min	Minimal
mol	Molar
out	Aus
p	Purchased Equipment
Per	Personal
prod	Produziert
R	Rohstoff
s	Siede
th	Thermisch
U	Umgebung
Vak	Vakuum
Vent	Ventilator

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit zwischen 2018 und 2022 am Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3 und IEK-14) des Forschungszentrum Jülich. Für die Unterstützung der abgeschlossenen Promotion möchte ich mich herzlich bei den folgenden Personen bedanken:

Für die Übernahme der Betreuungsverantwortung im Promotionsverfahren, sowie die Schaffung der sehr guten Rahmenbedingungen zur Ausarbeitung einer Dissertation am Forschungszentrum Jülich, bedanke ich mich vielfach bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten. Weiterhin bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bei Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke und bei Prof. Dr.-Ing. Eike Stumpf für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Abteilungs- und später auch Institutsleiter Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters. Nach meiner Masterarbeit in Jülich traute er mir die Übernahme spannender Arbeitspakete im Forschungsprojekt C3-Mobility und die damit verbundene Ausarbeitung einer Dissertation zu. Größter Dank geht für die außergewöhnliche fachliche sowie persönliche Betreuung an Dr.-Ing. Can Samsun. Seine Freude daran Wissen zu teilen, sowie Studenten und Doktoranden durch gezielte Rückmeldungen durch die jeweiligen Arbeiten zu leiten, kann nur als vorbildlich bezeichnet werden.

Großer Dank geht zudem an Dennis Lohse, Lukas Hillenbrand, Ouxian Zhang, Philip Rodriguez Robbert und Nils Wegener, die mit ihren Abschlussarbeiten einen tollen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geliefert haben. Ebenfalls möchte ich mich für die sowohl konstruktive als auch angenehme Zusammenarbeit bei meinen Doktorandenkollegen Steffen Schemme, Maximilian Decker, Stefan Weiske, Janos Breuer, Sayed Saba und Nils Beltermann bedanken.

Zuletzt wäre diese Arbeit auch nicht ohne besondere Unterstützung aus meinem privaten Umfeld möglich gewesen. Besonders möchte ich mich bei meiner Mutter für immer wieder ermutigende Worte sowie große Hilfsbereitschaft bedanken. Größter Dank geht an meine Frau, die mir während der gesamten Zeit unglaublich den Rücken gestärkt und mich mit größter Geduld und unglaublich viel Liebe auf diesem Weg begleitet hat.

Band / Volume 625

On a multi-spectral method for measuring aerosol properties, suitable for operation on iagos passenger aircraft

P. Weber (2024), ca 123 pp

ISBN: 978-3-95806-746-2

Band / Volume 626

Modellierung der flächendifferenzierten Grundwasserneubildung für Schleswig-Holstein

Endbericht

I. McNamara, B. Tetzlaff, T. Wolters, F. Wendland (2024), 96 pp

ISBN: 978-3-95806-748-6

Band / Volume 627

Modeling orographic gravity waves from source to termination to improve parameterization schemes in climate models

S. Rhode (2024), xii, ii, 138 pp

ISBN: 978-3-95806-750-9

Band / Volume 628

Abscheidung kolumnarer Wärmedämmschichten mittels Suspensionsplasmaspritzen (SPS) und Plasma Spray – Physical Vapor Deposition (PS-PVD) Prozess

J. Joeris (2024), vii, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-752-3

Band / Volume 629

Structure and properties of electrochemical interfaces from first principles simulations

R. Tesch (2024), xvi, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-753-0

Band / Volume 630

Elucidation of Barocaloric Effect in Spin Crossover Compounds

H. Shahed (2024), x, 261 pp

ISBN: 978-3-95806-758-5

Band / Volume 631

Computational Investigation of Solvation Phenomena at Metal-Electrolyte Interfaces

O. Cheong (2024), xvii, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-759-2

Band / Volume 632

Senkung zukünftiger Stickoxid- und Partikelemissionen in Nordrhein-Westfalen durch den Einsatz alternativer Energieträger und Antriebe

J. L. Breuer (2024), vii, 339 pp

ISBN: 978-3-95806-760-8

Band / Volume 633

Development of Model-Based Correction Methods for Temperature-Dependent Electromagnetic Induction (EMI) Measurement Errors in Soil Conductivity Estimations

T. M. Tchantcho Amin (2024), xx, 100 pp

ISBN: 978-3-95806-761-5

Band / Volume 634

Investigation and implementation of improved and degradation-tolerant fuel electrodes for solid oxide cells

A. Schwiars (2024), VI, 163, XIII pp

ISBN: 978-3-95806-762-2

Band / Volume 635

In Situ Time Calibration for Stationary Multichannel GPR Monitoring Systems

L. Steinbeck (2024), xvi, 98, xxxi pp

ISBN: 978-3-95806-767-7

Band / Volume 636

Erneuerbares Methanol als Ausgangsstoff für die Bereitstellung von flüssigen Kraftstoffen für den Transportsektor

F. Schorn (2024), VI, 275 pp

ISBN: 978-3-95806-769-1

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 636
ISBN 978-3-95806-769-1

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

