



Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H_2 und CO_2

Steffen Schemme

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 511

ISBN 978-3-95806-499-7

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

Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂

Steffen Schemme

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

Band / Volume 511

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-499-7

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 2020

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 511

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-499-7

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.

Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂

von Steffen Schemme

Kurzfassung

Power-to-Fuel-Technologien und die damit hergestellten sogenannten Elektrokraftstoffe sind zahlreichen Studien zu Folge für eine zukünftig weitgehend CO₂-neutrale Energieversorgung unverzichtbar. Der wissenschaftliche Beitrag dieser Arbeit ist die Beantwortung der Frage, wie technisch ausgereift, energie- und kostenintensiv unterschiedliche Power-to-Fuel-Konzepte verglichen miteinander sind. Dafür wurden H₂-basierte Herstellungsverfahren elf verschiedener normgerechter Verkehrskraftstoffe techno-ökonomisch gegenübergestellt.

Der methodische Fokus liegt auf der Homogenität der Berechnungen zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit sowie auf den verfahrenstechnischen Auslegungen, um an dieser Stelle technisch und wissenschaftlich fundierte Werte und fachkundige Aussagen liefern zu können. Die simulationsgestützte und dadurch verfahrenstechnisch robuste Analyse erfolgte mit Hilfe des Programms Aspen Plus®. So wurden produktionstechnische Möglichkeiten sowie Potenziale aufgezeigt und Effizienzen sowie Kosten bestimmt.

Für die verfahrenstechnischen Analysen wurden alle erforderlichen Chemieanlagen in Aspen Plus® entworfen, wobei technisch bereits etablierte Verfahren adaptiert und fehlende Teilprozesse bzw. Syntheserouten neu entwickelt wurden. Dazu zählen beispielsweise völlig neu entwickelte Verfahrenskonzepte zur H₂-basierten Synthese höherer Alkohole. Anschließend wurden alle Teilprozesse vielversprechender Syntheserouten basierend auf H₂ und CO₂ simulationsgestützt techno-ökonomisch analysiert, bewertet und gegenübergestellt. Die Vergleichbarkeit der Simulationen und Berechnungen ist durch die Wahl identischer Annahmen und Randbedingungen gewährleistet. Die Simulationsmodelle wurden modular aufgebaut, ein validiertes physico-chemisches Modell zur Beschreibung fehlender Stoffsysteme in die Prozesssimulationssoftware Aspen Plus® implementiert und alle Stoffumwandlungs- und Stofftrennvorgänge zur Bestimmung des Betriebsmittelaufwands ausgelegt. Um ein realistischeres Bild zu erhalten ist die Wärmeintegration der Prozesse bzw. Syntheserouten an gängige Betriebsmittel eines Verbundstandorts gebunden und wurde nicht ideal via Pinch-Analyse durchgeführt. Die Produkte erfüllen weitestgehend heutige Kraftstoffnormen. Alle entworfenen Verfahrenskonzepte haben keine Nebenprodukte außer Wasser, da auch eigentlich nicht rückführbare Nebenprodukte der Reaktionen mit Hilfe von Reformern zu Synthesegas umgewandelt und so rückverwertet werden. Somit sind die Verfahrenskonzepte auch für den großskaligen Einsatz geeignet. Die Empfindlichkeit der Ergebnisse auf die getroffenen Annahmen und Randbedingungen wurde mittels Sensitivitätsanalysen bewertet.

Die Arbeit soll mit dem ganzheitlichen Bild von Verfahren und Produkten eine robuste Grundlage sowohl für Eingliederungen von Power-to-Fuel-Konzepten in Simulationen zukünftiger Energiesysteme und Energieversorgungsstrategien als auch für die Wahl von Elektrokraftstoffen für eine zukünftig im besten Fall CO₂-neutrale Mobilität liefern.

Techno-economic Assessment of Processes for the Production of Fuels from H₂ and CO₂

by Steffen Schemme

Abstract

Power-to-Fuel technologies are indispensable for achieving a largely CO₂-neutral energy supply in the future. The scientific contribution of this work is to answer the questions how technically mature, energy-intensive, and expensive different Power-to-Fuel concepts are compared to each other. For this purpose, H₂-based production processes of eleven different standard-compliant transport fuels were techno-economically compared.

The methodological focus is on the homogeneity of the calculations to ensure comparability as well as on the process engineering and design to be able to supply technically and scientifically sound recommendations. The simulation-based and therefore technically robust assessment was carried out using the process simulation software Aspen Plus®. Thus, possibilities in terms of production technologies were revealed, and efficiencies as well as costs were determined.

For the process engineering analyses, all required chemical plants have been designed in Aspen Plus®, whereby technically established processes were adapted and missing sub-processes or synthesis routes were fully new developed. This includes, for instance, fully new process concepts for the H₂-based synthesis for higher alcohols. Subsequently, all sub-processes of promising synthesis routes based on H₂ and CO₂ were simulated, evaluated, and compared techno-economically.

The comparability of the simulations and calculations is ensured by the strict compliance of identical assumptions and boundary conditions. The simulation models were modularized, a validated physico-chemical model for the description of missing component systems was implemented in Aspen Plus® and all unit operations were designed in detail to determine the process utility demand. The heat integration of the sub-processes or synthesis routes is tied to common utilities of a chemical production location (Verbund site). The products largely meet today's fuel standards. All designed process concepts have no by-products except water, since even non-recyclable by-products of the reactions are converted to synthesis gas using reformers, which can be recycled. Thus, the process concepts are suitable for large-scale use. The sensitivity of the results to the assumptions and boundary conditions was analyzed and assessed.

With the holistic picture of Power-to-Fuel concepts and products, this work aims to provide a robust basis for integrating Power-to-Fuel concepts in simulations of future energy systems and energy supply strategies as well as for recommendations regarding the choice of transport fuels for a future at best CO₂-neutral mobility.

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Im Rahmen des Promotionsvorhabens wurden Teilergebnisse aus dieser Arbeit mit Genehmigung der Institutsleitung in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen in begutachteten wissenschaftlichen Fachzeitschriften

Schemme, S., Samsun, R. C., Peters, R. und Stolten, D., *Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems – An analysis of diesel fuels produced from CO₂ and renewable electricity*. Fuel, 2017. 205: p. 198–221

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.061>

Schemme, S., Breuer, J. L., Samsun, R. C., Peters, R. und Stolten, D., *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

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.07.013>

Schemme, S., Breuer, J. L., Köller, M., Meschede, S., Walman, F., Samsun, R. C., Peters, R. und Stolten, D., *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

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.028>

Schemme, S., Meschede, S., Köller, M., Samsun, R. C., Peters, R., Stolten, D., *Property Data Estimation for Hemiformals, Methylene Glycols and Polyoxymethylene Dimethyl Ethers and Process Optimization in Formaldehyde Synthesis*. Energies, 2020, 13(13), 3401.

<https://doi.org/10.3390/en13133401>

Tagungsbeiträge auf Fachkonferenzen

Schemme, S., Samsun, R. C., Grube, T., Peters, R., Stolten, D., *Alternative Transport Fuels and Their Production Using Surplus Renewable Electricity, Water and CO₂*. American Institute of Chemical Engineers (AIChE®) – Annual Meeting 2016, San Francisco, 2016

Schemme, S., Samsun, R. C., Peters, R., Stolten, D., *H₂-based Synthetic Fuels*. 22nd World Hydrogen Energy Conference, Rio de Janiero, 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1	Motivation für die Untersuchung der Synthese von Elektrokraftstoffen.....	2
1.2	Forschungsbedarf	5
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit	6
1.4	Gliederung der Arbeit	7
2	Stand der Technik und Forschung.....	9
2.1	Kraftstoffbedarf	9
2.2	Konventionelle Kraftstoffe und Beimischungen	10
2.2.1	Allgemeine Anforderungen.....	12
2.2.2	Dieselmotorkraftstoffe.....	13
2.2.3	Ottomotorkraftstoffe	20
2.2.4	Flugtriebwerkskraftstoffe.....	25
2.2.5	Wichtige Schlussfolgerungen	30
2.3	Kommerzielle Herstellung nicht-erdölbasierter Kraftstoffe	31
2.4	Potenzielle strombasierte Kraftstoffe und Syntheserouten.....	34
2.4.1	Eduktbereitstellung.....	36
2.4.2	Synthesegasbereitstellung	38
2.4.3	Alkohole	40
2.4.4	Ether	47
2.4.5	Kohlenwasserstoffe.....	61
2.5	Techno-ökonomische Vergleiche nicht-kommerzieller Syntheserouten	66
2.6	Fazit	68
3	Methodik der techno-ökonomischen Bewertung.....	69
3.1	Bilanzraum der techno-ökonomischen Bewertung.....	69
3.2	Methodik der verfahrenstechnischen Bewertung.....	72
3.2.1	Modularität/Baukastenprinzip der Syntheserouten	72
3.2.2	Entwicklung der verfahrenstechnischen Prozesse	74
3.2.3	Kennzahlen zur Bewertung der Effizienz der Herstellungsverfahren	76
3.3	Methodik der ökonomischen Bewertung.....	78
3.3.1	Betriebskosten (OPEX)	79
3.3.2	Investitionskosten (FCI).....	81
3.3.3	Herstellkosten	85
4	Diskussion und Selektion zu vergleichender Syntheserouten	87
4.1	Alkohole	88
4.2	Ether	90
4.3	Kohlenwasserstoffe	91
4.4	Ergebnis der Selektion	93
4.5	Maximal mögliche Wirkungsgrade	93
5	Verfahrenstechnische Analyse der Syntheserouten	97
5.1	Stoffdaten und thermodynamisches Modell für die Ethersynthese	97
5.1.1	Generierung fehlender und Anpassung vorhandener Stoffdaten der Ethersynthese	99

5.1.2	Modellierung der Thermodynamik für die Ethersynthese	101
5.2	Stoffdaten für die Fischer-Tropsch-Synthese	116
5.3	Verfahrenstechnische Auslegung und Simulation der Teilprozesse	116
5.3.1	Methanol aus H ₂ und CO ₂	117
5.3.2	DME aus Methanol.....	119
5.3.3	Ethanol aus DME, H ₂ und CO ₂	121
5.3.4	1-Butanol aus Ethanol.....	123
5.3.5	2-Butanol aus 1-Butanol	125
5.3.6	iso-Oktanol aus 1-Butanol.....	126
5.3.7	Formaldehyd aus Methanol	129
5.3.8	Trioxan aus Formalin.....	133
5.3.9	OME ₁ aus Methanol und Formalin	137
5.3.10	OME ₃₋₅ aus Methanol und Formalin	138
5.3.11	OME ₃₋₅ aus OME ₁ und Trioxan	141
5.3.12	OME ₃₋₅ aus DME und Trioxan	143
5.4	Energetische Bilanzierung der Syntheserouten zu Alkoholen.....	145
5.5	Energetische Bilanzierung der Syntheserouten zu Ethern	147
5.6	Auslegung und Analyse von Chemieanlagen zur Kohlenwasserstoffsynthese.....	150
5.6.1	Kohlenwasserstoffe via Fischer-Tropsch-Verfahren	150
5.6.2	Kohlenwasserstoffe via Methanol-to-Gasoline-Verfahren.....	154
5.7	Zusammenfassung und Diskussion der Simulationsergebnisse	158
6	Ökonomische Analysen der Syntheserouten.....	163
6.1	Investitionskosten.....	164
6.1.1	Investitionskosten der Alkoholsynthesen.....	164
6.1.2	Investitionskosten der Ethersynthesen	166
6.1.3	Investitionskosten der Kohlenwasserstoffsynthesen	168
6.2	Herstellkosten der verschiedenen Elektrokraftstoffe	170
6.3	Sensitivitätsanalysen der Ergebnisse.....	172
6.3.1	Einfluss verschiedener Parameter auf die Herstellkosten.....	172
6.3.2	Einfluss der Anlagengröße auf die Herstellkosten.....	174
7	Auswertung und Fazit	177
7.1	Auswertung der techno-ökonomischen Analysen.....	177
7.2	Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschung	183
7.3	Vor- und Nachteile der verschiedenen Elektrokraftstoffe	184
7.4	Quintessenz und Schlussfolgerungen	187
8	Zusammenfassung	191
	Literaturverzeichnis	195
	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	227
	Abbildungsverzeichnis.....	231
	Tabellenverzeichnis.....	235
	Anhang – Ergänzende Informationen.....	239

1 Einleitung und Zielsetzung

In Deutschland ist der Verkehrssektor für 30 % des Energieverbrauchs und 20 % der landesweiten anthropogenen CO₂-Emissionen verantwortlich [1]. Zur Begrenzung des anthropogenen Klimawandels [2] verlangt eine ganzheitliche Energiewende deshalb auch eine Transformation des Verkehrssektors (auch: Verkehrswende) [3]. Anders als die Sektoren Strom, Wärme und Industrie basiert der Verkehrssektor beispielsweise in Deutschland immer noch zu mehr als 90 % auf Erdöl und damit auf fossilen Energieträgern [1].

Antriebsalternativen, die den Einsatz erneuerbaren Stroms im Verkehrssektor ermöglichen, sind beispielsweise Elektrofahrzeuge mit Energiebereitstellung via Batterie oder Brennstoffzelle. Mehrerer Studien [4-10] und Positionspapieren [1, 11-14] zu Folge sind allerdings auch Power-to-Fuel- bzw. Power-to-Liquid (PTL)-Technologien für eine zukünftig weitgehend treibhausgasneutrale Energieversorgung unverzichtbar. Dies gilt insbesondere für den Flug-, Schiffs- und Schwerlastverkehr [15, 16]. Wie in Abbildung 1-1 dargestellt, wird beim Power-to-Fuel-Konzept aus regenerativ erzeugtem elektrischem Strom mittels Wasserelektrolyse Wasserstoff (H₂) erzeugt. H₂ wird anschließend zusammen mit Kohlenstoffdioxid (CO₂) in chemischen Verfahren zu synthetischen Kraftstoffen, auch Elektrokraftstoffe genannt, umgewandelt. Auch die Umwandlung in andere Chemikalien ist dabei möglich, was die Kopplung zwischen Energie- und Chemiesektor ermöglicht. Das CO₂ kann beispielsweise aus Industrieabgasen oder der Umgebungsluft abgeschieden werden. Dadurch ergibt sich eine weitere Sektorkopplung, diesmal zwischen den Sektoren Strom-Verkehr-Industrie.

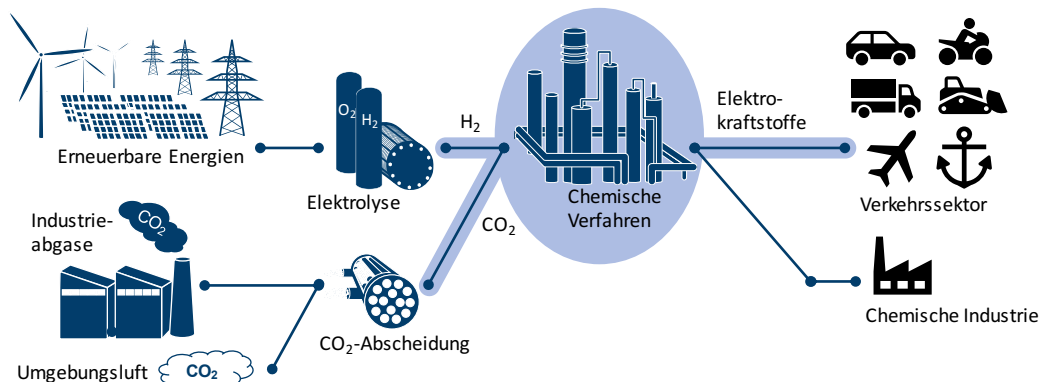


Abbildung 1-1: Das Power-to-Fuel-Konzept

Für die technische Umsetzung des Power-to-Fuel-Konzepts stehen derzeit verschiedene Technologien zur Diskussion. Der wissenschaftliche Beitrag der vorliegenden Arbeit ist eine simulationsgestützte techno-ökonomische Analyse und gegenüberstellende Bewertung vielversprechender Elektrokraftstoffe sowie der notwendigen verfahrenstechnischen Schritte für deren Herstellung. Weitere Zahlen, Daten und Fakten sowie politische Ziele bezüglich der Energiewende und insbesondere der Rolle flüssiger Kraftstoffe im Verkehrssektor wurden bereits in einer Vorveröffentlichung [17] dieser Arbeit zusammengetragen und sind zum Teil im Anhang A dieser Arbeit auf Seite 239 zu finden.

1.1 Motivation für die Untersuchung der Synthese von Elektrokraftstoffen

Im Zuge der Energiewende sollen bis 2050 laut dem *Energiefahrplan 2050* der EU-Kommission 80 % der europäischen Stromversorgung durch erneuerbare Energien gedeckt werden [18]. Dem *Energiekonzept* des BMWi und BMU zufolge wird vor allem der Ausbau von Windenergie eine entscheidende Rolle spielen [19].

Stromerzeugung aus Wind und Sonne ist stark wetterabhängig. Die sukzessive Integration dieser erneuerbaren Primärenergieträger in das Energieversorgungssystem führt deshalb zu merklichen Fluktuationen (Schwankungen) in der Stromerzeugung [3, 20, 21]. Diese Fluktuationen belasten das Netz erzeugerseitig und können sich negativ auf die Versorgungssicherheit auswirken [21], welche generell gegeben ist, wenn Angebot und Nachfrage ausgeglichen sind [22]. Zur Gewährleistung der Versorgungssicherheit müssen die erzeugerseitigen Fluktuationen mit Hilfe eines geeigneten Lastmanagements ausgeglichen werden [19]. Deshalb ist laut Scholz et al. [20] zur Bewältigung der Energiewende ein breites Spektrum an Technologien nötig. Eine Möglichkeit des Lastmanagements ist der Einsatz von Technologien zur kurz- und mittelfristigen Energiespeicherung [23, 24]. Energiespeicherung ist nötig, da die Nachfrage auch dann gedeckt sein muss, wenn keine direkt beziehbare Energie aus Wind und Photovoltaik zur Verfügung steht. Infolgedessen gewinnen Anlagen zur Speicherung elektrischer Energie zunehmend an Bedeutung [25]. Dabei ist die stoffliche Speicherung von elektrischem Strom zu bevorzugen, da sie sich im Vergleich zur elektrochemischen, mechanischen oder thermischen Speicherung durch deutlich höhere Energiedichten auszeichnet [23]. Die Entwicklung und Förderung dieser Technologien zur besseren Integration der erneuerbaren Energien in die Energieversorgung sehen BMWi und BMU als große Herausforderung an [19].

Neben Speichertechnologien sind für ein flexibles Stromversorgungssystem auch Technologien nötig, die verbraucherseitig auf Schwankungen in der Netzlast reagieren können [26, 27]. Die Lösung des verbraucherseitigen Lastmanagements sieht das BMWi im *Weißbuch* „Ein Strommarkt für die Energiewende“ in der stärkeren Kopplung/Verknüpfung der Sektoren Strom, Wärme und Verkehr [22]. Durch die Kopplung können sich flexible Verbraucher dem volatilen Stromangebot anpassen und so Überschussstrom verwerten, der normalerweise nicht eingespeist werden kann [3, 24, 26, 27]. So wäre nach Berechnungen von Conolly et al. [28] eine Integration von über 80 % fluktuierend generierenden erneuerbaren Quellen möglich.

Zur Substitution der fossilen Energieträger im Verkehrssektor ist elektrischer Strom die effektivste und günstigste Alternative [29]. Da dieser im Falle von erneuerbarem elektrischen Strom nicht immer bedarfsgerecht anfällt, muss er durch Speichertechnologien verstetigt werden. An dieser Stelle sind unter anderem verschiedene, sogenannte Power-to-X-Technologien denkbar [7, 22, 23, 30]. Die technisch einfachste dieser Technologien ist die Wasserelektrolyse zur Produktion von Wasserstoff aus Wasser mit Hilfe von elektrischem Strom [30-35] und stellt deshalb eine zentrale Technologie dar [29]. Durch Rückverstromung können Elektrolyseur-Brennstoffzellen-Systeme als dynamischer Puffer zum Lastmanagement beitragen; Wasserstoff selbst bildet die Brücke zur Kopplung von Energie- und Verkehrssektor [19, 23, 26, 29, 32, 35, 36].

Eine Reihe denkbarer, auf Wasserstoff aufbauender Technologien sind Power-to-Fuel- und Power-to-Chemicals-Prozesse (PTL- und PTC-Prozesse): die Produktion synthetischer Kraftstoffe und Basis-

chemikalien aus nachhaltig hergestelltem Wasserstoff unter Verwertung von CO₂ als Rohstoff [37, 38]. Mit Hilfe der PTL-Technologien wird so der Weg für die Integration erneuerbarer Energien im Verkehrssektor geebnet [22, 37, 39]. Anders als bei fossilen Kraftstoffen ist die Produktion von PTL-Kraftstoffen unabhängig von der Primärquelle und die intelligente Kopplung der Strom- mit der Kraft- und Brennstoffversorgung hat großes Potenzial zur Gewährleistung der Versorgungssicherheit des gesamten Energiesystems [40, 41].

Prognosen der dena (Deutsche Energie-Agentur GmbH) zu Folge werden Elektrokraftstoffe auch langfristig eine wesentliche Rolle spielen, in erster Linie um Flug-, Schiffs- und Straßengüterverkehr mit emissionsarmen Kraftstoffen zu betreiben [16]. Synthetische Kraftstoffe enthalten zudem keinen Schwefel, keine Asche und andere Rückstände. Sie sind dadurch sauberer und chemisch stabiler. Das bringt Vorteile beim Einsatz in Hybridfahrzeugen, bei denen der Kraftstoff länger im Tank- und Leitungssystem verweilt [36].

Laut Gill et al. [42] zeigen viele Studien, dass noch großes Potenzial für die Optimierung von Straßenverkehrskraftstoffen besteht, sowohl bezüglich der Emissionen als auch der Motoreffizienz. Die Herausforderung besteht zunächst in der Findung innovativer nachhaltiger Rohstoffe, Prozesse und Technologien [42].

Neben dem Bio-to-Liquid (BTL)-Konzept ist das PTL-Konzept eine aussichtsreiche Möglichkeit zur nachhaltigen Synthese von flüssigen Kraftstoffen und damit Erweiterung des Technologieportfolios für die Verkehrswende. Beim BTL-Konzept werden synthetische Kraftstoffe aus Biomasse hergestellt. Den Recherchen von Mathiesen et al. [26] zu Folge können die Elektrokraftstoffe in einer fortgeschrittenen Phase des Energiesystems die durch Limitierungen beeinträchtigten Biokraftstoffe komplett ersetzen.

Mit dem EU-Strommix von 2017 hätten Elektrokraftstoffe einen dreifach so hohen CO₂-Fußabdruck wie fossile Verkehrskraftstoffe [43]. Well-to-Wheel-Analysen [44-46] und Lebenszyklusanalysen (LCA) [45, 47] zeigen jedoch großes Potenzial zur zukünftigen Minderung von Treibhausgasemissionen durch PTL-Technologien auf. Die Produktionskosten von Elektrokraftstoffen liegen zwar derzeit deutlich über den Marktpreisen konventioneller Kraftstoffe [48], allerdings ist das Potenzial zur Konkurrenzfähigkeit gegenüber konventionellen Kraftstoffen gegeben [6, 16, 49]. Ökobilanzen des Sunfire-Projektes zeigen eine Reduzierung der Treibhausgasemissionen (THGE) von über 85 %, verglichen mit fossilem Treibstoff [50]. Das aus H₂ und CO₂ für den Kraftstoffeinsatz hergestellte Methanol der Firma CRI hat eine ISCC Plus-zertifizierte THGE-Reduktion von 90 % gegenüber fossilem Treibstoff [51]. Biodiesel aus Rapsöl reduziert die THGE um nur 30–50 % [52].

Wie bereits erwähnt bietet sich auch das Power-to-Chemicals-Konzept zur Verwertung von CO₂ an. Nach Otto et al. [53] liegt das CO₂-Vermeidungspotenzial durch Nutzung von CO₂ als Rohstoff für die Produktion von Feinchemikalien in der EU bei ca. 0,029 % der EU-weiten CO₂-Emissionen. Abgesehen von Harnstoff haben Grundchemikalien, bei deren Produktion bereits CO₂ als Rohstoff zum Einsatz kommt, ein CO₂-Vermeidungspotenzial von ca. 20 Mio. Tonnen CO₂, was ca. 0,43 % der Treibhausgasemissionen der EU entspricht [53]. Verglichen mit dem Verkehrssektor ist das CO₂-Vermeidungspotenzial der chemischen Industrie durch Einsatz von CO₂ als Rohstoff demnach deutlich geringer. Die Verwendung von CO₂ aus Industrieabgasen bietet dagegen ein größeres Potenzial. Beispielsweise emittierte die Zementindustrie in Deutschland 2016 rund 19 Mio. Tonnen CO₂ [54]. Die

entsprechende CO₂-Menge ist mehr als achtmal höher als der CO₂-Bedarf, den PTL-Verfahren zur Deckung des deutschen Bedarfs an Kraftstoffethanol im selben Jahr (1,485 Mio. Liter [55]) benötigt hätten. Laut einer Studie der dena und des LBST [16] besteht in Europa ausreichend technisches Potenzial zur erneuerbaren Stromproduktion, um den langfristigen Elektrokraftstoffbedarf zu decken.

Zusammengefasst sind die Motivationen zur Herstellung von Elektrokraftstoffen unter anderem

- ▶ die Möglichkeit der Nutzung der bestehenden Infrastruktur, Bestandsfahrzeugen und definierter Kraftstoffnormen,
- ▶ die Bereitstellung von Kraftstoffen mit „Drop-in“-Qualität, die durch sukzessive Erhöhung der Beimischung eine Integration in das bestehende System ermöglichen,
- ▶ die Bereitstellung von Kraftstoffen mit verbesserten Kraftstoffeigenschaften, um weitere Motoroptimierungen und Emissionsreduktionen zu ermöglichen,
- ▶ die Reduzierung der CO₂-Emissionen im Gesamtsystem,
- ▶ die Unterstützung der Gewährleistung der Versorgungssicherheit durch Option der großskaligen Speicherung volatil produzierten Stroms zum Ausgleichen von Erzeugungsspitzen bzw. Nutzbarmachung sogenannter Überschussenergien und
- ▶ die Förderung von Elektrolysetechnologien und Verwendung von Wasserstoff über den Einsatz in Brennstoffzellen hinaus bzw. Erschließung des gesamten Verkehrssektors einschließlich Schwerlast-, Luft- und Schifffahrtsverkehr für den Sekundärenergieträger Wasserstoff.

Nachteile bzw. Schwächen der Elektrokraftstoffe sind der erhöhte Energiebedarf im Vergleich zur direkten Stromnutzung, die fehlende Wirtschaftlichkeit wegen nicht technologieneutraler politischer Rahmenbedingungen und die fehlende Investitionssicherheit [14]. Im Rahmen des BMWi-Leitprojekts „Trends und Perspektiven der Energieforschung“ [15] wird den PTL-Technologien eine hohe markt- und sozialpolitische Akzeptanz zugesprochen. Auch die Entwicklung der letzten Jahre zeigt, dass die Wasserelektrolyse auf ihrem Weg zu großskaligen flexiblen Technologie zur Energiespeicherung ist [56]. Hinzu kommen der Aspekt fehlender Alternativen, was besonders für den Flugverkehr gilt [57], und die Möglichkeit zur Reduzierung der Abhängigkeit von globalen Energiemärkten, insbesondere dem Erdölmarkt [17, 40]. Der Import bzw. Export von Elektrokraftstoffen aus Ländern mit viel nutzbarer Sonnen- und Windenergie bietet diesen eine vielversprechende Wachstumsperspektive und ggf. ein alternatives Geschäftsmodell zum Export fossiler Energieträger [5].

Die Integration von Elektrokraftstoffen in den Verkehrssektor kann grundsätzlich entweder durch ansteigende Beimischungsquoten (upstream), wie von Institutionen wie BDI, DWV, Agora und dena vorgeschlagen, oder durch Anrechnung der CO₂-Reduktion (downstream) gefördert werden [4]. In der Kraftstoffstudie der FVV [4] sind die politischen Handlungsempfehlungen aus verschiedenen Studien zusammengefasst. Politische Rahmenbedingungen für Elektrokraftstoffe sind beispielsweise von Verdegaal et al. [50], Searle und Christensen [12] und vom BDI [14] diskutiert. Mit dem Ziel der Verbesserung der Luftqualität sind Regierungen durchaus bereit, Steuervorteile auf Fischer-Tropsch-Kraftstoffe zu gewähren, wie am Beispiel der finnischen Kraftstoffsteuern (Verordnung 1443/2011) erkennbar [58].

1.2 Forschungsbedarf

Zur Demonstration der technischen Umsetzbarkeit ist es dem Umwelt Bundesamt [10] zu Folge „richtig und notwendig“, das PTL-Konzept in Form von Pilotprojekten und Demonstrationsvorhaben in Deutschland zu fördern. Wegen der tendenziell hohen technologischen Reife von PTL-Verfahren besteht Studien [4, 9] zu Folge Forschungsbedarf besonders bei der Steigerung des Herstellungswirkungsgrads. Auch die Integration von Abwärme sowie Flexibilisierungsoptionen gelte es zu untersuchen, wobei letztere einen Zielkonflikt zum Wirkungsgrad darstellen [4]. Der Nutzfahrzeugstudie von Shell [9] zu Folge müssen Technikkosten substantiell gesenkt werden. Demnach gilt es, Kostentreiber zu identifizieren. Aus der Darstellung des derzeitigen Stands der Technik und Forschung im Kapitel 2 dieser Arbeit wird folgender produkt- und produktionsseitiger Forschungsbedarf abgeleitet:

Für einen möglichst einfachen Markteintritt sollten die Elektrokraftstoffe die konventionellen Kraftstoffnormen erfüllen. Diese stellen allerdings nicht den für die Verbrennungskraftmaschine idealen Kraftstoff dar. Zur Ausschöpfung des Potenzials der Elektrokraftstoffe sollten die in den Kraftstoffnormen derzeit festgelegten Werte hinterfragt werden.

Seitens der Herstellung liegt der Fokus vorliegender Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen fast immer entweder auf der technischen Betrachtung einzelner Verfahren oder dem ökonomischen Vergleich vieler Verfahren. Es ist allerdings nicht klar, wie technisch ausgereift, effizient und teuer die PTL-Verfahren miteinander verglichen sind, da die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Veröffentlichungen auf Grund der variierenden Wahl der Annahmen nicht gewährleistet ist. Verfahren, wie das Fischer-Tropsch-Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen sind weit erforscht. Auch die Synthese basierend auf H_2 und CO_2 wurde schon demonstriert. Zwar werden auch höhere Alkohole als potenzielle alternative Kraftstoffe diskutiert, allerdings existieren hier keine Syntheserouten basierend auf H_2 und CO_2 . Obwohl großes Interesse an Polyoxymethyldimethylethern (OME_n ; n = Kettenlänge) zur Nutzung als Additiv/Substituent für Dieselmotorkraftstoff besteht, gibt es keine fundamentalen und vergleichenden Studien bezüglich der reinen Komponente OME_n [59]. Grund dafür ist der derzeit geringe Bedarf bzw. die geringe Verfügbarkeit [25, 59, 60]. Auch existieren keine detaillierten techno-ökonomischen Untersuchungen zu den verschiedenen Syntheserouten für OME_{3-5} basierend auf H_2 und CO_2 . Insgesamt gibt es keinen einheitlichen Vergleich der verschiedenen Routen bei denen bei allen Rechnungen die gleichen Annahmen und Randbedingungen verwendet wurden.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Generierung einer wissenschaftlich und verfahrenstechnisch fundierten Grundlage für die Auswahl geeigneter Elektrokraftstoffe für zukünftige nachhaltige und bestenfalls CO₂-neutrale Transportsysteme. Ausgehend vom Forschungsbedarf lautet die zentrale Forschungsfrage, die mit dieser Arbeit beantwortet wird:

Wie energie- und kostenintensiv sind unterschiedliche
H₂-basierte Kraftstoffsyntheserouten
und wo liegen die Vor- und Nachteile der Produkte?

Im Raum steht die Frage nach dem besten Elektrokraftstoff. Weitere Forschungslücken, die mit dieser Arbeit geschlossen werden sollen, sind unter anderem:

- ▶ Ergründung der in aktuellen Normen festgelegten Kraftstoffeigenschaften
- ▶ Bewertung der technologischen Reife möglicher Syntheseverfahren
- ▶ Entwicklung neuer Syntheserouten für höhere Alkohole basierend auf H₂ und CO₂
- ▶ Abschätzung von Stoffdaten für Hemiformale und Methylenglykole
- ▶ Implementierung eines thermodynamischen Modells zur Darstellung formaldehydhaltiger Stoffsysteme innerhalb des Simulationsprogramms Aspen Plus®
- ▶ Techno-ökonomische Bewertung der Syntheserouten zu OME₃₋₅ basierend auf H₂ und CO₂
- ▶ Entwicklung von Prozessen zur Synthese von Kohlenwasserstoffen ohne Nebenprodukte

Produkte und produktionstechnische Möglichkeiten werden aufgezeigt, simulationsgestützt analysiert und gegenübergestellt bewertet. Dabei liegt der methodische Fokus auf der Homogenität der Berechnungen zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit sowie auf der verfahrenstechnischen Auslegung, um an dieser Stelle technisch und wissenschaftlich fundierte Werte und fachkundige Aussagen liefern zu können.

Die simulationsgestützte und dadurch verfahrenstechnisch robuste Bewertung erfolgt mit Hilfe des auch in der chemischen Industrie häufig verwendeten Programms Aspen Plus®. So werden technische Möglichkeiten und Potenziale herausgestellt und spezifischer Forschungsbedarf identifiziert. Die Arbeit soll neben dem ganzheitlichen Bild von PTL-Verfahren und -Produkten eine robuste Grundlage für die Eingliederung von Power-to-Fuel-Konzepten in Simulationen zukünftiger Energiesysteme und Kraftstoff- bzw. Energieversorgungsstrategien.

Die Motivation dieser Arbeit zur Untersuchung von Elektrokraftstoffen ist das politische Ziel zur Verringerung des Energieverbrauchs und der CO₂-Emissionen im Transportsektor bis zum Jahr 2050. Damit eine Technologie einen Beitrag an der Erreichung der Ziele haben kann, muss der Markteintritt bereits vor 2050 stattgefunden haben. Dementsprechend muss bis dahin die Kommerzialisierung der Technologie abgeschlossen sein. Ist eine Technologie bis dahin oder früher nicht verfügbar bzw. nicht für den Markteintritt geeignet, so ist die Forschung trotzdem sinnvoll, ein Beitrag zum 2050-Ziel kann allerdings nicht geleistet werden. Neben der techno-ökonomischen Bewertung wird in dieser Arbeit

im Zuge der Beschreibung des derzeitigen Entwicklungsstandes auch die technologische Reife bewertet. Diese ist unter anderem wichtig für die Entscheidungen bzgl. der Kraftstoffauswahl innerhalb einer Kraftstoffstrategie zur Erreichung der 2050-Ziele.

Die einzelnen Teilprozesse der verschiedenen PTL-Routen könnten auch anhand von verfügbaren Literaturdaten bewertet werden. Allerdings wären die Prozesse dann einerseits nicht aufeinander abgestimmt und andererseits nicht unter den gleichen Annahmen und Randbedingungen berechnet worden. Das führt sowohl zu Ungenauigkeiten als auch zu unausgeschöpftem Optimierungspotenzial. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit alle Teilprozesse aussichtsreicher Power-to-Fuel-Routen unter gleichen Annahmen und Randbedingungen simuliert.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der direkte Kostenvergleich mit herkömmlichen Kraftstoffen die Vorteile¹ von Elektrokraftstoffen nicht berücksichtigt. Die Antwort bezüglich des Unterschieds zwischen einer einzelnen Prozesseffizienz und der Auswirkung auf die Effektivität eines gesamten Energiesystems erfordert weitere Untersuchungen, wie z.B. Treibhausgasanalysen, Lebenszyklusanalysen und Energiesystemanalysen. Da der Fokus dieser Arbeit auf den Produkten und Prozessen liegt, werden die jeweiligen Anforderungen im Folgenden näher beleuchtet.

1.4 Gliederung der Arbeit

Zur zielgerichteten Beantwortung der Forschungsfrage ist die Arbeit wie im Folgenden ausgeführt gegliedert. Zur Übersicht und Orientierung ist die Vorgehensweise dieser Arbeit in Abbildung 1-2 dargestellt. Nachdem im Kapitel 1 die Motivation zur Untersuchung der Synthese von Elektrokraftstoffen sowie der Forschungsbedarf dargelegt wurden erfolgt im Kapitel 2 zunächst die Erfassung vom Stand der Technik und Forschung hinsichtlich konventioneller Kraftstoffe und Beimischungen, kommerzieller Herstellung nicht-erdölbasierter Kraftstoffe sowie potenzieller strombasierter Kraftstoffe und Syntheserouten. Dabei werden normierte Kraftstoffeigenschaften ergründet und es erfolgt bereits die Bewertung der Technologieverfügbarkeit und technologischen Reife der verschiedenen Verfahren.

Anschließend wird im Kapitel 3 die methodische Vorgehensweise beschrieben, welche sich in die Wahl des Bilanzraums, der verfahrenstechnischen und der ökonomischen Bewertung gliedert. Im Kapitel 4 werden basierend auf dem in Kapitel 2 beschriebenen Stand der Technik und Forschung mögliche Syntheserouten für Elektrokraftstoffe diskutiert und die vielversprechendsten für den techno-ökonomischen Vergleich ausgewählt.

Die mittels des Simulationsprogramms Aspen Plus® durchgeführten verfahrenstechnischen Analysen werden in Kapitel 5 detailliert beschrieben. Die Prozessauslegung erfolgt weitestgehend in Anlehnung an aus der Literatur bekannte Verfahren, teilweise werden aber auch komplett neue Verfahren und Syntheserouten entwickelt. Zu Beginn des Kapitels wird zunächst auf die zu implementierenden Stoffdaten sowie thermodynamischen Reaktionsmodelle eingegangen. Die Thematisierung der auf den verfahrenstechnischen Analysen basierenden ökonomischen Analysen

¹ CO₂-Wiederverwendung, Nutzung von überschüssigem Strom, Defossilisierung bzw. fossile Unabhängigkeit, Reduzierung des CO₂-Fußabdrucks

erfolgt im Kapitel 6. Dabei wird besonders auf die Investitionskosten und Sensitivität einzelner Parameter eingegangen.

Die Gegenüberstellung und Auswertung der techno-ökonomischen Analyse und Bewertung der verschiedenen Elektrokraftstoffe und ihrer Herstellungsrouten erfolgt im Kapitel 7. In diesem Kapitel werden zudem ausgewählte Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschung genannt. Abschließend sind im Kapitel 7 übersichtlich die Vor- und Nachteile der untersuchten Elektrokraftstoffe sowie Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen dieser Arbeit aufgeführt.

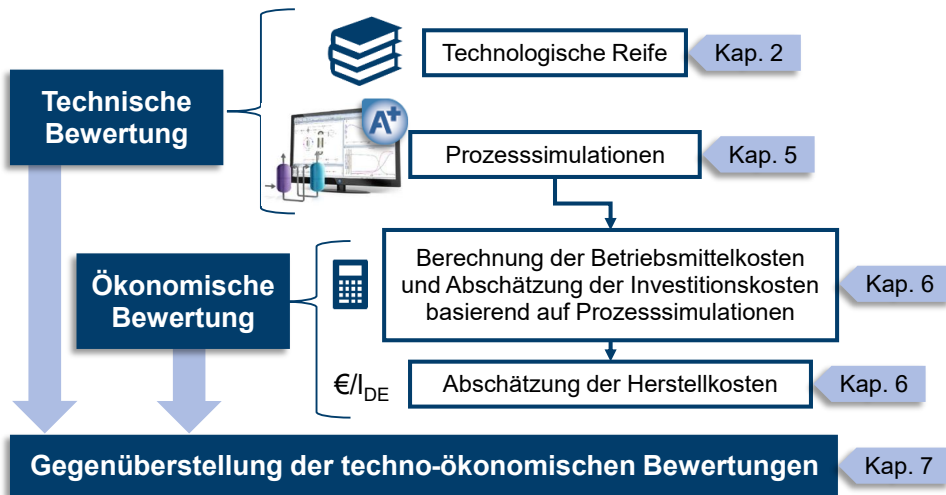


Abbildung 1-2: Grafische Darstellung der Methodik

Zur verbesserten Struktur sind manche Absätze mit nicht nummerierten Überschriften versehen. Ergänzende Informationen zu den einzelnen Kapiteln sind im Anhang dieser Arbeit ab Seite 239 zu finden. Auf den Anhang wird an gegebener Stelle verwiesen. Dort befindet sich auch ein Annahmenkatalog (Tabelle A-13) mit allen wesentlichen in dieser Arbeit getroffenen Annahmen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Bezeichnungen Power-to-Fuel (PTF) und Power-to-Liquid (PTL) als äquivalent angesehen. Verwendet wird die Abkürzung PTL, da Konzepte zur biomasse-, kohle- und erdgasbasierten Kraftstoffsynthese generell als BTL, CTL und GTL bezeichnet werden. Die Produkte der PTL-Prozesse werden im Rahmen dieser Arbeit als Elektrokraftstoffe bezeichnet (engl.: electrofuels [17, 61]). Die Verbreitung der Verwendung dieses Begriffs nahm in den letzten Jahren stark zu und hilft bei der Abgrenzung zu den ebenfalls erneuerbaren Biokraftstoffen.

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits im Rahmen von drei Beiträgen [17, 62, 63] in den begutachteten wissenschaftlichen Fachzeitschriften *Fuel*, *Journal of CO₂ Utilization* und *International Journal of Hydrogen Energy* vorveröffentlicht. An gegebener Stelle wird in der Dissertation auf diese Vorveröffentlichungen hingewiesen.

2 Stand der Technik und Forschung

Die Darstellung, Beschreibung und Auswertung des Standes der Technik und Forschung ist in vier Teile gegliedert. Zunächst werden mit Hilfe der derzeitigen Kraftstoffe die an synthetische Kraftstoffe gestellten technischen und marktseitigen Anforderungen erörtert und fachkundig diskutiert. Diese Erörterungen und Diskussionen helfen zum einen bei der Auswahl potenzieller alternativer Kraftstoffe. Zum anderen wird ein Beitrag zur Grundlage für die Entwicklung und Umsetzung alternativer Kraftstoffstrategien geliefert. Danach folgt eine kurze Beschreibung der kommerziellen Herstellung nicht-erdölbasierter Kraftstoffe. Im Anschluss werden potenzielle strombasierte Syntheserouten aufgezeigt. Die Bewertung des Stands der Technik und Forschung erfolgt mit Hilfe des technologischen Reifegrads. Abschließend werden techno-ökonomische Vergleiche nicht-kommerzieller Syntheserouten aus der Literatur aufgezeigt, worin sich der Forschungsbedarf für diese Arbeit widerspiegelt. Auf Grund der Vielfalt an Möglichkeiten erfolgt die detaillierte Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit ausgelegten und analysierten Prozesse erst bei der eigentlichen Prozessauslegung (Kapitel 5).

Gefahrenhinweise gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP), entnommen aus entsprechenden Sicherheitsdatenblättern [64-79] und abgeglichen mit der PubChem-Stoffdatenbank [80] und der GESTIS-Stoffdatenbank [81] sowie die Beurteilung der Wassergefährdung sowohl konventioneller als auch im Rahmen dieser Arbeit behandelte alternativer Kraftstoffe sind im Anhang B.9 zu finden und in Tabelle A-10 gegenübergestellt.

2.1 Kraftstoffbedarf

Der Kraftstoffbedarf des straßengebundenen Personenverkehrs sank in Deutschland von 1993 bis 2008 um 7 %; gleichzeitig stieg der des Güterverkehrs um 30,1 % [1]. Im gesamten Straßenverkehr in Deutschland sank der Kraftstoffverbrauch von 2005 bis 2012 um 2 % [82]. Im Jahr 2012 wurde 98 % des Energieverbrauchs des Verkehrssektors durch Kraftstoffe gedeckt [82]. Davon waren 49,7 % Diesel, 29,5 % Benzin, 14,8 % Flugkraftstoffe, 1,4 % Flüssig- und Erdgas [82]. Derzeit wird der Energieverbrauch von Bussen und Lkw zu über 99 % und von Nutzfahrzeugen zu 95 % durch Dieselmotoren gedeckt [9]. Dabei wird 79 % der Energie von schweren Lkw und Sattelzügen verbraucht [9].

Weitere statistische Daten, aus denen der zukünftige Bedarf an flüssigen Verkehrskraftstoffen hervorgeht, wurden bereits in der Vorveröffentlichung [17] dieser Arbeit zusammengetragen und sind zum Teil im Anhang A dieser Arbeit auf Seite 239 zu finden.

In der zivilen Luftfahrt kommt neben dem Fluggastkraftstoff Kerosin auch Flugbenzin für Kolbenmotoren zum Einsatz, welches dem Ottokraftstoff sehr ähnlich ist. Laut der Bundesregierung wurden 2010 in Deutschland 8.452.000 t Kerosin und 13.000 t Flugbenzin verbraucht, wobei die Annahme getroffen wurde, dass Flugbenzin nur für innerdeutsche Flüge verwendet wird [83]. Zum Vergleich wurden im deutschen Straßenverkehr 2016 1.485 Mio. l [55] und damit 1.171.665 t Kraftstoffethanol verbraucht. Mit einem Anteil von rund 0,15 % im Kraftstoffverbrauch der zivilen Luftfahrt ist die Relevanz von Flugbenzin im Gesamtsystem vernachlässigbar, weshalb Flugbenzin im Folgenden nicht weiter betrachtet wird. Im Flugverkehr könnten nach Prognosen von Airbus [84] bis 2030 30 % des

Kerosins aus erneuerbaren Quellen stammen. Nach dem *Flightpath 2050* der Europäischen Kommission [85] sollte die Reduktion der CO₂-Emission pro Personenkilometer allerdings bereits 50 %₂₀₀₀ im Jahr 2020 und 75 %₂₀₀₀ in 2050 betragen. Hochrechnungen von Sieber [86] zu Folge wäre eine vollständige Versorgung des Luftverkehrs mit Treibstoffen aus Biomasse schon wegen des Landbedarfs nicht möglich. Aufgrund fehlender Alternativen [57] kann der Flugverkehrssektor als wesentlicher Treiber für PTL-Technologien angesehen werden.

Prognosen der dena (Deutsche Energie-Agentur GmbH) zu Folge wächst der Verbrauch des straßengebundenen Güterverkehrs auch weiterhin, wodurch auch der Bedarf an Dieselmotorkraftstoffen steigt [36]. Bezogen auf den gesamten Straßenverkehr lag der Anteil an Dieselmotorkraftstoffen 2010 bei 57 % und wird auf Grund der Zunahme des Güterverkehrs 2025 bei 66–76 % liegen [36].

Der Anteil der Ottomotorkraftstoffe im Straßenverkehr lag 2010 bei 43 % und wird 2025 24–30 % betragen, so die Prognosen der dena [36]. Der Anteil der Dieselmotorkraftstoffe steigt gleichzeitig von 57 % auf 66–76 % [36]. Den Prognosen und den technischen Potenzialen der einzelnen Sparten des Verkehrssektors zu Folge werden die Antriebstoppen Dieselmotor und Flugzeugturbine auf Grund fehlender oder unzureichender Alternativen auch langfristig von Bedeutung sein.

Den Prognosen der dena zu Folge liegt der Anteil der Alternativen Antriebstechnologien durch Batterie, H₂, Erdgas/CNG 2025 bei maximal 5 % [36]. Der Ottomotor kann zwar langfristig von Batterie- und Brennstoffzellenantrieben abgelöst werden, wird demnach allerdings mittelfristig noch im Einsatz bleiben. Sowohl Otto- als auch Dieselmotoren kommen zudem beim Hybrid-Konzept zum Einsatz [36]. Laut Dry [87] und der dena [36] ist fossiler Diesel der am sinnvollsten mit alternativen Kraftstoffen zu ersetzende Kraftstoff.

2.2 Konventionelle Kraftstoffe und Beimischungen

Der Anteil erneuerbarer Kraftstoffe in Deutschland lag 1990 bei 0,1 % und 2014 bei 5,6 % [88]. Von diesen 5,6 % sind 63,7 % Biodiesel, 25,5 % Bioethanol und 9 % elektrischer Strom [88]. Zur Gesamtenergiebereitstellung durch den Einsatz erneuerbarer Energien trug der Verkehrssektor 2013 mit 11 % bei [89]. Der Anteil des Verkehrssektors an der sektorübergreifenden Gesamteinsparung von Primärenergieträgern durch EE-Einsatz lag 2014 bei 3,9 % [88].

Eine der wichtigsten Motivationen für die Synthese von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂ ist die Integrierbarkeit in bestehende Infrastrukturen sowie die Nutzung von Bestandsfahrzeugen. Demnach sollten diese Elektrokraftstoffe die von der Kraftstoffinfrastruktur sowie die von konventionellen Verbrennungsmotoren der Bestandsfahrzeuge gestellten Anforderungen weitestgehend erfüllen. Jede notwendige systemseitige Anpassung – an Fahrzeugen oder Infrastruktur – kann die Markteinführung hemmen. Weiterhin ist eine Markteinführungsstrategie mit sukzessiver Erhöhung der Beimischung (engl.: blending) eines synthetischen zum konventionellen Kraftstoff fast nur ohne systemseitige bzw. technische Anpassungen möglich.

Allgemein wird in Verbrennungsmotoren, wie dem Otto- und dem Dieselmotor, diskontinuierlich ein brennbares Kraftstoff-Luft-Gemisch innerhalb von Arbeitszylindern entzündet. Die Verbrennungswärme erhöht den Druck, welcher über den Zylinderkolben und die Pleuellwelle in mechanische Arbeit umgewandelt wird. Der Zündvorgang dieses Gemisches ist vom Motortyp abhängig. Bei Gasturbinen wird kontinuierlich Luft verdichtet, in der Brennkammer mit Treibstoff vermischt und

anschließend gezündet. Das entstehende Heißgas entspannt anschließend, wobei thermische Energie mittels einer Welle in kinetische und somit mechanisch nutzbare Energie umgewandelt wird. Grundvoraussetzung aller Verbrennungskraftmaschinen ist, dass der Kraftstoffdampf zusammen mit Luft ein zündfähiges Gasgemisch bilden kann. Dabei ist die vollständige Verbrennung stets grundlegend für eine maximierte Motoreffizienz sowie Reduzierung der Abgasemissionen.

Voraussetzung für den kommerziellen Einsatz sind Kraftstoffspezifikationen, wie ASTM oder SAE, weshalb die Anforderungen an konventionelle Kraftstoffe in den jeweiligen Normen bzw. Spezifikationen festgelegt sind. Empfehlungen für die optimale Qualität konventioneller Straßenverkehrskraftstoffe hinsichtlich Motorleistung und Emissionen werden beispielsweise seitens der internationalen Automobilindustrie vom Worldwide Fuel Charter (WWFC) Komitee [90] gegeben. Wird im Folgenden auf diese Empfehlung des WWFC Komitees verwiesen, so handelt es sich dabei, wenn nicht anders vermerkt, um Empfehlungen der WWFC Kategorie 4 bzw. Kategorie 5 für Märkte mit sehr hohen Kraftstoffanforderungen (z.B. Euro 6/VI, JP 2009, California LEV II bzw. California LEV III).

In Europa müssen Dieselmotorkraftstoffe der Norm EN 590 [91], Ottomotorkraftstoffe der Norm EN 228 [92] und Flugturbinenkraftstoffe im zivilen Einsatz der Spezifikation Jet A-1 nach ASTM D1655 [93] entsprechen. Die Normen EN 590 und EN 228 basieren auf der EU-Kraftstoffqualitätsrichtlinie 98/70/EG [94] und gehören laut dem WWFC zu den modernsten Kraftstoffnormen der Welt [90]. In den USA müssen Dieselmotorkraftstoffe seit 1978 der ASTM D975 [95] und Ottomotorkraftstoffe seit 1992 der ASTM D4814 [96] entsprechen. Jet A-1 ist mit Ausnahme der USA eine weltweite Spezifikation. In den USA wird Flugturbinenkraftstoff entsprechend der Spezifikation Jet A eingesetzt. Jet A und Jet A-1 unterscheiden sich lediglich in der Anforderung an den maximalen Gefrierpunkt (-40 °C und -47 °C) [93].

Obwohl diese Normen eine hilfreiche Grundlage für die Auswahl alternativer Kraftstoffe bieten, sollten die festgelegten Werte hinterfragt werden. Die Normen EN 590 und EN 228 berücksichtigen zwar die gesetzlichen Regelungen der EU-Direktiven, allerdings gingen die festgelegten Grenzwerte und Spezifikationen aus Kompromissen zwischen den Kraftstoffanforderungen des Motors und der wirtschaftlichen oder technischen Umsetzbarkeit in der petrochemischen Produktion hervor [97] und sind damit das Ergebnis einer Kosten-Nutzen-Abwägung. So ist beispielsweise die Viskosität bei der Kraftstoffherstellung kein primäres Kriterium, sondern ergibt sich aus den übrigen Stoffparametern [97]. Pump- und Einspritzsysteme wurden dann an die sich bei der Produktion ergebende Viskosität des Kraftstoffs angepasst. Auch ist fossiler Dieselmotorkraftstoff aus herstellungstechnischen und -ökonomischen Gründen nicht frei von Begleitstoffen, weshalb in der Norm EN 590 Grenzwerte für den Gehalt an Schwefel, Koks, Asche und anderen Rückständen zugelassen sind. Demnach sind die in den Normen EN 590 und EN 228 sowie ASTM D1655 vorgeschriebenen Eigenschaften nicht zwangsläufig jene, die einen perfekten Motorlauf begünstigen.

Im Folgenden werden die für diese Arbeit besonders relevanten Eigenschaften der drei genannten Kraftstofftypen näher beleuchtet und seitens der Normen gestellte Anforderungen hinterfragt. Der Vollständigkeit halber sind weitere Kraftstoffeigenschaften im Anhang B.1 und B.2 beschrieben und diskutiert. Zu diesen zählen unter anderem Viskosität und Schmierfähigkeit, Flammpunkt, Schwefel-

gehalt und Phasentrennung. Weiterführende Diskussionen hinsichtlich aller in der Norm EN 590 geforderten Eigenschaften finden sich in der Vorveröffentlichung dieser Arbeit im Journal *FUEL* [17]. Ziel dieses Kapitels ist Schaffung einer wissenschaftlichen und robusten Grundlage zur Abschätzung der Marktpotenziale alternativer Kraftstoffe. Dabei wird wegen des hohen Stellenwerts ein Schwerpunkt auf die Dieselmotoren gelegt. Die Funktionsweise von Verbrennungsmotoren (Otto- und Dieselmotoren sowie Gasturbinen) und wie sich daraus Kraftstoffanforderungen ergeben ist beispielsweise von Bergthorson und Thomson [98] übersichtlich beschrieben. Eine Zusammenfassung der steuerlichen Unterstützungsregelungen und Beimischungsquoten von Biodiesel und Bioethanol in europäischen Ländern (Stand 2015) ist in einer von der Europäischen Kommission in Auftrag gegebenen Studie [99] veröffentlicht.

2.2.1 Allgemeine Anforderungen

Da die Abstimmung von Verbrennungssystem und Kraftstoff für einen idealen Motorlauf sehr wichtig ist, ist ein eng spezifizierter Kraftstoff die Grundlage für weitere zukünftige Motoreffizienzsteigerungen [97]. Besonders im Straßenverkehr arbeiten Antriebsmotoren unter sehr variablen Bedingungen. Diesen muss der Kraftstoff stets gerecht werden [97]. Weiterhin ist im Straßenverkehr eine Kraftstoffaufbereitung an Bord anders als in der Schifffahrt nicht praktikabel [97]. Zusätzlich zu den in den Normen festgelegten Anforderungen können verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz dessen Potenzial als Kraftstoff beeinflussen. Eine detaillierte Betrachtung der Sicherheitsaspekte verschiedener Elektrokraftstoffe ist in der Literatur [4] bereits gegeben. Dabei wird OME₃₋₅ als der Kraftstoff mit dem eindeutig geringsten Gefahrenpotenzial bewertet.

Gemischbildung an Bord

In den meisten Fällen sind Kraftstoffe keine Reinstoffe, sondern Mischungen verschiedener Stoffe [100]. Im Hinblick auf eine Umsetzungsstrategie ist deshalb die mögliche Gemischbildung von konventionellen und alternativen Kraftstoffen in flüssiger Form wichtig. Die Kraftstoffe sollten an Bord bestenfalls in einem gemeinsamen Tank transportiert werden können und sich nicht entmischen, also mehrere Phasen bilden. So konnten auf Grund der Mischbarkeit von Biokraftstoffen (Bioethanol und Biodiesel) mit fossilen Kraftstoffen (Benzin und Dieselmotorkraftstoff) einige Biokraftstoffe bereits erfolgreich in das Kraftstoffsystem integriert werden [38].

Für eine stabile Gemischbildung sind besonders Dichte, Löslichkeit und Siedeverhalten entscheidend [101]. Die Dichte der neuen Kraftstoffe sollte unter üblichen Umgebungstemperaturen und -drücken nah an der des konventionellen Kraftstoffs liegen [102]. Die Löslichkeit ist abhängig von der Ähnlichkeit der intermolekularen Wechselwirkungskräften und wird durch die Polarität gekennzeichnet [101]. Stoffe lösen sich eher in anderen Stoffen mit gleicher oder ähnlicher Polarität. Kohlenwasserstoffe und Ether sind eher unpolar und demnach gut miteinander mischbar. Auch die Siedetemperaturen der Stoffe eines stabilen Gemischs sollten ähnlich sein [101]. Für die Speicherung an Bord sollte der flüssige Kraftstoff unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen nicht nahe der Verdampfungsgrenze liegen [102].

Verdampfungseigenschaften

Das Siede- bzw. Verdampfungsverhalten eines Kraftstoffs hat deutlichen Einfluss auf die Bildung des möglichst homogenen Kraftstoff-Luft-Gemischs und damit auf die Verbrennung und daraus resultierend auf die Motoreffizienz [100, 102, 103]. Je kleiner die Kraftstofftröpfchen und je höher der Anteil an verdampften Tröpfchen, desto effizienter/vollständiger ist die Verbrennung [102]. Besonders bei Motoren mit Direkteinspritzung ist auch die Verdampfungsenthalpie ein Hauptkriterium für die Gemischbildungsqualität.

Die Siedebereiche spielen vor allem bei erdölbasierten Kraftstoffen eine Rolle. Diese sind im Gegensatz zu synthetischen Kraftstoffen immer Stoffgemische und haben keinen definierten Siedepunkt, sondern einen Siedebereich [100, 103]. Die Breite des Siedebereichs hat Einfluss auf die Homogenität des Gemisches im Brennraum [103]. Reine alternative Kraftstoffe haben meist einen definierten Siedepunkt [103]. Während des Motorbetriebs ist der Siedebereich durch andere Randbedingungen, wie Viskosität, Fließfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, Dichte, Zündwilligkeit und Flammpunkt begrenzt [97].

Für ein homogenes Gemisch im Brennraum sollte der Kraftstoff möglichst schnell verdampfen [103, 104]. Dieser Vorgang wird durch geringe Oberflächenspannung und geringe Viskosität der Kraftstofftropfen begünstigt [102]. Der schnellen Verdampfung steht der Vorteil einer hohen Verdampfungsenthalpie entgegen. Die Direkteinspritzung des Kraftstoffs in die deutlich wärmere Luft im Brennraum ergibt eine hohe Temperaturdifferenz, wodurch der Verdampfungsvorgang intensiviert wird. Das führt zur Absenkung der Lufttemperatur. Die kältere Luft im Zylinderraum führt zur Senkung des Zylinderdrucks. Dadurch ist zum einen ein höheres Verdichtungsverhältnis möglich. Zum anderen intensiviert die erhöhte Ansaugdruckdifferenz den Massenstrom, wodurch die Zylinderbefüllung verbessert wird [102]. Ein höherer Einspritzdifferenzdruck gewährleistet zudem eine bessere Zerstäubung [104]. Das wiederum führt zur Reduktion der Partikelemissionen [105]. Weiterhin entzieht der verdampfende Kraftstoff dem Verbrennungsraum während der Einspritzung innere Energie, wodurch die maximale Verbrennungstemperatur herabgesetzt wird [102]. Eine geringere Verbrennungstemperatur hemmt die Stickstoffoxid (NO_x)-Bildung im Brennraum. Nachteil höherer Verdampfungsenthalpien ist wiederum ein schlechteres Kaltstartverhalten [102].

Korrosionswirkung

Während Transport, Lagerung und Anwendung an Bord kommt es oft zwangsläufig zum unvermeidbaren Kontakt zwischen Kraftstoff und Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff [97]. Das Korrosionsverhalten hängt im Wesentlichen vom Wassergehalt, sauerstoffhaltigen Verbindungen und Schwefelgehalt ab [97]. So kann die Bildung von Kondenswasser zu Korrosion an Leitungen und Behältern führen. Dies ist besonders bei Hybridfahrzeugen wichtig, bei denen es zu erhöhten Verweildauern des Kraftstoffs im Tank- und Leitungssystem kommen kann. Besonders bei Biodiesel kann dies zu einem Problem werden [36].

2.2.2 Dieselkraftstoffe

Beim Dieselmotor findet die Gemischbildung nach der Einspritzung in den Arbeitszylindern statt. Das Einspritzsystem ist eine Schlüsselfunktion des Dieselmotors und entscheidend für die Abgasemissionen und den Motorlauf [104]. Nach der Einspritzung entsteht zunächst ein heterogenes

Gemisch aus Luft, Kraftstoffdampf und Kraftstofftröpfchen [106]. Für eine optimale Verbrennung sollte der Kraftstoff komplett verdampfen, sodass sich ein homogenes Gemisch ergibt [102]. Über das Verhältnis von Luft und Kraftstoff innerhalb dieses Gemisches erfolgt die Lastpunktregelung [106]. Das Brennverfahren basiert auf der kontrollierten Selbstentzündung bei Luftüberschuss. Für die Selbstentzündung ist eine ausreichende Zündwilligkeit nötig. Daneben sind vor allem die Eigenschaften Dichte, Kaltfließverhalten, Schmierfähigkeit, Viskosität, Reinheit sowie Siedeverhalten und -ende von Bedeutung. Siedeverhalten und Viskosität beeinflussen unter anderem die Ausbildung des homogenen Kraftstoff-Luft-Gemisches, welches für eine vollständige Verbrennung entscheidend ist [107].

In Tabelle 2-1 sind die Spezifikationen für Dieselmotorkraftstoffe nach den Normen EN 590 [91] für konventionellen Diesel in Europa, EN 15940 [108] für synthetischen Diesel in Europa und ASTM D975 [95] für konventionellen Diesel in den USA gegenübergestellt. Daneben finden sich zusätzlich die aktuell im WWFC beschriebenen Empfehlungen der internationalen Automobilindustrie [90].

Der direkte Vergleich hinsichtlich geforderter Cetanzahl, Flammpunkt, Korrosionsklasse, Aromaten- und Schwefelgehalt sowie Destillationsrückstand macht deutlich, dass an den konventionellen Dieselmotorkraftstoff in Europa qualitativ höhere Anforderungen gestellt werden als an den für die USA.

Die EN 15940 für via Hydrierungsverfahren hergestellte paraffinische Dieselmotorkraftstoffe wurde erstmals 2016 ausgegeben [108]. Zu den Hydrierungsverfahren zählen Fischer-Tropsch-Verfahren sowie Verfahren zur Hydrierung von Pflanzenölen (engl.: hydrotreated vegetable oil, HVO). Shell GTL-Diesel sowie Neste Renewable Diesel (HVO) erfüllen die Anforderungen der EN 15940. Wie auch der Einsatz von schwefelfreiem GTL-Diesel erfordert auch der Neste Renewable Diesel (HVO) die Zugabe von Additiven zur Verbesserung der Schmierfähigkeit, wobei diese Additive kommerziell verfügbar sind [109].

Der untere Heizwert, also die bei einer Verbrennung zu gasförmigen Produkten maximal nutzbare Wärmemenge ohne Kondensation des Wasserdampfs [101, S. 127], liegt bei fossilem Diesel zwischen 42,8 MJ/kg und 43,1 MJ/kg [110]. Im Folgenden werden einige wichtige Eigenschaften näher beleuchtet.

Tabelle 2-1: Spezifikationen für Dieselmotorkraftstoffe nach den Normen EN 590 [91], EN 15940 [108] und ASTM D975 [95] sowie Empfehlungen des WWFC [90]

Parameter	Einheit	EN 590 (2010) konv. Diesel	EN 15940 (2016) Klasse A synth. Diesel	ASTM D975:15b konv. Diesel	WWFC Kategorie 5	Relevant für
Cetanzahl	-	≥ 51	≥ 70	≥ 40	≥ 55	Zündverhalten, Motoreffizienz
Cetanindex	-	≥ 46	-	≥ 40	≥ 55	
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	820–845	765–800	< 860	820–840	-
Aromaten gesamt	Gew.-%	-	≤ 1,1	≤ 35	≤ 15	Emissionen
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	Gew.-%	≤ 8	-	-	-	
Schwefelgehalt	mg/kg	≤ 10	≤ 5	≤ 15	≤ 10	
Flammpunkt	°C	> 55		> 52	> 55	Sicherheit
Koksrückstand (von 10 % Destillationsrückstand)	Gew.-%	≤ 0,30		≤ 0,35	≤ 0,2	Emissionen
Aschegehalt	Gew.-%	≤ 0,010			≤ 0,001	Emissionen
Wassergehalt	mg/kg	≤ 200		-	≤ 200	Korrosion
Gesamtverschmutzung	mg/kg	≤ 24		-	≤ 10	Emissionen
Wasser und Sedimente	Vol.-%	-		≤ 0,05	-	Einspritzsystem
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Klasse	1		3	1	Lagerung
Fettsäure- Methylestergehalt (FAME)	Vol.-%	≤ 7		≤ 5	-	Kraftstoffverbrauch
Oxidationsstabilität	g/m ³ h	≤ 25 ≥ 20		-	≤ 25 -	Lagerung
Schmierfähigkeit (60 °C)	µm	≤ 460		≤ 520	≤ 400	Dichtungen
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2-4,5		1,9-4,1	2-4	Schmierung, Pumpen, Zerstäubung
Destillation bei 250 °C	Vol.-%	< 65	-	-	-	Mischverhalten, Emissionen
bei 350 °C	Vol.-%	> 85	-	-	-	
90 Vol.-% verdampft	°C	-	-	338	320	
95 Vol.-% verdampft	°C	≤ 360	≤ 360	-	340	
Siedeende	°C	-	-	-	350	
Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP)	°C	-10 (01.03. - 14.04.) 0 (15.04. - 30.09.) -10 (01.10. - 15.11.) -20 (16.11. - 29.02.)		-	-	Fließverhalten bei Kälte

Cetanzahl

Cetanzahl und -index beschreiben die Zündwilligkeit, welche das wichtigste Qualitätskriterium des Dieselmotorkraftstoffs ist. Die Cetanzahl wird gemessen (EN ISO 5165:1998, ASTM D 613) oder mit Hilfe des Cetanindex (EN ISO 4265, JIS K 2280) abgeschätzt. Der Cetanindex ist eine empirische mathematische Beziehung der Dichte und des Siedebereichs. In der japanischen Dieselnorm JIS K 2204:2007 [111] wird nicht die Cetanzahl, sondern der Cetanindex angegeben. Zur Gewährleistung einer kontrollierten Selbstentzündung und eines optimalen Verbrennungsablaufs sollte die Cetanzahl des Dieselmotorkraftstoffs möglichst hoch sein [102]. Die internationale Automobilindustrie fordert im WWFC eine Cetanzahl > 55 .

Sind die Cetanzahl und damit die Zündwilligkeit zu niedrig, so verzögert sich die Zündung. Das hat ein schlechteres Kaltstartverhalten zur Folge und führt zu Druckspitzen, die wiederum höhere Geräusch- und Abgasemissionen bzgl. Partikeln, HC, CO und NO_x verursachen [41, 97]. Untersuchungen von Hao et al. [112] zu Folge führt eine erhöhte Cetanzahl bei Kohlenwasserstoffen zu signifikanter Reduktion der Carbonylemissionen. Das lässt auf vollständigere Verbrennung schließen. Somit sinkt der Verbrauch und die Motoreffizienz bzw. -leistung steigt. Eine Erhöhung der Cetanzahl kann somit zur Senkung des Kraftstoffverbrauchs führen [104]. Die Cetanzahl steigt linear mit dem Mischungsverhältnis [109]. Die Cetanzahl (CN) einer Mischung mit 60 Vol.-% n-Hexadecan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$; CN 100) und 40 Vol.-% α -Methylnaphthalene (CN 0) ist 60 [113].

Einfluss auf die Cetanzahl hat insbesondere die molekulare Zusammensetzung des Kraftstoffs. Die Cetanzahl steigt mit zunehmenden Paraffinanteil, also gesättigten Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff [97]. Zudem steigt sie mit zunehmender Siedetemperatur bzw. Kettenlänge der Paraffine. Bei Kohlenwasserstoffen sinkt sie dementsprechend mit zunehmendem Anteil ungesättigter Moleküle und Aromaten [87, 97]. Paraffine bzw. n-Alkane haben mit 100–110 deutlich höhere Cetanzahlen (CN) als Iso-Alkane (CN 30–70), Alkene (CN 40–60), Cycloalkane (CN 40–70), Alkylbenzole (CN 20–60) und Naphthalene (CN 0–20) [114].

Für Europa muss die Cetanzahl nach der Norm EN 590 [91] mindestens 51 betragen, in den USA nach dem Standard ASTM D975 [95] mindestens 40, wobei in der Regel ein Wert von 45 eingehalten wird. Die EN 15940 [108] für paraffinische Dieselmotorkraftstoffe fordert einen Mindestwert von 70. Auf Grund des geringeren Anteils an schwersiedenden Paraffinen zur Sicherstellung ausreichender Kälteeigenschaften haben deutsche Winterdiesel in der Regel niedrigere Cetanzahlen als deutsche Sommerdiesel [97].

Zusammensetzung und Dichte

Im Raffinerieprozess ist fossiler Diesel ein Mitteldestillat und nah verwandt mit Kerosin und leichtem Heizöl [36]. Bezogen auf den n-Alkanschnitt enthält fossiler Diesel Moleküle mit neun bis 25 C-Atomen (C_9 – C_{25}) [25]. Nach Wesselak et al. [115], Liu et al. [116] und Demirbas [117] ist der n-Alkanschnitt des Diesels C_{10} – C_{18} , C_{16} – C_{23} und C_{13} – C_{22} . Samsun et al. [118] berichten von $\text{C}_{19}\text{H}_{38}$ als das repräsentative Molekül von Aral Ultimate Diesel. Die repräsentativen Moleküle von Shell GTL-Winter- und Sommerdiesel seien dagegen $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ [118]. BTL-Diesel (HVO) der Neste Oyj hat nach Pasel et al. [119] ein repräsentatives Molekül von $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$. Weitere Literaturangaben zum Alkanschnitt des Diesels sind in Abbildung A-1 im Anhang B dargestellt. Fossiler Diesel ist ein Gemisch aus Kohlen-

wasserstoffen und hat somit keinen definierten Siedepunkt. Der Siedebereich von europäischem Diesel wird beispielsweise mit 170–380 °C [97] und 150–360 °C [120] in der Literatur angegeben.

Laut Adolf et al. [9] besteht fossiler Dieselmotorkraftstoff hergestellt nach der EN 590 typischerweise aus 25–30 % n-Paraffinen, 15–20 % Iso-Paraffinen, 20–30 % Cycloparaffinen, 15–25 % Aromaten, 0–5 % Olefinen und 7 % FAME. GTL-Diesel nach EN 15940 besteht dagegen typischerweise aus 20–30 % n-Paraffinen und 70–80 % iso-Paraffinen [9]. GTL-Winterdiesel von Shell (Shell GTL Fuel Winter Grade) enthält sogar weniger als 1 ppm Aromaten [118]. Wie aus Tabelle 2-2 ersichtlich, sind Dieselmotorkraftstoffe nach der EN 15940 sehr ähnlich den konventionellen Dieselmotorkraftstoffen nach der EN 590, wobei erstere mit einer höheren Cetanzahl sowie geringerem Schwefel- und Aromatengehalt eine höhere Qualität aufweisen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe weisen eine unzureichende Zündwilligkeit auf und sind damit grundsätzlich als Kraftstoff für den Dieselmotor weniger geeignet [97]. Aus diesem und anderen Gründen fordert die Automobilindustrie deshalb eine Verringerung des Aromatengehalts [41]. Allerdings sind verzweigte und aromatische Verbindungen ein natürlicher Bestandteil des Erdöls. Neben der unzureichenden Zündwilligkeit haben einfache aromatische Verbindungen, wie Benzol, Toluol und Xylol, geringere als in der Norm für Dieselmotorkraftstoffe geforderte Siedepunkte und überschreiten gleichzeitig die maximal zulässige Dichte [91]. Alkylseitenketten wirken sich diesbezüglich abmildernd und polycyclische Aromaten dagegen negativ aus [97]. So siedend 4-Ring-Aromaten über 380 °C, was oberhalb des zulässigen Siebereichs des Dieselmotorkraftstoffs liegt und so zu Ablagerungen und unvollständiger Verbrennung führt [97]. Beim Verbrennungsvorgang können verzweigte Moleküle zu lokalem Sauerstoffmangel führen [102].

Die schlechteren Zünd- und Verbrennungseigenschaften der Aromaten und verzweigten Moleküle führen im Dieselmotor zu Ruß und NO_x im Abgas [41]. Studien zeigen, dass eine Verringerung des Aromatengehalts im Dieselmotorkraftstoff zur Verringerung der Partikelemissionen führt [105]. Ein idealer Dieselmotorkraftstoff würde demnach keine aromatischen Verbindungen, sondern nur langkettige Moleküle enthalten. Der Anteil polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist seitens der EN 590 auf ≤ 8 Gew.-% beschränkt, der Anteil mono-aromatischer Kohlenwasserstoffe allerdings nicht. Wie in Tabelle 2-1 gegenübergestellt, liegt der Grenzwert des Gesamtaromatengehaltes des amerikanischen Diesels mit ≤ 35 Gew.-% unter der Empfehlung des WWFC mit ≤ 15 Gew.-%.

Der Anteil der Cycloparaffine und Aromaten ist indirekt durch die Reglementierung der Dichte beschränkt. Gleiches gilt für molekulare Doppelbindungen und Verzweigungen. Diese erhöhen die Dichte und können zu unvollständiger Verbrennung führen [97]. Deshalb wurde kürzlich bei einer Überarbeitung der Norm EN 590 mit dem Ziel der Reduzierung der PM-Emissionen die maximale Dichte von 860 kg/m³ auf 845 kg/m³ gesenkt [120]. In den USA (ASTM D975 [95]) und Japan (JIS K 2204 [111]) ist der zulässige Maximalwert der Dieselmotorkraftstoffdichte weiterhin 860 kg/m³, wobei in beiden Fällen keinen Minimalwert vorgegeben ist. Für europäischen Diesel schreibt die EN 590 dagegen einen Minimalwert von 820 kg/m³ vor. Vom WWFC [90] wird für Dieselmotorkraftstoffe derzeit eine Dichte von 820–840 kg/m³ empfohlen. Der Maximalwert der Empfehlung des WWFC lag dabei in den 90er Jahren zur Erfüllung der Abgasnormen EURO I und US Tier 0 noch bei 860 kg/m³ [90]. Die Empfehlung für die Mindestdichte soll laut dem WWFC Komitee für den Fall der Einführung von synthetischem Diesel neu bewertet werden [90].

Der von Elvers [41] beschriebene Zusammenhang zwischen Dichte und Kraftstoffverbrauch gilt nur für Kraftstoffe, die lediglich aus Kohlen- und Wasserstoff bestehen. Bei Kohlenwasserstoffen nimmt die Dichte mit steigender Anzahl der Doppelbindungen und wachsender Moleküllänge zu [121]. Deshalb liegt der Minimalwert der Dichte von Winterdiesel für den Einsatz in arktischen Klimazonen nach EN 590 bei 800 kg/m^3 , da durch den Einsatz kürzerer Paraffine ein verbessertes Kälteverhalten erreicht wird.

Andersherum erhöht ein gesteigerter Kohlenstoffanteil die Dichte und erschwert gleichzeitig die vollständige Verbrennung. Nichtverbrannte Teilchen bilden dann die PM-Emissionen. Da Paraffine eine geringere Dichte haben und der Aromatengehalt hier auf $\leq 1,1 \text{ Gew.-%}$ beschränkt ist, wurde in der in 2016 ratifizierten EN 15940 [108] für synthetische Dieselmotorkraftstoffe die zulässige Dichte auf $765\text{--}800 \text{ kg/m}^3$ festgelegt. Durch die geringe Dichte kann der volumetrische Kraftstoffverbrauch bei gleichem Energiegehalt (Liter pro km) etwas höher liegen. Der im Vergleich zur konventionellen Norm EN 590 herabgesetzte obere Grenzwert für die Kraftstoffdichte dient zur Erhöhung des Paraffinanteils im Kraftstoff. Ein erhöhter Paraffinanteil verbessert die Zündwilligkeit, was Motoreffizienzsteigerungen erlaubt, und hat positiven Einfluss auf die Stickoxid- und Partikelemissionen [42, 58, 122].

Auch ein erhöhter Sauerstoff (O)-Anteil erhöht in der Regel die Kraftstoffdichte, da intramolekulare C-O-Bindungen kürzer sind als C-C-Bindungen. Gleichzeitig senkt ein erhöhter O-Anteil im Kraftstoff aber die Rußpartikelemissionen. Bei Oxygenaten besteht demnach kein Zusammenhang zwischen Dichte und Rußemissionen.

Neben der Verbrennung hat die Dichte auch Einfluss auf die Zerstäubung und die Einspritzung. Beim Dieselmotor ist die Einspritzung volumetrisch geregelt. Bei mechanisch kontrollierten Einspritzsystemen beeinflusst die Dichte die Einspritzregelung (Timing), was wiederum Einfluss auf die Emissionen und den Kraftstoffverbrauch hat [90]. Da der Motor an die vorgegebene Dichte angepasst ist, führen Änderungen der Dichte zu nicht-optimalen Abgasrückföhrdaten, was ebenfalls die Emissionen beeinflusst [90]. Der vorgegebene Wertebereich für die Dichte sollte deshalb in einem möglichst engen Bereich definiert werden. Eine höhere Dichte behindert die möglichst feine Zerstäubung des in den Brennraum eingespritzten Kraftstoffs. Größere Tröpfchendurchmesser hemmen die Verdampfung [107]. Auch die schlechtere Zerstäubung kann wiederum zu unvollständiger Verbrennung föhren, die wiederum zu höheren Emissionen föhrt [107].

Verdampfungsverhalten, -bereich, -verlauf

Nach der EN 590 sollen bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ unter 65 % des Kraftstoffs und bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ mindestens 85 % verdampfen [91], da sonst Crackprozesse eintreten können [97]. Ein zu hoher Siedebeginn bewirkt eine schlechtere Zerstäubung des Kraftstoffs im Brennraum, föhrt so zu einer inhomogenen Verteilung, was wiederum zu einem inhomogenen Kraftstoff-Luft-Gemisch föhrt [107]. Bei maximal $360 \text{ }^\circ\text{C}$ sollen laut EN 590 95 Vol.-% des Kraftstoffs verdampft sein [91]. Diese Anforderung ist wichtig für die Reduzierung von Rückständen [97]. Im WWFC wird deshalb ein niedrigeres Siedeende von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ empfohlen [90].

Dieselmotoren können theoretisch auch mit niedriger und höher siedenden Kohlenwasserstoffen betrieben werden [120]. Die Festlegung des Siedebereichs in den Normen dient zur wirtschaftlichen Nutzung der Mitteldestillate im Destillationsbereich von 150–360 °C [120].

Besonders bei schnelllaufenden Dieselmotoren verbessert eine Absenkung des Siedeendes das Brennverhalten und vermindert Schadstoffemissionen [97]. Nach Untersuchungen von Hao et al. [112] sinken mit Absenkung der Verdampfungstemperaturen die Carbonylmissionen signifikant. Im Vergleich zum Ottomotor reagiert der Dieselmotor weniger kritisch auf den Siedeverlauf [97]. Wegen der unterschiedlichen Zusammensetzungen unterscheiden sich so auch die Siedebereiche von Sommer- und Winterdiesel. GTL-Winterdiesel von Shell (Shell GTL Fuel Winter Grade) hat einen Siedebereich von 175–330 °C [118]

Derzeitige Beimischungen

Anders als bei Otto- und Flugturbinenkraftstoffen ist der Sauerstoffanteil in Dieselmotorkraftstoffen seitens der Norm nicht beschränkt, was den Einsatz bzw. die Beimischung von Oxygenaten generell ermöglicht. Allerdings sollte der Kraftstoff nach Beimischung weiterhin die EN 590 erfüllen, wie beispielsweise von Deutz AG [122] empfohlen. Laut Bhatelia et al. [123] muss ein potenzieller Beimischungspartner für Dieselmotorkraftstoff die folgenden Eigenschaften erfüllen: Cetanzahl ≥ 51 , Flammpunkt ≥ 55 °C, Siedepunkt im Bereich 118–340 °C, Löslichkeit in konventionellem Diesel und kostengünstige Herstellung mit verfügbaren Rohstoffen und einfachen Prozessschritten.

Derzeit wird dem herkömmlichen Diesel Fettsäuremethylester (FAME) bis zum Grenzwert der EN 590 von 7 Vol.-% beigemischt, was an der Tankstelle durch „B7“ zu erkennen ist. Die Beimischung von FAME wurde durch die Richtlinie 98/70/EG [94] erlaubt. Der Grenzwert lag bis 2009 noch bei 5 Vol.-%. FAME wird aus Pflanzenöl und Methanol hergestellt, muss die EN 14214 [124] einhalten und wird als Biodiesel bezeichnet. Ein höherer Grenzwert würde zu unerwünschten verkürzten Wartungsintervallen führen [35]. Ein Grund hierfür ist die erhöhte Viskosität, die zu Verschleiß führen kann. In den USA sind nach ASTM D975 Beimischungen von 5 Vol.-% FAME erlaubt. Dazu existieren spezielle Normen für B6-20 (ASTM D7467 [125]) und B100 (ASTM D6751 [126]).

Für einen verschleißarmen Einsatz in Bestandsfahrzeugen sollten alternative Kraftstoffe die in den Normen festgelegten Anforderungen bzgl. der Viskosität erfüllen. Eine zu niedrige Viskosität kann ggf. durch Zugabe von Additiven pariert werden. FAME hat der EN 14214 [124] zu Folge eine Viskosität von 3,5–5 mm²/s. Für B6-B20 sind die Grenzwerte gleich denen der konventionellen amerikanischen Dieselnorm ASTM D975 (1,9–4,1 mm²/s). Für B100 wurde der obere Grenzwert auf 6 mm²/s erhöht. Andere Oxygenate werden derzeit als Kraftstoffe für Dieselmotoren nicht verwendet.

Wie in Kapitel 2.2.1 erörtert, hat eine Absenkung der Verdampfungstemperaturen einen positiven Einfluss auf die Verbrennungseigenschaften. Dies lässt sich durch einen verringerten Anteil polyzyklischer Aromaten erreichen, da diese bei gleicher Kohlenstoffzahl höhere Siedepunkte haben.

Beim Kraftstoffwechsel von konventionellen (z.B. nach EN 590 [91]) auf aromatenfreien Kraftstoff (z.B. entsprechend EN 15940 [108]) innerhalb der Lebensdauer eines Fahrzeugs empfiehlt beispielsweise die Deutz AG [122] den Austausch kritischer Dichtungen. Hintergrund ist ein verändertes Quellungsverhalten der Polymere. An dieser Stelle sei die Annahme getroffen, dass dies eher für

ältere Motoren zutrifft, die auf einen erhöhten Aromatengehalt ausgelegt sind und neuere Motoren dieses Problem nicht haben. So sind bei Feldversuchen mit paraffinischem Diesel von Shell (Aromatengehalt < 0,05 Gew.-% [58]) keine Probleme bei Polymerdichtungen aufgetreten [127].

2.2.3 Ottokraftstoffe

Beim konventionellen Ottomotor erfolgt die Kraftstoff-Luft-Gemischbildung außerhalb des Brennraums, wobei die Direkteinspritzung immer weiter Einzug in den Markt findet. Nach Einspritzung und Kompression wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch durch den Funken einer Zündkerze fremdgezündet. Die Fremdzündung ist das Hauptmerkmal des Ottomotors. Eine unkontrollierte Selbstentzündung des Gemischs während der Verdichtung führt zum Klopfen des Motors, was den Motorlauf beeinträchtigt. Eine erhöhte Zündunwilligkeit und damit Klopfbarkeit des Kraftstoffs erlaubt ein erhöhtes Verdichtungsverhältnis und ist neben der Flüchtigkeit, also dem Siedeverlauf und Dampfdruck, das wichtigste Kriterium des Ottokraftstoffs [120]. Ein erhöhtes Verdichtungsverhältnis erlaubt die Erhöhung der Motoreffizienz durch Hubraumreduzierung (Downsizing) in Kombination mit Turboaufladung [128]. Durch den Einsatz verschiedener Beimischungen, die die Klopfbarkeit erhöhen, kann die Motoreffizienz im Vollastbetrieb laut Hoppe et al. [129] durch ein erhöhtes Verdichtungsverhältnis und die Anpassung der Einspritzung um bis zu 20 % steigen.

Die Klopfbarkeit des Ottokraftstoffs wird mit Hilfe der Oktanzahl angegeben. Diese wird mit zwei unterschiedlichen Methoden gemessen: Die Researched (Erforschte)-Oktanzahl (ROZ) wird durch die Messung der Klopfbarkeit in einem Testmotor mit variabler Kompression und anschließendem Vergleich mit einem bekannten Kraftstoff ermittelt, während die Motor-Oktanzahl (MOZ) unter maximaler Belastung ermittelt wird. In Europa wird die Klopfbarkeit in der Regel mittels der ROZ angegeben (Super mit ROZ 95 und SuperPlus mit ROZ 98). In den USA wird typischerweise der arithmetische Mittelwert nach $(ROZ+MOZ)/2$ angegeben. Kommerzielle Premiumkraftstoffe mit höherer Klopfbarkeit sind beispielsweise Shell V-Power Racing (ROZ 100) und Aral Ultimate (ROZ 102). Beide Hersteller versprechen eine erhöhte Motorleistung bei reduziertem Verbrauch gegenüber Super 95 (ROZ 95) Kraftstoffen.

Die für Ottokraftstoffe festgelegten Anforderungen für Europa aus der EN 228 [92] sowie die von der internationalen Automobilindustrie in Form des WWFC [90] empfohlenen Spezifikationen sind in Tabelle 2-2 aufgeführt. Die WWFC Kategorie 1 beschreibt dabei Kraftstoffe für Märkte mit Emissionsnormen, die der Euro 1 gleichwertig sind und die WWFC Kategorie 5 solche für Märkte mit besonders fortschrittlichen Emissionsnormen, wie der kalifornischen Emissionsnorm LEV III. Kraftstoffe für Emissionsnormen gleichwertig der Euro 6 und der kalifornischen LEV II sind in der WWFC Kategorie 4 beschrieben.

Tabelle 2-2: Spezifikationen für Ottokraftstoffe nach den Normen EN 228 [92] sowie Empfehlungen des WWFC [90]

Eigenschaft	Einheit	EN 228	WWFC Kategorie 1	WWFC Kategorie 5	Relevant für
Oktanzahl (ROZ)	-	≥ 95	≥ 95	≥ 95	Klopffestigkeit
Dichte bei 15 °C	kg/m³	720–775	715–780	715–770	-
Oxidationsstabilität	Minuten	≥ 360	≥ 360	≥ 480	Lagerung, Ablagerungen
Bleigehalt	mg/l	≤ 5	-	-	Emissionen
Dampfdruck bei 37,8 °C (100 °F)	kPa	45–60 (2008) 45–100 (2012)	45–60		Verluste durch flüchtige Verbindungen, Heiß- und Kaltstart
Siedeverlauf					
10 Vol.-% verdampft	°C	-	≤ 65		zuverlässigen Heiß- und Kaltstart, Motor- ablagerungen, Fahrverhalten
50 Vol.-% verdampft	°C	-	77–100		
90 Vol.-% verdampft	°C	-	130–175		
verdampft bei 70 °C	Vol.-%	20–48	20–45		
verdampft bei 100 °C	Vol.-%	46–71	50–65		
verdampft bei 150 °C	Vol.-%	≥ 75	-		
verdampft bei 180 °C	Vol.-%	-	≥ 90		
Siedeende	°C	210	205		Verschleiß im Kaltbetrieb
Abdampfrückstand	Vol.-% mg/100 ml	≤ 2 -	- ≤ 5	- ≤ 5	Ablagerungen
Schwefelgehalt	mg/kg	≤ 50 (2008) ≤ 10 (2012)	≤ 1000	≤ 10	Katalysator- aktivität, Emissionen, Korrosion
Korrosionswirkung	Klasse	1	1	1	Korrosion
Aromatengehalt	Vol.-%	≤ 35	≤ 50	≤ 35	Verbrauch, Emissionen
Benzolgehalt	Vol.-%	≤ 1	≤ 5	≤ 1	Verbrauch, Emissionen
Olefingehalt	Vol.-%	≤ 18	-	≤ 10	Verbrauch, Emissionen
Gesamtsauerstoff- gehalt	Gew.-%	≤ 2,7 (2008) ≤ 3,7 (2012)	≤ 2,7	≤ 2,7	Fahrverhalten, Verbrauch

Aus Erdöl gewonnener Ottokraftstoff hat einen Siedebereich von 25–210 °C und besteht aus Alkanen, Alkenen, Cycloalkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit fünf bis elf C-Atomen (C₅–C₁₁; C₅–C₁₂ [114]) [130]. Die genaue Zusammensetzung des aus hunderten verschiedener Kohlenwasserstoffen bestehenden konventionellen Ottokraftstoffs ist vom verwendeten Rohöl und dem individuellen Raffinerieprozess abhängig [120]. Das im Raffinerieprozess bei der atmosphärischen Destillation gewonnene Rohbenzin (Naphtha) wird direkt nur zu 0–20 % als Ottokraftstoff eingesetzt [120]. Der Rest muss via Isomerisierung, Cyclisierung und Aromatisierung nachbehandelt werden, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Cyclisierung und Aromatisierung sind endotherme Dehydrierungen und benötigen somit thermische Energiezufuhr.

In jüngerer Zeit tritt auch immer mehr die chemische Zusammensetzung (Aromaten- und Olefingehalt, Abwesenheit von Benzol, Schwefelgehalt) in den Vordergrund [120]. Aromaten und Olefine erhöhen zwar die Klopffestigkeit, können allerdings zu erhöhten Ablagerungen und Verschlechterung der Emissionscharakteristik führen. Zur Reduzierung der Abgasemissionen nach dem Katalysator sind deshalb die Benzol-, Aromaten- und Olefingehalte durch die Kraftstoffspezifikationen begrenzt. Wegen der Gesundheitsgefährdung fordert das WWFC Komitee speziell für Benzol noch striktere als die derzeitigen Limitierungen [90]. Zwischen Aromatengehalt und CO₂-Emissionen besteht ein linearer Zusammenhang und eine Reduktion des Aromatengehalts von 50 Vol.-% auf 20 Vol.-% reduziert die CO₂-Emissionen um etwa 5 % [90]. Für die Erfüllung der Euro I Abgasnorm wurde vom WWFC Komitee im Ottokraftstoff ein Aromatengehalt von maximal 50 Vol.-% empfohlen [90]. Mittlerweile liegt diese Empfehlung bei maximal 35 Vol.-%, was auch der Grenzwert laut der EN 228 [92] für Ottokraftstoffe in Europa ist.

Für die Viskosität gibt das WWFC Komitee [90] keine Empfehlung. In den Sicherheitsdatenblättern der Ottokraftstoffe Super E5, Super E10 und SuperPlus geben die Lieferanten Aral, Shell und Total für die Viskosität bei 40 °C die Werte < 7 mm²/s [69], 0,25–0,75 mm²/s [67] und < 0,5 mm²/s [68] an. Besonders die von Shell und Total angegebenen Werte liegen demnach deutlich unter denen für Dieselmotoren.

Derzeitige Beimischungen

Sauerstoffhaltige Beimischungen sind in der EN 228 für Ottokraftstoffe durch den maximal zulässigen Sauerstoffgehalt limitiert. Bei einer angenommenen Dichte von 750 kg/m³ für Benzin und 789 kg/m³ für Ethanol hat ein Benzin-Ethanol-Gemisch mit 5 Vol.-% Ethanol (E5) einen Sauerstoffgehalt durch Ethanol von 1,8 Vol.-% und im Fall von E10 von 3,6 Vol.-%. Deshalb wurde bei Einführung von E10 durch die Richtlinie 2009/28/EG [131] der maximale Sauerstoffgehalt von Ottokraftstoffen nach EN 228 von 2,7 Vol.-% auf 3,7 Vol.-% angehoben.

Um eine hohe Klopffestigkeit zu gewährleisten und gleichzeitig Limitierungen beispielsweise bzgl. des Benzolgehalts einhalten zu können, werden Ethyl-tert-butylether (ETBE) und Methyl-tert-butylether (MTBE) als Klopfschutzmittel eingesetzt [120]. Großtechnisch wird ETBE säurekatalytisch aus Bioethanol und dem petrochemischen Crackprodukt 2-Methylpropen hergestellt. Für MTBE kommt anstelle des Bioethanols Methanol zum Einsatz. MTBE und ETBE dürfen dem Ottokraftstoff nach EN 228 zu 15 Vol.-% beigemischt werden. In Tabelle 2-3 sind die von Aral für die Kraftstoffe Super 95 E5

[132], Super 95 E10 [133] und SuperPlus 98 [134] verwendeten typischen Beimischungen denen in der EN 228 erlaubten Beimischungen gegenübergestellt.

Tabelle 2-3: Beimischungen von Aral Super 95 E5, Super 95 E10 und SuperPlus 98

Eigenschaft	Einheit	EN 228 (2008)	EN 228 (2012)	Aral Super 95 E5 [132] (typische Werte)	Aral Super 95 E10 [133] (typische Werte)	Aral SuperPlus 98 [134] (typische Werte)
ROZ	-	≥ 95	≥ 95	96,1	95,6	98,5
Sauerstoff	Vol.-%	≤ 2,7	≤ 3,7	2,58	3,64	2,3
Methanol		≤ 3	≤ 3	-	-	-
Ethanol /Vol.-%		≤ 5	≤ 10	4,8	9,8	0,32
2-Propanol		≤ 10	≤ 12	-	-	-
iso-Butanol		≤ 10	≤ 15	-	-	-
tert-Butanol		≤ 7	≤ 15	-	-	-
Ether (C>5)		≤ 15	≤ 22	-	-	-
ETBE		-	-	0,92	0,92	12,2
Andere Oxygenate ²		≤ 10	≤ 15	-	-	-

Bei Super 95 E5 und Super 95 E10 von Aral wird die geforderte Klopffestigkeit (ROZ ≥ 95) schon durch den Einsatz von 0,92 Vol.-% ETBE als Klopfschutzmittel erreicht. Für Kraftstoffe mit höheren ROZ, wie Aral SuperPlus 98, werden größere Anteile ETBE benötigt. Aral setzt 12,2 Vol.-% ETBE ein. Auch Ethanol würde mit einer ROZ von 111 [135] (108 [136]) die Klopffestigkeit des Gemischs deutlich verbessern. Allerdings würde es mit einem energetischen Kraftstoffäquivalent (vgl. Anhang C.6) von 0,65 (0,83 bei ETBE) gegenüber konventionellem Ottokraftstoff den Heizwert senken und damit den volumetrischen Verbrauch erhöhen. Deshalb enthält Aral SuperPlus 98 [134] typischerweise nur 0,32 Vol.-% Ethanol, obwohl laut der EN 228 höhere Ethanolgehalte erlaubt wären und auch der Maximalwert des Sauerstoffgehalts nicht erreicht ist.

Wegen der Grundwassergefährdung veranlasste der Kongress der Vereinigten Staaten mit dem *Energy Policy Act of 2005* [137] Kraftstofflieferanten zur Verwendung von Ethanol anstelle von MTBE als Klopfschutzmittel. Seit 2007 haben 25 Staaten der USA die Verwendung von MTBE vollständig oder teilweise verboten [138]. In Kalifornien ist der Einsatz von MTBE bereits seit 2002 verboten [139]. Auch der Einsatz von ETBE ist auf dem amerikanischen Markt stark beschränkt [140].

Ethanol für den Kraftstoffeinsatz ist im *Energy Policy Act of 1992* [141] reguliert und muss in Europa die EN 15376 [142] (für USA: ASTM 4806) erfüllen. Zusätzlich zu den Normen liefert auch die internationale Automobilindustrie in Form des WWFC Komitees [143] Empfehlungen für Benzin-Ethanol-Mischkraftstoffe bis E10. Dem in Tabelle 2-4 aufgeführten Vergleich der für Elektro-

² mono-Alkohole oder Ether mit Siedeende unter 210 °C, z.B. Propanol und Butanol

kraftstoffe relevanten Eigenschaften zu Folge schlägt das WWFC Komitee strengere Anforderungen an die Reinheit vor als in der europäischen Kraftstoffnorm für Ethanol vorgeschrieben.

Tabelle 2-4: Kraftstoff-Ethanol nach EN 15376 und der Empfehlung des WWFC Komitees

Eigenschaft	Einheit	EN 15376:2014 [142]	Empfehlung des WWFC [143] (E100 für E10)
Ethanol und höhere gesättigte Alkohole	Gew.-%	$\geq 98,7$	$\geq 99,2$
Höhere gesättigte Alkohole (C₃-C₅)		≤ 2	≤ 2
Methanol		≤ 1	$\leq 0,5$
Wasser		$\leq 0,3$	$\leq 0,3$

Die Beimischung von 5 Vol.-% (E5) zum konventionellen Ottokraftstoff ist in Europa Standard; der Verbrauch an Kraftstoffethanol betrug 2016 in Deutschland 1.485 Mio. l [55]. Damit ist Ethanol die derzeit wichtigste Beimischungskomponente. Auch E10 ist an Tankstellen in Deutschland verfügbar und wird vom WWFC Komitee [90] empfohlen, solange länderspezifisch geltende Vorschriften dies zulassen. Im Gegensatz zu Deutschland wird beispielsweise in Frankreich E10 nur an gut der Hälfte der Tankstellen angeboten, allerdings ist an etwa 8 % (2017) der Tankstellen auch E85 (nach EN 15293) verfügbar [55]. Auch in Schweden wird E85 angeboten, wobei der Konsum in den letzten Jahren aus wirtschaftlichen Gründen rückläufig ist [55]. Die durchschnittliche Beimischungsrate in Europa betrug 2017 5,5 Vol.-% [55]. In Brasilien sind mit E85 und E23 höhere Beimischungen Standard [120]. Der Gehalt von 15 Vol.-% Benzin in E85 dient zur Verbesserung der Kaltstarteigenschaften unterhalb 15 °C und zur Verschiebung der oberen Explosionsgrenze. Die Verwendung von Ethanolanteilen > 85 Vol.-% hätte erhebliche Auswirkungen auf Explosions- und Brandschutzanforderungen an die Tankstellen [144]. Gleiches gilt für Methanol. Für die Anwendung von Benzin-Ethanol-Gemischen wird vom WWFC Komitee [90] eine Kennzeichnung der Kraftstoffpumpe empfohlen. Untersuchungen von Leitner et al. [128] zu Folge ermöglicht der Einsatz von Ethanol nach Anpassung des Verbrennungsprozesses im Ottomotor deutliche Effizienzsteigerungen.

Wie aus Tabelle 2-3 hervorgeht, sind neben den bereits standardmäßig verwendeten Beimischungen ETBE und Ethanol in der EN 228 für Ottokraftstoffe weitere Beimischungen erlaubt. Vom WWFC Komitee [90] werden für Ottokraftstoffe keine konkreten Empfehlungen hinsichtlich Beimischungen gegeben.

Im verwendeten Kraftstoffethanol empfiehlt das WWFC Komitee einen Maximalgehalt von 0,5 Gew.-% Methanol [143]. In europäischem Ottokraftstoff ist nach der EN 228 ein Methanolanteil von maximal 3 Vol.-% erlaubt, welcher in Deutschland aus wirtschaftlichen Gründen derzeit nicht ausgenutzt wird. Weltweit kommt 27 % des produzierten Methanols im Verkehrssektor zum Einsatz [145], wobei 12 % für direkte Beimischungen verwendet wird. In China wird derzeit in elf Großstädten M15-M100 getestet, im Vereinigten Königreich ist M95 (95 Vol.-% Methanol und 5 Vol.-% Wasser) steuerfrei und auch die australische Regierung fördert M7 [146]. Für die Verwendung von M51-M85 in den USA existiert die ASTM D5797 [147]. Diese Norm wurde erstmals 1996 für M70-M85 veröffentlicht. M100 kommt zudem auch in der Schifffahrt zum Einsatz. So wird beispielsweise in

Schweden M100 als „schwefelfreier“ Schiffskraftstoff verwendet und in Kanada werden neun 50.000 t-Tankschiffe mit M100 betrieben [146]. Technisch kann ein erhöhter Methanolgehalt zu Motorlaufproblemen beim Kalt- und Warmbetrieb führen. Trotz der höheren spezifischen Motorleistungsabgabe und Motoreffizienz hemmen derzeit die Unwirtschaftlichkeit und besonders die notwendigen Motoranpassungen die weitere Verbreitung von Kraftstoffmethanol [120]. Diese Anpassungen sind schwieriger als bei Ethanol [120].

In der chemischen Industrie, beispielsweise bei der Produktion von Formaldehyd, eingesetztes Methanol entspricht in der Regel dem AA-Grade der ASTM [148]. Wie auch die Vorgabe der IMPCA (International Methanol Producers and Consumers Association) [149] schreibt die ASTM D1152 [150] eine Methanolreinheit von > 99,85 Gew.-% vor. Beim maximalen Wassergehalt unterscheiden sich die Spezifikationen der IMPCA und der ASTM mit < 0,1 Gew.-% und < 0,05 Gew.-%.

Wie in Tabelle 2-3 aufgeführt sind laut der EN 228 auch bestimmte Anteile weiterer sauerstoffhaltiger Komponenten, wie iso-Butanol und tert-Butanol, im europäischen Ottokraftstoff zugelassen. Hinsichtlich der Oxygenate seien Ether zu bevorzugen und Methanol nicht zulässig, so das WWFC Komitee [90]. Um den Einsatz von Bio-Butanol in Ottokraftstoffen zu reglementieren, wurde in den USA erstmals 2013 die Norm ASTM D7862 [151] für 1-/2- und iso-Butanol zur Beimischung in Ottokraftstoffen veröffentlicht. Der in der ASTM D7862 festgelegte Beimischungsanteil von 1–12,5 Vol.-% liegt dabei nicht an der Einsatzfähigkeit, sondern an den Vorschriften der USA [151]. Im Gegensatz zur EN 228 schließt die ASTM D7862 die Verwendung von tert-Butanol wegen der Eigenschaften hinsichtlich des Schmelzpunkts und der Wassermischbarkeit explizit aus.

2.2.4 Flugturbinenkraftstoffe

In der petrochemischen Industrie ist Flugturbinenkraftstoff vom Typ Kerosin mit einem typischen Destillationsbereich von 150–290 °C die Destillationsfraktion zwischen Naphtha (Rohbenzin) und Diesel bzw. Heizöl [152]. Wie bei erdölbasierten Diesel- und Ottokraftstoffen hängen die Stoffklassenzusammensetzung und Kohlenstoffkettenlängenverteilung vom eingesetzten Rohöl sowie der jeweiligen Raffinerie ab und sind nicht in Normen festgelegt. Deshalb werden auch beim Kerosin in der Literatur verschiedene Bereiche für die molekularen Kohlenstofflängen angegeben, wie links in Abbildung 2-1 dargestellt. Nach Csonka [153] und Holladay et al. [154] besteht konventionelles Kerosin hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen mit acht bis 16 C-Atomen. Die Anzahl der C-Atome folgt einer Gauß-Verteilung [153], wobei nach Csonka [153] und Sieber [86] $C_{12}H_{23}$ und nach Samsun et al. [118, 155] $C_{12}H_{24}$ das repräsentative Molekül konventionellen Kerosins vom Typs Jet A bzw. Jet A-1 ist. Von GTL-Kerosin aus der Shell MDS Anlage in Malaysia ist Pasel et al. [119] zu Folge $C_{10}H_{22}$ das repräsentative Molekül. Rechts in Abbildung 2-1 ist eine typische Zusammensetzung von konventionellem petrochemischen Kerosin vom Typ Jet A dargestellt [153]. Demnach besteht es zu fast 2/3 aus Cycloparaffinen und Aromaten. Typische Werte für den Aromatengehalt im Kerosin liegen bei 11,6–24 Vol.-% [152].

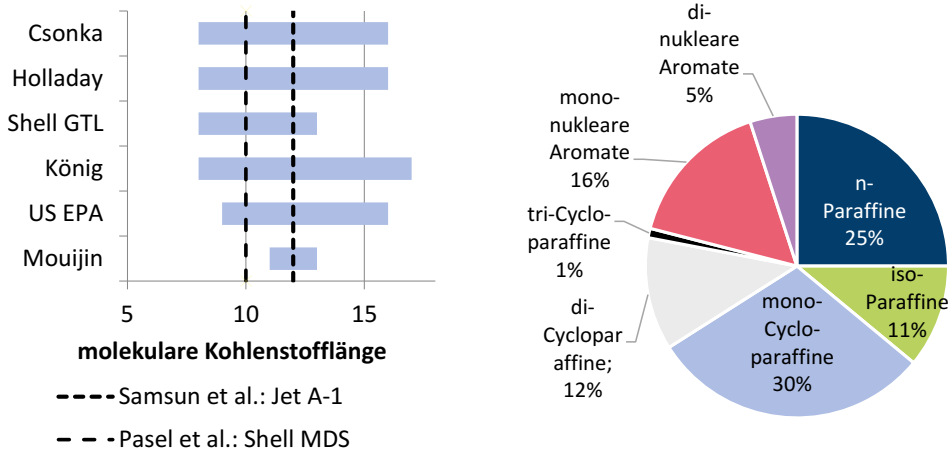


Abbildung 2-1: Molekulare Kohlenstofflängen (links), repräsentatives Molekül (links) und typische Zusammensetzung (rechts) von Kerosin [114, 118, 119, 152-156]

Neben der weiteren Reduzierung des Schwefelgehalts würde auch eine Reduzierung des Aromatengehalts laut Hileman und Stratton [157] zu deutlich besseren Abgaseigenschaften führen. In der ASTM D1655 [93] wird allerdings für konventionelles Kerosin ein Aromatengehalt 8-25 Vol.-% verlangt. Ein zu geringer Aromatengehalt kann zu unzureichendem Quellverhalten der Polymerdichtungen führen [157]. Insbesondere ältere Antriebssysteme sind auf einen gewissen Aromatengehalt angewiesen, weshalb der festgelegte Mindestwert von 8 Vol.-% eher ein historischer Wert ist [158]. Die Abhängigkeit der Dichtungsquellung vom Aromatengehalt bei älteren Systemen zeigte sich auch bei Untersuchungen von DeWitt et al. [159] an T63 Turbowellenmotoren (seit 1967 im zivilen Hubschraubermarkt). Seitens der Turbine ist laut Blakey et al. [158] kein Aromatengehalt nötig und auch laut Bergthorson et al. [98] besteht kein technischer Grund, petrochemisches Kerosin nicht komplett mit synthetischen oder bio-basierten Kraftstoffen zu ersetzen. Einziges zu lösendes Problem blieben die Quelleigenschaften der Dichtungen, besonders bei älteren Antriebssystemen.

Derzeitige Beimischungen

Zusätzlich zur erstmals 1985 veröffentlichten und international angewandten ASTM D1655 für Flugturbinenkraftstoffe (Jet A und Jet A-1) [93], welche seit dem Jahr 2000 jährlich überarbeitet wird, wurde 2011 die ASTM D7566 für synthetische Kohlenwasserstoffe enthaltende Flugzeugturbinenkraftstoffe (Jet A und Jet A-1) [160] eingeführt.

Gemäß dem Standard für synthetische Flugturbinenkraftstoffe ASTM D7566 [160] muss der Sauerstoffanteil aus sauerstoffhaltigen Rohstoffen entfernt werden. Ein Grund dafür ist laut Blakey et al. [158], dass Sauerstoffatome den spezifischen Heizwert herabsetzen, was wiederum die Flugzeugreichweite und damit die Flotteneffizienz reduziert. Ein weiterer Grund ist neben der beeinträchtigten thermischen und oxidativen Stabilität, dass sauerstoffhaltige Komponenten korrosive Wirkung auf die Materialien der Flugzeuge und Bodenabfertigungsanlagen haben können [161]. Die Verwendung kryogener Kraftstoffe, wie H_2 und Erdgas, im Luftfahrtbereich ist zwar

technisch möglich, aber im großen Maßstab unwahrscheinlich, da weltweit neue Infrastrukturen gebraucht würden [157].

Für Kerosin vom Typ Jet A/A-1 sind derzeit die in Tabelle 2-5 aufgeführten Beimischungen erlaubt. In Tabelle 2-5 ist auch die technologische Reife der verschiedenen Beimischungen bewertet mit der Technology-Readiness-Level (TRL)- und der Fuel Readiness Level (FRL)-Methode (siehe Anhang B.3) aufgeführt. Den Untersuchungen von Mawhood et al. [162] zu Folge kann die Kommerzialisierung der aufgeführten Beimischungen in den nächsten 5–10 Jahren (Stand 2016) erfolgen. Die spezifischen Anforderungen an die verschiedenen Beimischungen sind in der ASTM D7566 [160] festgelegt. Die Beimischungen sind meistens synthetisches paraffinisches Kerosin (engl.: synthetisch paraffinic kerosene; SPK) oder synthetisches paraffinisches Kerosin mit Aromaten (SPK/A).

Tabelle 2-5: In ASTM D7566 spezifizierte Beimischungen für Kerosin vom Typ Jet A/Jet A-1

Abkürzung	TRL [163] (Stand 2016)	FRL [185] (Stand 2011)	Maximale Beimischung	Zulassungs- jahr	Rohstoff bzw. Edukt
FT-SPK ³	5-9	7-8	50 %	2009	Synthesegas
FT-SPK ³ /A	-	7-8	50 %	2009	Synthesegas
HEFA-SPK ⁴	4-9	6-8	50 %	2016	Fette/Öle
HFS-SIP ⁵	7-9	5-7	10 %	2014	Zucker
ATJ-SPK ⁶	5-9	4-6	30 %	2016	iso-Butanol
			50 %	2018	iso-Butanol
			50 %	2018	Ethanol

Auch weitere zucker-, zellulose- und lipidbasierte SPK und SPK/A stehen für die zukünftige Aufnahme in die ASTM D7566 [164] zur Diskussion. Die Beurteilung für die Aufnahme der Beimischungen in die ASTM D7566 ist in der ASTM D4054 [165] reguliert. So wurde im April 2018 mit Hilfe der in der ASTM D4054 festgelegten Überprüfungsvorschriften die maximal erlaubte ATJ-SPK-Beimischung von 30 % auf 50 % erhöht und zudem Ethanol als Rohstoff bzw. Edukt für die Produktion zugelassen [166]. Das Limit der in Tabelle 2-5 aufgeführten erlaubten Beimischungen auf maximal 50 % ist an die Gewährleistung des minimalen Aromatengehalts von 8 Vol.-% für Kerosin vom Typ Jet A gebunden [157].

In Tabelle 2-6 sind einige wichtige der in den Normen ASTM D1655 und ASTM D7566 festgelegten Spezifikationen für Jet A und sowie für FT-SPK, ATJ-SPK sowie SPK/A aufgeführt. Die Anforderungen für HEFA-SPK und HFS-SIP sind nicht aufgeführt, da biologische Rohstoffe eingesetzt werden und damit keine Relevanz für diese Arbeit besteht. Die Anforderungen für FT-SPK und ATJ-SPK unterscheiden sich lediglich im maximal erlaubten Wassergehalt. Bewertet mit der FRL-Methode [167, 168] (siehe Tabelle A-2 im Anhang B.3), die sehr ähnlich der TRL-Methode ist.

³ Paraffine hergestellt aus Synthesegas via (FT)-Verfahren

⁴ Paraffine hergestellt aus hydrierten Fetten/Ölen (engl. hydro processed esters and acids)

⁵ iso-Paraffine hergestellt aus hydriertem fermentiertem Zucker (engl.: hydro processed fermented sugar to synthesized iso-paraffins)

⁶ Dehydratation, Oligomerisierung und Hydrierung von Alkoholen zu Kohlenwasserstoffen (engl.: Alcohol-to-Jetfuel)

Tabelle 2-6: Spezifikationen nach ASTM D1655 und D7566 (mit * gekennzeichnet) für konventionelles und synthetisches Kerosin via Fischer-Tropsch-Verfahren

Eigenschaft	Einheit	Jet A (und Jet A-1) nach ASTM D1655 und D7566* (2016)	FT-SPK (und ATJ-SPK) nach ASTM D7566 (2016)	FT-SPK/A nach ASTM D7566 (2016)
Säuregehalt	KOH/g	≤ 0,1	≤ 0,015	
Aromatengehalt	Vol.-%	8-25	-	≤ 20
	Gew.-%	-	≤ 0,5	-
Cycloparaffine	Gew.-%	-	≤ 15	
C- und H-Gehalt	Gew.-%	-	≥ 99,5	
Wassergehalt	mg/kg	-	≤ 15 (≤ 75 für ATJ- SPK)	≤ 75
Schwefelgehalt	Gew.-%	≤ 0,3	≤ 0,015	
Siedeverlauf				
10 Vol.-% verdampft (T10)	°C	≤ 205	≤ 205	
T50-T10	K	≥ 15*	-	
50 Vol.-% verdampft (T50)	°C	-	-	
T90-T10	K	≥ 40*	≥ 22	
90 Vol.-% verdampft (T90)	°C	-	-	
Siedeende	°C	300		
Destillationsrückstand	Gew.-%	≤ 1,5		
Flammpunkt	°C	≥ 38		
Dichte bei 15 °C	kg/m³	775–840	730–770	755–800
Gefrierpunkt	°C	-40 (-47 für Jet A-1)		
Viskosität bei -20 °C	mm²/s	≤ 8	-	
Viskosität bei -40 °C		≤ 12*	-	

Die an das Kerosin vom Typ Jet A gestellten Anforderungen sind in beiden Normen (ASTM D1655 und ASTM D7566) bis auf den Siedeverlauf und die maximal zulässige Viskosität (in Tabelle 2-6 mit * markiert) komplett identisch. Kerosin soll weitestgehend nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, weshalb in der ASTM D7566 ein C- und H-Gehalt des SPK und SPK/A von ≥ 99,5 Gew.-% gefordert wird. SPK und SPK/A unterscheiden sich im Grunde lediglich im zulässigen Aromatengehalt und damit einhergehend auch in der zulässigen Dichte. Für FT-SPK und FT-SPK/A wird in der ASTM D7566 zwar keine Viskosität vorgeschrieben, allerdings muss der Kraftstoff nach Beimischung die in der ASTM D1655 festgelegte Anforderung für die Viskosität erfüllen. Der maximale FAME-Gehalt ist in der ASTM D1655 auf 5 ppm reduziert, da FAME anders als beim Dieselmotorkraftstoff kein Additiv, sondern eine Verunreinigung darstellt.

Die in der ASTM D7566 geforderten Anforderungen für FT-SPK werden beispielsweise von Sasol in der Anlage „Secunda“ in Südafrika produziertem GTL-Kerosin erfüllt [169]. SPK verschiedener Hersteller erfüllen zwar die Anforderungen der ASTM D7566, haben aber unterschiedliche stoffliche Zusammensetzungen [170]. Nach Samsun et al. [118] ist das repräsentative Molekül des GTL-Kerosins von Shell MDS (Malaysia) $C_{10}H_{22}$ und damit kleiner als das repräsentative Molekül konventionellen Kerosins ($C_{12}H_{23/24}$, vgl. Abbildung 2-1).

Verschiedene teilweise großangelegte Feldtests zeigten bereits die Eignung von synthetischem Kerosin. Im Jahr 2008 flog das erste Flugzeug (A380) mit 40 % GTL-Kerosin von Shell [171], 2010 die erste Passagiermaschine mit vollsynthetischem Kerosin (FSJF; engl.: fully synthetic jet fuel) von Sasol [169] und im Jahr 2011 absolvierte die Lufthansa 1187 Flüge (4 h, Hamburg-Frankfurt) mit HEFA-SPK von Neste Oil [172]. SPK-Beimischungen von 50 % wurden bereits mit Erfolg auch in älteren Maschinen getestet. Hier ein breiter Querschnitt: CFM65 (seit 1970er, z.B. Boeing 737), T63 Turbowellenmotor (seit 1967 im zivilen Hubschraubermarkt), F117 (1982-1990, F-117 Tarnkappenbomber), TF33 (1958-1985, Boeing B-52 Langstreckenbomber) und PW308 (seit 2004, Geschäftsreiseflugzeuge) [173]. Stets zeigten sich geringere Partikelemissionen gegenüber fossilem Kerosin. Eine Verbrennung mit geringeren Partikelemissionen ermöglichen einen geringeren Energie- und damit Kraftstoffverbrauch und somit höherem Wirkungsgrad. Die Emissionen liegen demnach im Kraftstoff, nicht nur in der Antriebstechnologie begründet.

Folglich ist sowohl die Herstellungstechnologie als auch die Einsatzmöglichkeit von synthetischem Kerosin bereits verfügbar. Die derzeitige Herausforderung liegt in der Wirtschaftlichkeit der Produktion [157]. Änderungen der Spezifikationen für Kerosin vom Typ Jet A/Jet A-1 nach ASTM D1655 bzw. ASTM D7566 sind nicht absehbar, was zum einen an sicherheitstechnischen Gründen und zum anderen auch daran liegt, dass es sich um internationale Standards handelt, an die die weltweite Infrastruktur angepasst ist. Im Vergleich zu anderen Verkehrsmitteln haben Flugzeuge zudem eine deutlich längere Lebensdauer. Zwar müssen die Anforderungen der ASTM D1655 bzw. ASTM D7566 (Jet A/A-1) stets eingehalten werden, allerdings werden in die ASTM D7566 laufend weitere synthetische Beimischungen aufgenommen und auch Grenzen für Beimischungen angehoben. Wird FT-SPK mit FT-SPK/A zu FSJF (vollsynthetisches Kerosin; engl.: fully synthetic jet fuel) vermischt, so erfüllt die Mischung laut Sasol [169] unter anderem mit einem typischen Aromatengehalt von 9 Vol.-% alle in der ASTM D1655 geforderten Anforderungen für Kerosin vom Typ Jet A. Der Einsatz von vollsynthetischem Kerosin vom Typ Jet A ist demnach technisch möglich, allerdings derzeit nicht zugelassen.

2.2.5 Wichtige Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden im Zuge der Darlegung des Stands der Technik und Forschung seitens der aktuellen Normen geforderte Kraftstoffeigenschaften kritisch hinterfragt. Dahinter stehen zwei Grundgedanken:

Zum einen beschreiben die konventionellen Kraftstoffnormen nicht den für die Verbrennungskraftmaschine idealen Kraftstoff. Auch die erdölbasierte Produktion hat großen Einfluss auf die in den Normen angegebenen Werte. Werden nur die aktuellen Kraftstoffnormen in Betracht gezogen, könnten deshalb bei der Synthese alternative Kraftstoffe für die Kraftstoffeigenschaften falsche Zielwerte verfolgt werden. Zwar existieren bereits Normen für alternative Kraftstoffe, doch auch diese sind Ableitungen bzw. Anpassungen der konventionellen Normen.

Zum anderen wird für eine vereinfachte Einführung alternativer Kraftstoffe eine Drop-in-Qualität gefordert. Diese Drop-in-Qualität ist gewährleistet, wenn die alternativen Kraftstoffe entweder die konventionellen Normen erfüllen oder nach deren Beimischung diese weiterhin erfüllt werden.

Die wichtigsten Schlussfolgerungen aus den Erörterungen und Diskussionen um die Kraftstoffeigenschaften sind in Tabelle 2-7 zusammengefasst. Stets verbessert ein reduzierter Aromatengehalt die Abgasemissionen und erhöht damit den Wirkungsgrad des Fahrzeugs. Die Forderung nach einem verringertem Aromatengehalt führt bei erdölbasierten Ottokraftstoffen zu einem Dilemma, da besonders die Aromaten eine hohe Klopfestigkeit aufweisen. Alle erdölbasierten konventionellen Kraftstoffe sind Mischungen, weshalb meistens Grenzwerte und Wertebereiche anstelle eindeutiger Werte vorgeschrieben sind. Tabelle 2-7 hilft bei der Abschätzung des Potenzials für den Markteintritt bekannter und neuartiger alternativer Kraftstoffe. Auf Grundlage der Darlegungen und Diskussionen in diesem Kapitels können auch über diese Arbeit hinaus die Marktpotenziale alternativer Kraftstoffe abgeschätzt werden.

Der Einsatz von vollsynthetischer Diesel- und Ottokraftstoff ist bereits technisch möglich. Besonders bei Flugturbinenkraftstoffen ist die Drop-in-Qualität entscheidend. Unter anderem wegen der generell langen Betriebsdauer von Flugzeugen und der weltweit einheitlichen Infrastruktur ist der Einsatz alternativer Kraftstoffe nur unter Erfüllung der ASTM D1655 [93] für Jet A/A-1 möglich. Für die Kerosin-Beimischungen existiert mit der ASTM 7566 [164] bereits eine Norm, deren Erweiterung durch die ASTM D4054 [165] reguliert ist. Eine Vielzahl von Feldtests zeigte bereits, dass die Erhöhung der bisher erlaubten Beimischung alternativer Kraftstoffe von bis zu 50 % technisch keine Probleme darstellt.

Tabelle 2-7: Wichtigste Schlussfolgerungen aus Kraftstoffdiskussion

	Dieselmkraftstoffe	Ottokraftstoffe	Flugturbinenkraftstoffe
Merkmal	hohe Zündwilligkeit	hohe Klopffestigkeit	Aromatengehalt 8-25 Vol.-%, Gefrierpunkt
Güte der Norm	Europäische Norm ist strenger als die amerikanische	Amerikanische Norm ist strenger als die europäische	Kerosin (Jet A/Jet A-1) ist international reglementiert
Dichte	kein Minimalwert in amerikanischer Norm, Maximalwert dient indirekt zur Verringerung des Aromatengehalts, anpassbar, Dichtebereich möglichst eng	-	-
Anpassungen der Norm	Anpassungen möglich	Anpassungen möglich (siehe E5 → E10)	Reglementierungen der konv. Norm nicht debattierbar, da international
Sauerstoffgehalt	keine Limitierung	anpassbare Limitierung	nicht erlaubt
Voll-synthetisch	nicht ausgeschlossen	nicht ausgeschlossen; Beimischungen zwar limitiert, aber anpassbar	derzeit bis 50 % erlaubt; vollsynthetisches Kerosin technisch möglich (SPK+SPK/A)
Siedeverlauf	weltweit beachtliche Unterschiede im Siedeverlauf; Absenkung verbessert Brennverhalten	Siedeverlauf wichtiger als für Dieselmkraftstoffe	flacher Siedeverlauf
Viskosität	Wertebereich festgelegt; höher als bei Ottokraftstoffen; wichtig für Einspritzsystem	nicht reglementiert, deutlich geringer als bei Dieselmkraftstoffen	Maximalwert festgelegt, kein Problem bei synth. Kerosin

2.3 Kommerzielle Herstellung nicht-erdölbasierter Kraftstoffe

In diesem Unterkapitel wird zunächst der weltweite Entwicklungsstand von Chemieanlagen zur nicht-erdölbasierten Kraftstoffsynthese vorgestellt. 1922 entdeckten die deutschen Wissenschaftler Franz Fischer und Hans Tropsch den wesentlichen Syntheseschritt zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas. Das erste Fischer-Tropsch (FT)-Verfahren zur Synthese flüssiger Transport-

Kraftstoffe aus Kohle wurde 1945 in Deutschland eingesetzt und hatte eine Produktionskapazität von 1.600 b/d. Mit einer Cetanzahl von ca. 100 hatte dieser Kraftstoff bereits hervorragende Eigenschaften für den Einsatz im Dieselmotor [120].

Heutzutage werden synthetische Kraftstoffe kommerziell basierend auf verschiedenen Primärenergien bzw. Primärenergieträgern hergestellt. Die wichtigsten davon sind Biomasse (z.B. Fermentation), Kohle (Coal-to-Liquid; CTL) und Gas (Gas-to-Liquid; GTL). Bei Letzteren wird Kohle bzw. Erdgas oder Biogas zu Synthesegas, einer Mischung aus H_2 und CO , zunächst vergast bzw. reformiert. Das Synthesegas wird anschließend chemisch weiter umgesetzt, meistens nach dem FT-Prozess oder der konventionellen Methanolsynthese.

GTL-Anlagen haben sich in den letzten 30 Jahren in der chemischen Industrie wegen der breiten Produktpalette etabliert [174]. Hinzu kommt die günstige Bereitstellung der Rohstoffe. Sowohl CTL als auch GTL sind heutzutage weltweit die wichtigsten Verfahren zur Methanolherstellung. Auch Fischer-Tropsch-Prozesse⁷ (FT)- sowie Methanol-to-Gasoline⁸ (MTG)-Anlagen zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe ausgehend von Kohle und Erdgas sind Stand der Technik.

Die erste kommerzielle GTL-MTG-Anlage „Montuni Synfuels“ wurde 1985 in Neuseeland mit einer Kapazität von 14.500 bbl/d (600 kt/a [175], ca. 880 MW⁹) von ExxonMobil gebaut und bis 1997 betrieben [176, 177]. Die erste kommerzielle CTL-MTG-Anlage wird seit 2009 in China von Jincheng Anthracite Mining Group (JAMG) mit einer Kapazität von 2.500 bbl/d (100 kt/a [175]) betrieben [178]. In den Jahren 2006-2014 wurden weitere sechs von ExxonMobil lizenzierte MTG-Anlagen in den USA und China in Betrieb genommen [175]. Die derzeit größte MTG-Anlage mit 1000 kt/a wird von JAMG betrieben. Das MTG-Produkt von ExxonMobil erfüllt dabei die amerikanische Norm ASTM 4814 [96] für Ottokraftstoffe.

Die erste kommerzielle GTL-Anlage mit Hochtemperatur-Fischer-Tropsch (HTFT)-Verfahren wurde 1991 von PetroSA in Südafrika mit einer Kapazität von 36.000 b/d (ca. 2.180 MW) gebaut und dient zur Produktion von unter anderem Autogas (Englisch: Liquefied Petroleum Gases/LPG), Benzin, Kerosin und Diesel [179]. Die heutige Kapazität der Anlage beträgt 45.000 b/d (ca. 2.885 MW). Die weltweit erste GTL-Anlage mit Niedertemperatur-Fischer-Tropsch (LTFT)-Verfahren wird seit 1993 von Shell in Bintulu, Malaysia betrieben und hat eine Kapazität von 12.500 b/d (ca. 760 MW). Die Produkte dieser Anlage werden beispielsweise dem Premiumkraftstoff Shell V-Power Diesel zugegeben [58]. Auch GTL-Kerosin findet bereits kommerzielle Anwendung. So wird beispielsweise seit 1999 das in Sasol's GTL-Anlage „Secunda“ in Südafrika produzierte Kerosin (FT-SPK) als Beimischung für Kerosin vom Typ Jet A-1 am OR Tambo International Airport in Johannesburg verwendet [169]. Die Verwendung lässt auf eine wirtschaftliche Produktion rückschließen. Laut Haarlemmer et al. [180] kann die Kraftstoffsynthese mit sehr großen CTL- und GTL-Anlagen gegenüber der Kosten erdölbasierter Kraftstoffproduktion konkurrenzfähig sein (Stand 2014).

⁷ Für Weiteres zum FT-Verfahren siehe Kapitel 2.4.5.2.

⁸ Für Weiteres zum MTG-Verfahren siehe Kapitel 2.4.5.3.

⁹ Zum Vergleich der Produktionskapazitäten von Anlagen mit unterschiedlichen Produkten sind die volumetrischen Produktströme mit Hilfe der unteren Heizwerte in die Produktionsleistung in MW umgerechnet.

Die derzeit größte GTL-Anlage mit einer Kapazität von 140.000 b/d flüssigen Kraftstoffen und 120.000 b/d Autogas (zusammen ca. 15.700 MW) ist die von Shell seit dem Jahr 2012 unter Volllast betriebene Anlage „Pearl“ in Katar [58]. Diese Anlage wurde 2006 genehmigt und dient zur Verwertung des marktfern geförderten Erdgases, welches als Nebenprodukt bei der Erdölförderung anfällt. Sowohl bei der Anlage in Katar als auch bei der Anlage in Bintulu nutzt Shell zur Synthesegasbereitstellung die partielle Oxidation von Erdgas bei 1300–1500 °C und 70 bar [58]. Shell nutzt zur Maximierung der Ausbeute an Mitteldestillaten mit hohem Paraffingehalt das LTFT-Verfahren (210–260 °C) mit Co-Katalysatoren (von CRI/Criterion Inc.) [58]. Bis auf die in der konventionellen EN 590 [91] geforderte Mindestdichte erfüllt der von Shell via GTL produzierte paraffinische Dieselmotorkraftstoff (C₉-C₂₅) alle in den europäischen (EN 590), amerikanischen (ASTM 975) und japanischen (JIS K 2204) Normen genannten Anforderungen, wie beispielsweise Dichte (774–782 kg/m³), Viskosität (3–4 mm²/s), Cetanzahl (74–80), Siedeverlauf (180–360 °C) und Kälteeigenschaften [58] (vgl. Kap. 2.2.2). Der Aromatengehalt liegt unter 0,05 Gew.-%. Die Anforderungen für synthetische paraffinische Dieselmotorkraftstoffe nach der 2016 ratifizierten EN 15940 [108] werden komplett erfüllt. Daneben erfüllen die von Shell hergestellten GTL-Kraftstoffe auch alle Spezifikationen der ISO-Norm 8217 für Schiffsbrennstoffe (z.B. Flammpunkt > 61 °C) [58].

Biokraftstoffe werden in der Regel in drei Generation unterteilt [181]. Prozesse zur Herstellung von Biokraftstoffen der ersten Generation – Bioethanol via Fermentation aus Zucker oder Stärke sowie Biodiesel (Fettsäuremethylester; FAME) via Umesterung und Hydrierung aus Ölpflanzen – sind dabei kommerziell im Einsatz [182]. Die Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation befindet sich im Demonstrations- oder Pilotstadium [183]. Diese Prozesse werden als Bio-to-Liquid (BTL)-Prozesse bezeichnet, basieren auf der Vergasung von ganzen Pflanzen bzw. Lignozellulose und benötigen komplexere Produktionsanlagen und Infrastrukturen als die konventionellen Biokraftstoffe [183]. Allerdings haben die Produkte der BTL-Prozesse auf dem zukünftigen Markt laut Ajanovic [184] ein deutlich besseres Durchsetzungspotenzial als Biokraftstoffe der ersten Generation. 2012 prognostizierte Ajanovic [184] einen europäischen Markteintritt zwischen 2020 und 2030. An dieser Stelle sei erwähnt, dass auch Kombinationen aus BTL- und PTL-Konzepten diskutiert werden, sogenannte PBTL-Konzepte [185-188]. Da die Produkte der BTL- und PTL-Prozesse prinzipiell äquivalent sind, lässt sich diese Prognose des Markteintritts seitens des Produkts auf PTL-Kraftstoffe übertragen. Die dritte Generation von Biokraftstoffen befindet sich ebenfalls im Entwicklungsstadium und basiert auf Mikroben und Mikroalgen [181]. Eine Übersicht zum aktuellen Forschungsstand von Biokraftstoffen basierend auf Lignozellulose mit Fokus auf den chemischen Aspekten wurde von Leitner et al. [128] publiziert. Kim et al. [189] haben den weltweiten Entwicklungsstand von BTL-Anlagen zusammengefasst. Derzeitige Herstellungstechnologien sind beispielsweise von Witzke [130] beschrieben und bewertet. Kommerzielle Anlagen zur Produktion von Biodiesel- und Bioethanol sind wegen der Biomassebereitstellung dezentral mit Kapazitäten von 2–350 MW bzw. 38–450 MW [183] und damit deutlich kleiner als die GTL-Anlagen, welche eher zentrale Produktionsstandorte haben. Erwartete Anlagengrößen zukünftiger BTL-Anlagen liegen bei 40–300 MW [183]. Die von Kim et al. [189] als kommerziell bewerteten und 2015 in Betrieb genommenen BTL-Anlagen von Fulcrum Bioenergy Inc. (USA) und British Airways (UK) haben Kapazitäten von umgerechnet 37,5 MW bzw. 116 MW.

Ergänzende Informationen und Verweise sowie eine weltweite Übersicht ausgewählter kommerzieller BTL-, CTL-, GTL- und PTL-Anlagen zur Kraftstoffsynthese sind im Anhang B.4 zu finden. Beim Vergleich verzeichnen GTL-Anlagen wegen des einfacheren Vergasungsprozesses deutlich niedrigere Investitionskosten als CTL- und BTL-Anlagen [180].

2.4 Potenzielle strombasierte Kraftstoffe und Syntheserouten

Für eine Marktpenetration sollte der alternative Kraftstoff die unter anderem von der dena geforderte „Drop-in“-Qualität aufweisen [4, 9, 36]. Demnach muss der alternative Kraftstoff mit konventionellem Kraftstoff mischbar sein, damit sich Beimischungsanteile sukzessiv erhöhen lassen. So ist Flexibilität gegeben. Die Produktion von Kraftstoffen basierend auf erneuerbarem Strom ist zwar technisch möglich, allerdings wegen einer derzeit fehlenden Wirtschaftlichkeit bisher nicht kommerzialisiert. In diesem Kapitel werden mögliche Produkte und Syntheserouten erarbeitet.

Bei den im vorherigen Kapitel beschriebenen BTL-, CTL- und GTL-Konzepten steht für die eigentliche Kraftstoffsynthese das Zwischenprodukt Synthesegas (H_2/CO) zur Verfügung. Beim PTL-Konzept sind die Edukte dagegen H_2 und CO_2 , weshalb die Prozesse auf der Reduktion von CO_2 mittels Hydrierung basieren. Aus den BTL-, CTL- und GTL-Konzepten bekannte Prozesse können allerdings zum Teil adaptiert werden. So ist beispielsweise die Fischer-Tropsch-Synthese anwendbar, nachdem CO_2 mit Hilfe von H_2 unter Wasserabspaltung zu Synthesegas (H_2/CO) hydriert wird. Die Forschung hinsichtlich Katalysatoren für die katalytisch-thermische Reduktion von CO_2 kann in drei Klassen aufgeteilt werden: CO, Methanol und Kohlenwasserstoffe [190]. Dabei ist die CO_2 -Reduktion zu langkettigen Kohlenwasserstoffen der am wenigsten untersuchte und charakterisierte Prozess. Laut Li et al. [191] ist die katalytische Hydrierung von CO_2 und H_2 zu den Produkten Methanol, Methan, CO, DME und Ameisensäure ($HCOOH$) vielversprechend. Yuan et al. [192] liefern einen Überblick über Vor- und Nachteile von CO_2 -Hydrierungen.

Neben Alkoholen, Ethern und Kohlenwasserstoffen sind auch Carbonate für den Einsatz als Kraftstoffadditive denkbar [193]. Wegen des hohen O-Gehalts, nicht vorhandener C-C-Bindungen (C_1 -Oxygenat) und geeigneter Kraftstoffeigenschaften wird insbesondere Dimethylcarbonat (DMC) untersucht. DMC ist sowohl für den Einsatz im Diesel- [194] als auch im Ottomotor geeignet [195] und ermöglicht deutlich Reduktionen der Partikelemissionen [193-196]. Seitens potenzieller Otto-kraftstoffe ist DMC neben Methanol der einzige C_1 -Kraftstoff. Die Synthese ist beispielsweise durch oxidative Carbonylierung von Methanol oder DME möglich [193]. Damit ist eine nicht allzu komplexe Syntheseroute zu DMC innerhalb des PTL-Konzepts denkbar. Mit 15,78 MJ/kg (16,87 MJ/l) liegt der Heizwert (LHV) von DMC allerdings deutlich unter denen der anderen potenziellen Elektrokraftstoffe (vgl. Tabellen im Anhang D.6). Auch liegt die Cetanzahl von Dimethylcarbonat mit 35 [197] deutlich unter jener in der entsprechenden DIN EN 590 geforderten.

Neben Substanzen bestehend aus den Atomen H, C und O sind auch stickstoffbasierte Kraftstoffe, wie Ammoniak [25, 48, 198], Hydrazin [102] oder Carbazol [110], denkbar. Allerdings werden diese mit Hinblick auf Sicherheit, Umweltverträglichkeit sowie gesellschaftliche Akzeptanz [48] und damit auch für Umsetzungsstrategien kritisch gesehen und deshalb im Folgenden nicht weiter betrachtet. Insbesondere Ammoniak findet in der Diskussion hinsichtlich zukünftiger Kraftstoffe bzw. Wasserstoffträger gelegentlich Erwähnung. Vorteile der Ammoniak-Synthese mit Hilfe des Haber-Bosch-

Verfahrens sind die günstigere Bereitstellung der Edukte und der geringe spezifische Energieaufwand bei der Herstellung [198]. Der techno-ökonomischen Analyse von Tremel et al. [48] zu Folge hat wasserstoffbasiertes Ammoniak im Vergleich zu anderen potenziellen Elektrokraftstoffen (Methanol, Kohlenwasserstoffe, DME, SNG) bezogen auf den Energiegehalt die höchsten Produktionskosten bei gleichzeitig geringstem Marktpreis. Für eine verbesserte Handhabung könnten wässrige Ammoniak-Lösungen verwendet werden [198].

Vielversprechende zukünftige Kraftstoffe können in drei Hauptgruppen unterteilt werden [17]:

1. Alkohole (Methanol, Ethanol, ...)
2. Ether (DME, OME_n)
3. Kohlenwasserstoffe (Olefine, Paraffine, aromatische Verbindungen)

Zur verbesserten Struktur dieser Arbeit wird an geeigneten Stellen auf diese Einteilung zurückgegriffen. Abbildung 2-2 bietet eine Übersicht über die generelle molekulare Struktur der drei Stoffgruppen. Die in dieser Arbeit betrachteten Ether haben demnach keine C-C-Bindungen, sind also allesamt C₁-Oxygenate.

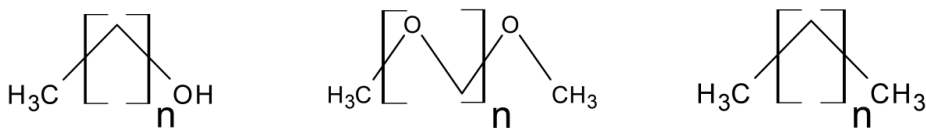


Abbildung 2-2: Skelettformeln von Alkoholen, Ethern und n-Alkanen mit $n \geq 0$

Wie in der Zielsetzung der Arbeit (Kap. 1.3) dargestellt, ist neben dem technischen und ökonomischen Potenzial auch die derzeitige und zukünftige technologische Reife einer Technologie entscheidend für ihre potenzielle Bedeutung in einem zukünftigen Energiesystem. Die Abschätzung der Technologieverfügbarkeit dient der Abschätzung, ob eine Technologie zum 2050-Ziel beitragen kann. Dies ist wichtig für die Umsetzungsstrategie und Markteinführungsplanung. Anhand der Beispiele „Sunfire GmbH“ (Deutschland), „New CO₂ Fuels“ (Israel) und „LanzaTech“ (USA) lässt sich ein Zeitraum von 10-15 Jahren von der Grundlagenforschung bzw. Machbarkeitsstudie bis zur Kommerzialisierung ableiten [15].

Vom Wuppertal Institut für Klima, Umwelt Energie wird eine allgemeine Marktreife von PTL-Technologien bis 2040 erwartet [15]. Laut Schnülle et al. [199] steht das PTL-Konzept technisch gesehen in der Phase der Aufskalierung für die technische Anwendung. Eine gängige Methode zur Bewertung der technologischen Reife bzw. des Entwicklungsstandes nicht-kommerzieller Technologien ist die Skalierung nach dem Technologie-Reifegrad (engl.: Technology Readiness Level; TRL), bei der der Entwicklungsstand einer Technologie anhand einer Skala von 1 bis 9 bewertet wird. Ausführliche Erklärungen zur TRL-Methode sind im Anhang B.3 zu finden. Neben der TRL-Methode existiert auch die von der CAAFI (Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative) entwickelte FRL-Methode (engl.: Fuel Readiness Level) [167]. Die FRL-Methode wird zwar teilweise im Luftfahrtbereich verwendet [162, 168], ist allerdings in der Wissenschaft nicht nennenswert verbreitet. Zudem haben die TRL- und die FRL-Methode starke Überschneidungen.

Die technologische Bewertung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten potenziellen Synthesewege erfolgt bei Kombination unterschiedlicher Teilprozesse bzw. Module anhand des Moduls mit dem niedrigsten TRL. Die technologische Reife einer Anlage als Einzelkomponente ist grundsätzlich höher als die technologische Reife der in einer Syntheseroute integrierten Anlage. Diese Reduzierung der technologischen Reife durch die Schnittstellenverknüpfung der Prozessmodule wird im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt.

Seitens der Kraftstoffsynthese werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich katalytische Prozesse betrachtet. An dieser Stelle sei erwähnt, dass auch biokatalytische [200, 201], bioelektrokatalytische [202] und photokatalytische [203, 204] Umwandlungen sowie die Elektroreduktion [205] von H_2 und CO_2 zu Kraftstoffen und Chemikalien erforscht werden. Potenzielle Vorteile der Biokatalyse und der Bioelektrokatalyse sind moderate Reaktionsbedingungen, Toleranz gegenüber geringer Kontamination im Eduktgas, verringerte Empfindlichkeit gegenüber der Eduktgaszusammensetzung, höherer Umsatz durch irreversible biologische Reaktionen und hohe Ausbeuten durch enzymatische Spezifität [202, 206]. Dabei zeigen laut Schlager et al. [202] insbesondere bioelektrokatalytische Prozesse ein hohes wirtschaftliches Potenzial. Die Fermentation mit Synthesegas ist zwar noch eine vergleichsweise unausgereifte Technologie, könnte aber in zukünftigen Energiesystemen eine Rolle spielen [206, 207]. Größte Herausforderungen biokatalytischer Prozesse sind die Hochskalierung (Upscale) des Labormaßstabs sowie die unklare Nachhaltigkeit [200]. Zudem bestehen viele Beispiele langsamer und ressourcenintensiver Entwicklungen [200]. Die größte Herausforderung für die Technologie der Elektroreduktion von CO_2 ist nach Qiao et al. [205] die unzureichende Katalysatorstabilität bzw. -beständigkeit. Hinzu kommen die geringe Katalysatoraktivität, das unzureichende grundlegende Verständnis und die für die praktische Anwendung nicht optimale Konstruktion von Elektroden-Reaktor-Systemen. Das Produkt der CO_2 -Reduktion hängt stark vom Material des Elektrokatalysators ab [208]. Mischungen kürzerer Kohlenwasserstoffe und Oxygenaten können mit Cu-Katalysatoren hergestellt werden. Ein kompetenter Weg scheint die Elektroreduktion von CO_2 zu Ethen zu sein [209].

Im Folgenden ist nach kurzer Diskussion der möglichen Eduktbereitstellung der derzeitige Forschungsstand für die Herstellung von Alkoholen, Ethern und Kohlenwasserstoffen aus H_2 und CO_2 aufgezeigt und mit Hilfe der TRL-Methode bewertet. Basierend auf dieser Diskussion werden in Kapitel 4 die vielversprechenden Syntheserouten für eine gegenüberstellende Bewertung ausgewählt. Zur verbesserten Struktur dieser Arbeit sind relevante Einzelheiten der aufgezeigten Teilprozesse bei der verfahrenstechnischen Auslegung der Prozesse in Kapitel 5 beschrieben. Da Formaldehydlösungen eine zentrale Rolle bei OME_n -Synthese einnehmen, werden ihre speziellen Eigenschaften in einem eigenen Abschnitt 2.4.4.5 vorgestellt. Die Reaktionsmechanismen sowie wichtige Auslegungsparameter sind im Rahmen der verfahrenstechnischen Auslegung der Simulationen für die Analyse im Kapitel 5 aufgeführt. Wegen der deutlich unterschiedlichen Datengelage variiert im Folgenden das Detaillevel der beschriebenen Prozesse.

2.4.1 Eduktbereitstellung

Zur Abbildung der Gesamtkette des PTL-Konzepts ist auch die Betrachtung der technologischen Reife der Eduktbereitstellung (H_2 und CO_2) wichtig. Für die H_2 -Bereitstellung nach dem PTL-Konzept

werden Elektrolyseure benötigt. Die größte Flexibilität hinsichtlich der Betriebsweise hat dabei die Technologie der Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (engl.: Proton-Exchange-Membrane; PEM-Elektrolyse) [56]. Der aktuelle Entwicklungsstand der verschiedenen Elektrolysetechnologien basierend auf Marktumfragen, Diskussionen mit Herstellern, Projektbeschreibungen und Literatur ist von Buttler und Spliethoff [56] gegeben. Der Entwicklungsstand sowie die Entwicklung der Investitionskosten der letzten 30 Jahre ist von Saba et al. [210] dargestellt. Den Abschätzungen nach Schmitz et al. [163] aus dem Jahr 2016 zu Folge sind die TRL der alkalischen Elektrolyse, der PEM-Elektrolyse (engl.: Proton-Exchange-Membrane; PEM-Elektrolyse) und der Hochtemperatur-Elektrolyse (engl.: Solid-Oxide; SO-Elektrolyse; auch SOEC) 9, 8 und 5. Sterner und Stadler [39] bestimmen das TRL von PEM- und SO-Elektrolyse in 2014 auf 7 und 6.

Im Rahmen von PTL-Konzepten wurde die Kopplung von SOEC und Fischer-Tropsch-Prozess bereits mehrmals analysiert [211-213] und innerhalb der Anlage der Sunfire GmbH in Dresden demonstriert [50]. Dieses Konzept profitiert zwar deutlich vom hohen Wirkungsgrad der SOEC, setzt aber auf der anderen Seite eine kontinuierliche Stromversorgung voraus. Bei der Anlage der Sunfire GmbH wird der Dampf für die SOEC vom Kühlkreislauf des FT-Reaktors bei 15 bar bereitgestellt, was einen PTL-Wirkungsgrad von bis zu 70 % ermöglicht [50]. König [156] berechnete für die Kombination aus SOEC und Fischer-Tropsch-Prozess einen PTL-Wirkungsgrad von 61,4 %, wobei 81,2 % der Reaktor-abwärme genutzt wurde.

In einem weiteren in der Literatur [211, 214-216] diskutierten PTL-Konzept erfolgt die Eduktbereitstellung mittels einer mit der Syntheseanlage gekoppelten Hochtemperatur-Ko-Elektrolyse (Ko-SOEC; engl.: co-electrolysis) zur simultanen elektrochemischen Umsetzung von Dampf und CO_2 zu Synthesegas. Für ein Konzept mit Ko-SOEC und Fischer-Tropsch-Prozess berechneten Becker et al. [211] einen PTL-Wirkungsgrad von 51,0 %. Aus den von Fouih und Boullaou [216] veröffentlichten Daten ergibt sich für die Kopplung einer Ko-SOEC mit einer Ethanol-Syntheseanlage ein PTL-Wirkungsgrad von 40,2 %.

Zheng et al. [217] publizierten 2017 einen umfangreichen Überblick über den Stand der Technik, Forschung und Entwicklung der $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -SOEC (Ko-SOEC). Für die Kommerzialisierung sei die Technologie noch nicht ausgereift, was in erster Linie durch die niedrige CO_2 -Aktivierung, den niedrigen CO_2 -Umsatz und Degradationsprobleme begründet ist. Dieses Konzept kann im Einzelfall zu höheren Gesamtwirkungsgraden führen, macht aber das Gesamtsystem unflexibler, da entweder eine kontinuierliche Stromversorgung oder größere Zwischenspeicher für Strom oder Zwischenprodukte nötig sind. Dabei macht die Zwischenspeicherung von H_2 wenig Sinn, da neben der Synthesegasanlage auch die Ko-Elektrolyse kontinuierlich betrieben werden sollte und zudem einen wichtigen Anteil an der Wärmeintegration hat. Ridjan et al. [215, 218] haben den Unterschied zwischen Synthesewegen zu Methanol und Methan basierend auf H_2O und CO_2 mit SOEC und Ko-SOEC untersucht. Dabei ergaben sich für die Synthesewege mit Ko-SOEC in verschiedenen Szenarios höhere Herstellungskosten der Elektrokraftstoffe als für solche mit SOEC.

In einer 2016 von der LBST veröffentlichten Studie wird eine vollständige Marktdurchdringung der PEM-Elektrolyse bis 2040 erwartet [30]. Damit kann die PEM-Technologie zur Erreichung der 2050-Ziele beitragen. Ein erfolgreicher großskaliger Markteintritt würde durch automatisierte und

standardisierte Fertigung unterstützt werden, was besonders für PEM-Elektrolyse gilt [210]. Die PEM-Elektrolyse wurde umfangreich von Carmo et al. [219] diskutiert.

Abhängig von der Technologie hat die CO₂-Abscheidung aus Industrieabgasen ein TRL von 6-9 und die CO₂-Abscheidung aus Luft ein TRL von 6 (Stand 2016) [163]. Beispielsweise hat die CO₂-Abscheidung via Aminwäsche (MEA) aus den Abgasen von Zement- oder Stahlwerken ein TRL von 9 [163]. Die MEA-Technologie für die Abscheidung von CO₂ aus Kohlekraftwerksabgasen ist bereits kommerziell im Einsatz [220]. Eine Übersicht über Vor- und Nachteile verschiedener CO₂-Abscheidetechnologien für den großskaligen Einsatz wurde beispielsweise von Yuan und Eden [192] veröffentlicht. Die Abscheidung und Nutzung der CO₂-Emissionen von integrierten Stahlwerken, beispielsweise für einen Power-to-Methanol-Prozess, ist laut Harp et al. [221] die einzige wirtschaftlich realisierbare Möglichkeit zur kurzfristigen Dekarbonisierung.

2.4.2 Synthesegasbereitstellung

Zur thermo-katalytischen Gewinnung von Synthesegas (H₂/CO) aus H₂ und CO₂ eignet sich die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (engl.: Reverse Water Gas Shift; RWGS) [163, 222-224]. Porosoff et al. [190] sowie Daza und Kuhn [225] publizierten hierzu Übersichten über Reaktionsbedingungen, Katalysatoren, Umsätze, Selektivitäten sowie Reaktionsmechanismen. Zur Vermeidung der exothermen Methanbildung und Erhöhung der CO-Ausbeute liegen thermodynamisch sinnvolle Reaktortemperaturen über 900 °C [226, 227]. Die technische Umsetzung dementsprechender Reaktoren ist möglich [224]. Nach den Untersuchungen von Unde [223] sind kommerzielle Ni-Katalysatoren unter diesen Bedingungen stabil.

Schmidt et al. [163] schätzen die technologische Reife der RWGS-Technologie auf ein TRL von 6. Die RWGS-Technologie wurde in Verbindung mit einer SOEC und einem Fischer-Tropsch-Synthesereaktor innerhalb der Anlage der Sunfire GmbH in Dresden erfolgreich in einem Dauertest von 1500 h demonstriert. Die Kapazität der Anlage beträgt 48 kg/d (0,02 MW) und der Betrieb lief von August 2015 bis Mai 2017 [228].

Hauptnachteil der RWGS-Technologie ist, dass die gewünschte RWGS-Reaktion (siehe Gl. A-1 im Anhang B.10) endotherm ist und somit Wärme bei hohen Temperaturen bereitgestellt werden muss. Vorteil der RWGS-Technologie gegenüber eines elektrochemischen Prozesses (z.B. Ko-SOEC, siehe Kapitel 2.4.1) zur Synthesegasbereitstellung ist die Möglichkeit der Rückführung und Wiederverwertung von Nebenprodukten, nicht umgesetzten Edukten und Purgegasen [50]. Die Rückführung leichter Gase (C₁-C₄) zum RWGS-Reaktor wird sowohl beim Einsatz von Fe- als auch von Co-Katalysatoren im FT-Reaktor vorgeschlagen [224]. So werden auch innerhalb der Anlage der Sunfire GmbH in Dresden aus dem Produktstrom abgetrennte kurzkettige Kohlenwasserstoffe rückgeführt und im RWGS-Reaktor wieder zu Synthesegas reformiert. Auch hier kommt ein konventioneller Ni-Katalysator zum Einsatz [50]. Die Wärmebereitstellung erfolgt über eine elektrische Beheizung der Eduktgase auf 1000 °C [50]. Im Fall der von König et al. [227] und Dimitriou et al. [229] vorgeschlagenen Verfahrenskonzepte eines FT-Prozesses mit vorgeschaltetem RWGS-Reaktor erfolgt die Beheizung von letzterem über die Verbrennung von kurzkettigen Nebenprodukten. Der dafür notwendige Massenstrom beträgt beim vorgestellten Konzept 3,9 t/h bei einer Produktionsleistung der Anlage von 5,47 t/h (67,1 MW_{LHV}; Benzin, Kerosin, Diesel) [227]. Weitere Informationen zur

RWGS-Technologie inklusive einer thermodynamischen Analyse zum autothermen Betrieb eines RWGS-Reaktors sind im Anhang B.10 zu finden. Darunter ist auch eine simulationsgestützte Abschätzung des Strombedarfs für die Eduktvorheizung des RWGS. Dieser beträgt 1,4–20,6 % (vgl. Tabelle A-11) des durch den Wasserstoff in den Prozess eingeführten Heizwertes, je Grad der Wärmerückgewinnung durch Wärmeübertragung des Produkt- auf den Eduktstrom. Sowohl die elektrische als auch die thermische Vorheizung des RWGS-Eduktstroms kann also deutlichen Einfluss auf die Gesamteffizienz haben. Bei einer Edukttemperatur von 1000 °C und einem angestrebten H₂/CO-Verhältnis von 1,8 im Produktstrom stellt sich eine Reaktoraustrittstemperatur von 922 °C ein (siehe Anhang B.10). Diese kann sich verringern, wenn dem Reaktor nicht nur H₂ und CO₂, sondern auch unverbrauchte Edukte zugeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist auch die Technologie der autothermen Reformierung (ATR) von Relevanz. Die technische Umsetzbarkeit der ATR-Technologie wurde bereits vielfach kommerziell bewiesen [230–234]. ATR-Reaktoren kommen beispielsweise bei GTL-FT-Anlagen [231] (z.B. Sasol „Oryx“, Katar) und dem Lurgi MegaMethanol-Prozess [233] zum großtechnischen Einsatz. Verwendet werden hier SiO₂/α-Al₂O₃/Ni-Katalysatoren, die eine hohe thermische Stabilität haben [233]. Weitere typische Katalysatoren sind Ni/Mg-Al₂O₃ [235]. Betriebsdrücke von 40 bar und Reaktoraustrittstemperaturen von 950–1050 °C wurden bereits großtechnisch realisiert. Auch höhere Drücke von 70 bar wurden schon erfolgreich in Demonstrationsanlagen getestet. Niedrige H₂O/C-Raten (1,5–0,5 mol/mol) ermöglichen eine hohe CO-Selektivität und das Reaktionsgemisch im Reaktoraustritt ist nah am thermodynamischen Gleichgewicht. Großtechnische Kapazitäten haben einen Gasdurchsatz von etwa 1.000.000 Nm³/h. Laut Aasberg-Petersen et al. [234] sind mit Sauerstoff betriebene ATR mit niedrigen H₂O/C-Raten die bevorzugte Option zur Synthesegasbereitstellung in GTL-Anlagen. Die Reduzierung der H₂O/C-Raten verbessert dabei die Prozessökonomie. Laut Dry und Steynberg [236] sind H₂O/C-Raten von 0,6 industriell ohne Rußbildung demonstriert worden, wie beispielsweise von Haldor Topsoe. ATR-Reaktoren haben in der Regel zwei Zonen: eine Zone für die nicht-katalytische exotherme partielle Oxidation (POX) und eine zweite Zone für die endotherme Dampfreformierung mit einem Katalysatorbett [235].

Weitere Informationen zur ATR-Technologie sind im Anhang B.11 zu finden. Eine vielversprechende Alternative zur konventionellen Dampfreformierung ist die katalytische partielle Oxidation. Ein Überblick über derzeitige Entwicklungen (Stand 2018) ist von Arku et al. [237] gegeben. Besonders für kleine und mobile Anwendungen kann die CPOX interessant sein.

In ihrer Aspen Plus®-Simulation legen Rafati et al. [238] die Austrittstemperatur des ATR auf 950 °C fest. Dies würde in der Realität die Temperatur nach der endothermen Dampfreformierung (zweite Reaktionszone) sein. Entlang dieser Zone sinkt die Temperatur der Reaktionsgase. In der ersten Reaktionszone ergeben sich durch die nicht-katalytische POX höhere adiabatische Verbrennungstemperaturen; im Fall vom Modell Rafati et al. [238] > 950 °C. Dies ist besonders für kleine Reaktoren, bei denen keine interne Feuerfestmauerung möglich ist, womöglich nicht umsetzbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird deshalb beim Einsatz der ATR-Technologie auf die adiabatische Verbrennungstemperatur in der POX-Zone geachtet.

2.4.3 Alkohole

Teile des Inhalts dieses Unterkapitels wurden in einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit [239] erarbeitet und ausführlicher als in diesem Unterkapitel vorgestellt bereits im *Journal of CO₂ Utilization* [62] vorveröffentlicht. Wie aus Kapitel 2.2.3 hervorgeht, werden die Alkohole Ethanol und Methanol bereits im Verkehrssektor eingesetzt. Yanowitz et al. [240] ziehen in ihrem NREL-Report von 2011 daneben auch die Alkohole n-/iso-Propanol und n-/2-/iso-/tert-Butanol in Betracht. Ein wichtiger Aspekt bei der Beimischung von Alkoholen zu Kohlenwasserstoffen ist die Problematik der Phasenseparation durch Wasserabsorption durch den Alkohol [240]. In der Literatur finden sich sehr wenig Daten hinsichtlich des Einflusses der Beimischungen auf die Anforderungen der Ottokraftstoffnormen EN 228 [92] bzw. ASTM D4814 [96]. Bei Alkoholen mit vier oder mehr Kohlenwasserstoffen ($C_nH_{2n+1}OH$ mit $n \geq 4$) besteht kein Problem hinsichtlich der Phasentrennung, mit Ausnahme von tert-Butanol (siehe Abbildung A-2 im Anhang B.2). Letzteres ist unter anderem deshalb seit 2013 in den USA für den Kraftstoffeinsatz ausgeschlossen (vgl. Kapitel 2.2.3).

Laut Studien und Untersuchungen [105, 129, 241-253] ermöglichen Alkohol-Beimischungen in Otto- und Dieselmotoren die Reduzierung von Schadstoffemissionen und Verbesserung der Motoreffizienz gegenüber dem Einsatz von konventionellem Kraftstoff. Generell werden Rußemissionen signifikant reduziert, die NO_x -, CO- und HC-Emissionen hängen aber von den Einstellungen der Testmotoren ab, was ebenfalls Motoroptimierungspotenziale aufzeigt. Eine Optimierungsmöglichkeit bietet beispielsweise ein verbessertes Einspritztiming [253].

Mit Blick auf die physikalischen Eigenschaften, die konventionellem Ottokraftstoff ähneln, sind laut Wallner et al. [252] höhere Alkohole interessanter als kürzere Alkohole, wie Ethanol. Unter anderem verifizierten Trindade und Santos [246] diese Aussage beim Vergleich von Ethanol und n-Butanol und dem Herausstellen von Vor- und Nachteilen. Auch ist die Materialverträglichkeit bei längeren Alkoholen weniger problematisch [240].

Zusammengefasst zeigt die Literatur, dass Methanol [249, 251, 254, 255], Ethanol [251, 255], n-/2-/iso-Butanol [244, 246, 250, 251, 255] und 1-Oktanol [129, 241, 242, 244, 252, 256-260] die größten Potenziale im Hinblick auf die Verwendung von Alkoholen als Kraftstoffbeimischungen haben. Bei den genannten Alkoholen handelt es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Hydroxygruppe, wie links in Abbildung 2-2 dargestellt. Diese Stoffgruppe hat die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}OH$ und wird nach IUPAC-Nomenklatur auch als Alkanole bezeichnet. Die relevanten Kraftstoffeigenschaften der primären C_1 – C_8 -Alkohole sowie die der Isomere von Butanol und Oktanol finden sich in Tabelle A-5 und Tabelle A-6 im Anhang B.5.

Neben 1-Oktanol werden vom Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ der RWTH Aachen, bei dem durch gleichzeitige Optimierung von Kraftstoffherstellungs- und Verbrennungssystemen maßgeschneiderte Kraftstoffe für Niedertemperatur-Verbrennungsmotoren gefunden werden, auch 2-Methylfuran und 2-Butanon als vielversprechende Kraftstoffe herausgestellt [129]. Die zugehörigen Gefahrenhinweise sind im Anhang B.9 zu finden. 2-Methylfuran lässt sich biokatalytisch selektiv aus Lignozellulose synthetisieren [128]. Die Synthese von 2-Butanon wäre dagegen durch Dehydrierung von 2-Butanol auch innerhalb des PTL-Konzepts durchaus möglich. 2-Butanon habe für den Ottomotor ideale Kraftstoffeigenschaften und erlaube auch deutliche Motoreffizienzsteigerungen, so Hoppe et al. [129]. Allerdings besitzt 2-Butanon ähnliche Lösungsmittel-

eigenschaften wie Aceton, weshalb der Kontakt mit Lacken und Kunststoffen zu vermeiden wäre, was wiederum eine Markteinführung deutlich erschwert. Deshalb werden die Stoffe 2-Methylfuran und 2-Butanon im Zuge dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Im Folgenden werden mögliche Syntheserouten basierend auf H_2 und CO_2 hin zu den Alkoholen Methanol, Ethanol, Butanol und Oktanol aufgezeigt und diskutiert. Wie im Kapitel 1.2 als Forschungsbedarf herausgestellt, existierten bis zur begutachteten Vorveröffentlichung [62] dieser Arbeit keine selektiven Syntheserouten zu höheren Alkoholen basierend auf H_2 und CO_2 . Die industrielle Herstellung höherer Alkohole basiert derzeit auf Biomasse oder der Petrochemie. Denkbare Verfahren zur Synthese höherer Alkohole sind die Mixed-Alcohol-Synthesis (MAS), die Ziegler-Alkohol-Synthese (z.B. Alfol Process), die Aldol (Aldehyd + Alkohol)-Kondensation und die Hydroformylierung (auch: Oxosynthese). Letztere ist der heutige Stand der Technik für die selektive Alkoholsynthese und gleichzeitig eine der wichtigsten industriellen Anwendungen der homogenen Übergangsmetallkatalyse [261, S. 160]. Die Ziegler-Alkohol-Synthese basiert auf Oligomerisationsreaktionen von Ethylen an Al-Katalysatoren mit anschließender Oxidation der resultierenden Alkylgruppe [262]. Die Produkte sind lineare Alkohole mit einer breiten Poisson-Verteilung [263].

Wegen der Relevanz für diese Arbeit sind die Reaktionsmechanismen der Aldolkondensation, der Hydroformylierung und der Mixed-Alcohol-Synthesis (MAS) im Anhang B.6 erklärt. Im direkten Vergleich bieten Hydroformylierungen generell höhere Selektivitäten als Aldolkondensationen. Allerdings zeigen aktuelle Publikationen steigende Selektivitäten der Aldolkondensation [264], bei der die Kohlenstoffkettenlänge innerhalb eines Schrittes verdoppelt wird. Im Gegensatz dazu werden bei der Oxosynthese zwei Prozessschritte benötigt, damit die Kettenlänge um ein Kohlenstoffatom wächst. Deshalb werden für die Synthese von 1-Butanol aus Ethanol via Oxosynthese vier Prozessschritte und dagegen via Aldolkondensation nur ein Prozessschritt benötigt (vgl. Abbildung A-3 und Abbildung A-4 im Anhang B.6). Für die Hydroformylierung werden also mehr Prozessschritte benötigt, was den Energieeintrag durch Betriebsmittel erhöht, beispielsweise durch Destillationskolonnen und Rückführströme. Im Folgenden wird der Stand der Technik für die Synthese verschiedener Alkohole mit Hilfe der TRL-Methode diskutiert.

2.4.3.1 Mixed-Alcohol-Synthesis

Die direkte Synthese höherer Alkohole aus Synthesegas ist an Rh-Katalysatoren, modifizierten Cu- und Fe-Katalysatoren der Methanol- bzw. FT-Synthese (z.B. Synthol- und Synol-Prozess) und modifizierten Mo-basierten Katalysatoren möglich mit Hilfe der Mixed-Alcohol-Synthesis (MAS) [192, 265]. Optimale Bedingungen für die katalytische Wirkung sind ein Temperaturbereich von 260–340 °C und ein Druckbereich von 40–280 bar [266, 267]. Abhängig vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen folgt die Produktverteilung einer Schulz-Flory- [182, 268] oder Gauß-Verteilung [269]. Wegen der Produktverteilung werden weitere Prozessschritte zur Sortierung der Alkohole nach der Kettenlänge benötigt [268]. Die Synthese höherer Alkohole ist zwar thermodynamisch bevorzugt, allerdings kinetisch limitiert [192] und so sind unabhängig vom Katalysator Methanol und Ethanol die Hauptprodukte der MAS [267]. Li et al. [270] schlagen für Übergangsmetall-Ni/ADM-Katalysatoren einen Reaktionsmechanismus vor, wonach kürzere Alkohole dem Reaktor zurückgeführt werden können. Allerdings entstehen auch weitere, nicht-rückführbare

Nebenprodukte, wie Kohlenwasserstoffe (insbesondere Methan). Existierende Pilotanlagen zur Synthese mit modifizierten Methanol- und FT-Katalysatoren [271] führen zur Abschätzung des TRL auf 8.

2.4.3.2 Synthese von Methanol

Die Synthese von Methanol (MeOH) ist sowohl basierend auf H_2/CO_2 [272-276] als auch auf H_2/CO [277-279] möglich, wobei letztere im Niederdruckverfahren der aktuelle Stand der Technik ist [280, 281]. Im Jahr 2011 lag das Produktionsvolumen weltweit bei 47 Mt, wovon der größte Teil mittels H_2/CO synthetisiert wurde [280]. Die Abschätzung bezüglich der technologischen Reife variiert in der Literatur von TRL 6–7 [282], TRL 8 [283] bis TRL 9 [163]. Die TRL-Abschätzung kann mit der Existenz zweier Pilotanlagen begründet werden: eine von der CRI Inc. in Island betriebene Anlage (George Olah Plant) wurde 2012 mit einer Kapazität von 1300 t_{MeOH}/a eröffnet und im Jahr 2014 auf 4000 t_{MeOH}/a erweitert [284] und eine andere wird von Mitsui Chemicals Inc. seit 2008 in Osaka, Japan mit einer Kapazität von 100 t_{MeOH}/a betrieben [285]. Da der bestehende Syntheseprozess für eine kontinuierliche Produktion stabil genug läuft und das Unternehmen CRI das H_2/CO_2 -basierte Methanol an Kunden verkauft, wird das TRL auf 8 geschätzt. Laut der Website des Unternehmens CRI Inc. [286] sind kommerzielle Anlagen mit 50 Mt_{MeOH}/a in Projekten aktiv geplant. Die Projekte zielen auf die Demonstration der Bereitschaft zur Kommerzialisierung der Technologie ab, was das TRL auf 9 heben würde.

Der kommerziell eingesetzte Katalysator für die Methanolsynthese ausgehend von $H_2/CO/CO_2$ ist ein $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -System [287]. Diese Katalysatoren sind seit den 1960er Jahren im Einsatz und ermöglichen durch die erhöhte Aktivität günstigere Reaktionsbedingungen [288]. So hat das Niederdruckverfahren (Selektivität 99 %, bei 200–300 °C, 50–100 bar [289]; 200–300 °C [290, S. 75]) trotz fehlender Schwefelresistenz des Cu-haltigen Katalysators technische und ökonomische Vorteile und hat so das Hochdruckverfahren (250–350 bar, 360–380 °C, ZnO/Cr_2O_3 -Katalysatoren) bis heute vollständig abgelöst [288]. Die konventionell eingesetzten $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren sind bis 290 °C temperaturstabil. Oberhalb von 290 °C kommt es zu irreversibler Deaktivierung [288]. Technisch realisierbare Reaktoren für das Niederdruckverfahren haben Kapazitäten von 5000 t/d (≈ 1160 MW bei 20 MJ/kg_{MeOH}) [291].

Die $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren leiden jedoch teilweise unter unzureichender Selektivität und Stabilität bei Beschickung mit H_2/CO_2 , da das entstehende Wasser aus der CO_2 -Hydrierung zu Katalysatordesaktivierung führen kann [287, 292]. Tests in einer Pilotanlage der Süd-Chemie AG zeigten aber auch, dass die CO_2 -Hydrierung deutlich selektiver ist als die CO -Hydrierung sein kann [291]. Gemessen wurden bei 80 bar und 250 °C (260 °C peak) Selektivitäten von 99,96 %. Typische Nebenprodukte sind höhere Alkohole (hauptsächlich Ethanol), Ester, Ether (z.B. DME) und Ketone (z.B. Aceton, Butanon) [293]. Rodriguez et al. [294] geben einen Überblick über die CO_2 -Hydrierung an Cu- und Au-Zentren und stellen heraus, dass Metalloxid- und Metallocarbid-Grenzflächen vielversprechend sind, um die Syntheseeffizienz zu erhöhen. Übersichten über die experimentelle oder theoretische CO_2 -Umwandlung und Selektivität verschiedener Katalysatoren sowie über technologische Fortschritte sind von Saeidi et al. [295] bzw. Jadhav et al. [287] veröffentlicht. Olah et

al. [296] sowie Hansen und Nielsen [297] berichten, dass kommerzielle Cu-Katalysatoren sehr hohe Selektivitäten von 99,8 % bzw. 99,9 % haben.

Martin et al. [292] erkannten, dass In_2O_3 -unterstütztes ZrO_2 ein vielversprechendes Katalysatorsystem sein kann. Das TRL für diesen Katalysator wird auf 3 geschätzt, da Martin et al. [292] bereits erfolgreiche Katalysatorcharakterisierungen im Mikroreaktor durchführten. Die Gruppe stellt heraus, dass $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren unter technisch relevanten Bedingungen eine hohe Effizienz, bemerkenswerte Stabilität, eine Selektivität von 100 % und hervorragende Aktivität aufweisen.

Bei der H_2/CO -basierten Methanolsynthese der CAC GmbH kommen konventionelle Katalysatoren (ZnCr , $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) bei Reaktionsbedingungen von 260 °C und 60 bar (auch 80 bar wären möglich) zum Einsatz [298]. Verwendet werden isotherme Kühlkonverter, wobei die Reaktorabwärme zur Sattdampfzeugung (40 bar) genutzt wird. Auch bei der Anlage der CRI Inc. in Island kommen bei 250 °C und 100 atm konventionelle CuO/ZnO -Katalysatoren zum Einsatz [299]. Wie von Marlin et al. [293], Mitarbeitern der CRI Inc., herausgestellt, hat die CO_2 -basierte Methanolsynthese sowohl Vor- als auch Nachteile gegenüber der CO -basierten Methanolsynthese, ist aber insgesamt weniger energieintensiv. Vorteil des CO_2 -basierten Prozesses ist die weniger exotherme Hydrierungsreaktion (vgl. Kapitel 5.3.1), was die Verwendung von rohrleitungsgekühlten Reaktoren ermöglicht. Diese sind günstiger, effizienter und regeltechnisch einfacher als konventionelle Reaktoren. Durch die bessere Wärmeführung lässt sich die Katalysatordesaktivierung durch Sintern reduzieren. Die Raumgeschwindigkeit im Reaktor ist bei der CO -Hydrierung höher als bei der CO_2 -Hydrierung (siehe Tabelle A-16 im Anhang C.5), was zu größeren Reaktoren für die CO_2 -Hydrierung führt. Neben den größeren Reaktoren ist vor allem das gelöste CO_2 im Produkt ein Nachteil der CO_2 -basierten Methanolsynthese. Speziell für die Entfernung des gelösten CO_2 berichten Marlin et al. [293] über verschiedene Kolonnenkonzepte, bei denen Trägergase (engl.: carrier gases) zur Entfernung des CO_2 verwendet werden.

2.4.3.3 Synthese von Ethanol

Ethanol wird industriell durch Fermentation von Zucker aus Getreidestärken, Zuckerrüben oder Zuckerfrüchten unter Einsatz von Mikroorganismen hergestellt [182, 183]. Ein weiterer biobasierter Weg ist die Fermentation von Nicht-Zucker-Lignozellulose. Die Entwicklung dieses Prozesses befindet sich im Demonstrationsstadium [183] und hat demnach ein TRL von 7. Synthetisches Ethanol wird industriell durch die Hydratisierung von petrochemischen Ethen hergestellt [300, 301]. Der biogene und der petrochemische Syntheseweg sind demnach nicht für das PTL-Konzept adaptierbar.

Die direkte Ethanolsynthese via CO_2 -Hydrierung ist zwar möglich, aber sehr komplex und verfügt nur über sehr geringe Selektivitäten und Umsatzraten [271, 302]. Für die Synthese ausgehend von Synthesegas (H_2/CO) geben Subramani und Ganwal [271] einen umfassenden Überblick über die Thermodynamik, die Reaktionswege, die Katalysator- und Reaktorentwicklung sowie den Stand verschiedener Technologien. Demnach ist der kommerzielle Erfolg der Direktsynthese aus H_2 und CO thermodynamisch und kinetisch durch niedrige Ausbeuten und Selektivitäten limitiert. Im Jahr 2011 lag das TRL der Direktsynthese aus H_2 und CO bei maximal 4, da zu dieser Zeit noch keine Prototypanlage vorhanden war [303], die Reaktion jedoch bereits erfolgreich im Labor durchgeführt wurde [304, 305]. Andere mögliche Synthesewege sind direkte Synthese (*Mixed-Alcohol-Synthesis*

(MAS; vgl. Kapitel 2.4.3.1) oder die Fischer-Tropsch-Synthese) aus H_2 und CO [267, 271, 300, 303-315] oder die Synthese aus DME und H_2 und CO [265, 308, 316-318]. Bei letzterer werden DME und CO zu Methylacetat umgesetzt, das dann zu Ethanol und Methanol hydriert wird [265]. Wie in Kapitel 2.4.3.1 beschrieben, haben direkte Synthesen unzureichende Selektivitäten.

Da die Oxosynthese zu Ethanol aus Methan und Synthesegas nicht möglich ist, stellten Wender et al. [319] 1951 einen speziellen Fall des Ethanolsyntheseweges über die Homologisierung von Methanol mit Synthesegas vor. Wegen der schlechten Datenverfügbarkeit und der geringen Selektivität für Methanol wird dieser Weg im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Allerdings könnte dieser Ansatz laut Subramani and Gangwal [271] hinsichtlich Ausbeute und Selektivität vielversprechend sein.

Berechnungen von Atsonios et al. [308] zu Folge ist die Ethanolsynthese basierend auf H_2 und CO_2 über das Zwischenprodukt DME selektiver, energieeffizienter und kostengünstiger als die Ethanol-synthese aus Synthesegas. Das Synthesegas kann beispielsweise mittels eines RWGS-Reaktors bereitgestellt werden. Das TRL dieser Syntheseroute wird auf 4 geschätzt.

2.4.3.4 Synthese von Propanol

Industriell wird Propanol über die Oxosynthese von Synthesegas und petrochemischen Ethen unter Verwendung von rhodium- oder cobaltbasierten homogenen Katalysatoren hergestellt [320]. Einer der größten Hersteller ist beispielsweise OXEA [321]. Neben der Produktion via Oxosynthese ist die Hydrierung von petrochemischem Propanal der wichtigste industrielle Weg [320].

Ein neuartiger Ansatz ist die direkte Synthese von Propanol aus Ethen, H_2 und CO_2 [322-324]. Da bereits geeignete Katalysatoren gefunden und Labortests durchgeführt wurden, wird das TRL auf 4 gesetzt. Eine bisher nicht erforschte alternative Syntheseroute ist die Aldolkondensation aus Ethanol und Methanol [320, 325]. Das TRL dieser Syntheseroute wird auf 2 gesetzt, da bisher kein Katalysator untersucht wurde.

2.4.3.5 Synthese von Butanol

Bis Mitte der 1950er Jahre erfolgte die industrielle Herstellung von 1-Butanol durch die Hydrierung von Crotonaldehyd, welches durch die Aldolkondensation von Acetaldehyd (nach IUPAC: Ethanal) hergestellt wurde (vgl. Abbildung A-3 im Anhang B.6). Nach Eckert et al. [326] hängt die Verfügbarkeit des Acetaldehyds stark vom Preis und der Verfügbarkeit der Rohstoffe ab. Bis in die 1950er Jahre wurde Acetaldehyd hauptsächlich über Acetylen (nach IUPAC: Ethin) oder petrochemisch produziertem Ethanol hergestellt [326]. Die Hydrierung von Crotonaldehyd wurde Mitte der 1950er Jahre durch die Oxosynthese von Propen (vgl. Abbildung A-4 im Anhang B.6) abgelöst, die 1938 von Roelen entwickelt wurde [327]. Bis 1970 wurde die Oxosynthese zu 1-Butanol im Hochdruckverfahren an Co-Katalysatoren durchgeführt [328, 329]. Seit Mitte der 1970er Jahre bis heute ist das Niederdruck-Oxo (LPO)-Verfahren der Stand der Technik zur Synthese von 1-Butanol [330-334]. Bei der Oxosynthese entsteht immer eine Mischung aus 1-Butanol und iso-Butanol, wobei die Isomerenverhältnisse von 1-Butanol und iso-Butanol abhängig vom Katalysator von 95:5 bis 50:50 [329]. Tuta und Bozga [335] veröffentlichten einen detaillierten Überblick über die industriell eingesetzten Katalysatoren für die Oxosynthese, einschließlich Reaktionsbedingungen. Das benötigte Propen stammt aus der Petrochemie oder fällt als Nebenprodukt bei der Ethenherstellung an [336]. Dadurch ergibt sich ein direkter Zusammenhang des Butanolpreises vom Ölpreis [337].

Neben der Hydroformylierung von Propen zu 1-Butanal und iso-Butanal mit anschließender Hydrierung sowie der Aldolkondensation ausgehend von Acetaldehyd hat auch der 1942 entwickelte Reppe-Prozess industrielle Bedeutung erlangt [329]. Beim Reppe-Prozess (auch: Carbonylierung) reagieren Olefine, CO und H₂O unter Druck zu Butanol [338]. Diese Technologie ist allerdings teurer, weshalb die Hochdruck-Oxosynthese mit Co-Katalysatoren erfolgreicher war [329]. Ein neuartiger Prozess ermöglicht die parallele Hydroformylierung und Hydrierung in einem Reaktor über den Shvo-Katalysator [339]. Sowohl Katalysator als auch Kinetik sind bereits erforscht [339], weshalb das TRL dieser Synthese auf 4 gesetzt wird.

Die Verbesserungen bei der Produktion von Bioethanol und die bereits erwähnte Abhängigkeit des Butanolpreises vom Ölpreis führte zu verstärkten Forschungsaktivitäten [340-348] für den Einsatz der Aldolkondensation zur Herstellung von Butanol aus Ethanol. Nach Dowson et al. [342] und Pang et al. [344] ist die Aldolkondensation eine perfekte Möglichkeit der Veredelung von Bioethanol zu Butanol, um dieses dann als Drop-in-Kraftstoff für den Ottomotor zu verwenden. Eine aktuelle Herausforderung ist das Erreichen höherer Selektivitäten [342-344]. Da die meisten Forschungsgruppen im Labormaßstab mit Mikroreaktoren arbeiten [341, 343, 344], wird das TRL der Aldolkondensation von Ethanol zu 1-Butanol auf 3-4 gesetzt.

Weitere Forschungsaktivitäten zur Herstellung von Butanol sind die Direktsynthese von iso-Butanol aus Synthesegas, die allerdings durch die geringe Selektivität limitiert ist [349] sowie die Aldolkondensation von Ethanol und Methanol zu iso-Butanol, für welche allerdings bisher keine Katalysatoren gefunden wurden (TRL 2). Eine weitere Möglichkeit, die der Vollständigkeit halber an dieser Stelle erwähnt werden sollte, ist die Herstellung von Butanol via der ABE (Aceton, Butanol, Ethanol)-Fermentation [329]. Dieser Prozess ist allerdings nicht mit dem PTL-Konzept vereinbar.

2-Butanol, welches bevorzugt als Ersatz für Ottokraftstoff gesehen wird, kann aus Buten hydratisiert werden, beispielsweise über das Starksäureverfahren [329, 350]. Dieser von der Petrochemie abhängige Prozess ist Stand der Technik [329, 351] und kann mittels Zeolithen durchgeführt werden [352].

2.4.3.6 Synthese von Pentanol

Die industrielle Produktion von Pentanol erfolgt über die Oxosynthese aus petrochemischem Buten und Synthesegas [353]. Eine alternative Route ist nach Chistyakov et al. [354] die Aldolkondensation aus Ethanol und Propanol. Größte Herausforderung ist derzeit die Entwicklung geeigneter Katalysatoren. Die technische Reife der Pentanolsynthese via Aldolkondensation wird auf ein TRL von 3 gesetzt.

2.4.3.7 Synthese von Hexanol

Industriell wird 1-Hexanol über den Ziegler-Prozess aus petrochemischen Ethen oder aus Kokosnuss- oder Palmöl hergestellt [263]. Dieser Prozess ist allerdings wenig selektiv. Cyclohexanol kann über die Zwischenprodukte Cyclohexen oder Phenol produziert werden [355]. Beide Prozesse sind Stand der Technik. Die Synthese von iso-Hexanol ist, wie Labortests zeigten, über die Aldolkondensation von Propanol möglich [264]. Das TRL dieses Syntheseweges wird auf 4 gesetzt. Ein theoretischer Syntheseweg zu 1-Hexanol wäre über Hydroformylierung von Penten mittels Synthesegas. Wegen

des Mangels an Beweisen zur möglichen Umsetzung dieses Reaktionsweges wird das TRL auf 1 angesetzt.

2.4.3.8 Synthese von Heptanol

In technischer Reinform ist 1-Heptanol derzeit von geringer kommerzieller Wichtigkeit. Stand der Technik ist die Oxosynthese aus petrochemischem 1-Hexen [263, 321, 356]. Dabei kann das Zwischenprodukt Heptanal in Anwesenheit von Rh-Katalysatoren hochselektiv produziert werden. Für die selektive Hydrierung von Heptanal zu 1-Heptanol eignen sich Ni-Cr-Pt-Katalysatoren [356].

2.4.3.9 Synthese von Oktanol

1-Oktanol gehört nicht zu den industriell wichtigen Alkoholen und kommt derzeit hauptsächlich in der Parfümindustrie zum Einsatz [263]. Derzeit wird 1-Oktanol hauptsächlich aus petrochemischen Ethen via der Ziegler-Alkoholsynthese oder aus petrochemischen n-Heptene via der Oxosynthese hergestellt [258]. Beide Prozesse sind nicht selektiv, sondern liefern ein breites Gemisch an Alkoholen. Industrielle Ziegler-Prozesse sind Alfol 8 von Condea und Lorol C 8 von Henkel [263].

An der Herstellung von 1-Oktanol mittels Mikroben wird seit etwa 7 Jahren (Stand 2019) geforscht [357]. Mittels Biomasse kann 1-Oktanol aus Lignozellulose über das Zwischenprodukt Furfuralaceton hergestellt werden [358-360]. Dieser Weg wird beispielsweise vom Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ der RWTH Aachen verfolgt [260]. Passend für das PTL-Konzept ist kein Verfahren für die selektive Synthese von 1-Oktanol bekannt, weder im industriellen oder Prototypenmaßstab noch im Labor. Die technologische Reife wird deshalb mit einem TRL von 1 bewertet.

Iso-Oktanol (2-Ethylhexanol) dagegen kann über die Oxosynthese [361] oder die Aldolkondensation aus 1-Butanol [331, 362-364] hergestellt werden. Seit 1962 gibt es in den USA eine Industrieanlage zur Herstellung von Oktanol durch Aldolkondensation sowie weitere Werke in Deutschland (1964), Russland (1981) und China (1998) [364]. Über die Molekülstruktur des hergestellten Oktanols wird in der Referenz keine Aussage getroffen. Die Datenlage lässt aber auf die Produktion von iso-Oktanol in diesen Anlagen rückschließen. Das benötigte Butanol für die Aldolkondensation wird hier aus Ethanol gewonnen, wobei der Prozess bei Butanal endet, da Butanal das für die Aldolkondensation benötigte Edukt ist. Die Hydrierung von Butanal zu Butanol entfällt daher im Rahmen dieses Verfahrens.

Die Dehydrierung von 1-Butanol zu Butanal wird mit einem TRL von 4 bewertet, da Raizada et al. [365] bereits Versuche im Labormaßstab mit ZnO-Katalysatoren zur Bestimmung geeigneter Prozessparameter durchführten. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die zur Bewertung der technologischen Reife der Dehydrierung von Butanol verwendete Quelle aus dem Jahr 1993 ist und sich die technologische Reife seitdem womöglich verändert hat.

Bei dem herkömmlichen Verfahren werden die Aldolkondensation und anschließende Hydrierung (vgl. Abbildung A-3 im Anhang B.6) schrittweise in getrennten Reaktoren durchgeführt. Industriell verwendete Katalysatoren sind beispielsweise NaOH für die Aldolkondensation von n-Butanol und Cu- oder Ni-Katalysatoren für die Hydrierung zu Iso-Oktanol [264]. Ein von Patanker und Yadav [264] sowie Liang et al. [366] neu entwickelter Prozess ist die direkte Synthese von iso-Oktanol aus n-Butanol. Bei diesem Syntheseansatz erfolgen beide Reaktionen parallel in einem Reaktor über bi-/trifunktionelle Katalysatoren (z.B. $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [366]). Besonders in großtechnischen Anlagen würde diese direkte Synthese das Prozessdesign deutlich vereinfachen. Die

technische Reife dieser direkten Synthese in einem Reaktor zu iso-Oktanol wird mit einem TRL 4 bewertet, da Katalysatoren bereits mit Umsätzen von 100 % getestet wurden [366] und Synthesen im Autoklaven im Labormaßstab Selektivitäten von 90 % zeigten [264].

2.4.4 Ether

Die zweite Hauptgruppe der in dieser Arbeit betrachteten, alternativen Kraftstoffe ist nach den Alkoholen die Hauptgruppe der Ether (siehe auch Abbildung 2-2). Besonderes Potential zur Verbesserung der Verbrennung und damit der Rußemissionen haben lineare Ether ohne C-C-Bindungen. Abbildung 2-3 zeigt die allgemeine Struktur dieser Moleküle. Mit $n = 0$ ergibt Dimethylether (DME) den einfachsten Ether. Weitere Ether mit dieser Molekülstruktur bestehen aus einer Kette von Oxymethylenen $-CH_2O-$, die an beiden Kettenenden mit jeweils einer Methylgruppe $-CH_3$ abschließt. Die Bezeichnungen dieser Polyacetale sind deshalb Polyoxymethylene (POM), Polyoxymethylendimethylether (POMDME) und Oxymethylenether (OME). Im Folgenden wird die Abkürzung OME bzw., OME_n verwendet.

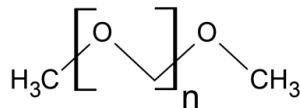


Abbildung 2-3: Molekülstruktur von OME_n

Der Ether mit Kettenlänge $n = 1$ (OME_1) wird auch als Methylal oder Dimethoxymethan (DMM) bezeichnet. Laut dem White Paper [11] und im Positionspapier [13] der DECHEMA zählen DME, DMM und OME_{3-5} zu den fortschrittlichen alternativen Kraftstoffen. Die relevanten Kraftstoffeigenschaften von DME und OME_n sind im Anhang B in Tabelle A-7 und Tabelle A-8 aufgeführt. Neben der potenziellen Anwendung als Kraftstoff werden OME_n auch als Absorptionsmittel für die CO_2 -Abscheidung genutzt [367].

Ren et al. [197] und Härtl et al. [60] untersuchten insgesamt neben OME_1 18 weitere Kraftstoffalternativen mit hohem Sauerstoffanteil bezüglich ihres Potenzials zur Emissionsminderung. Darunter waren neun weitere Ether. Höhere OME_n waren allerdings nicht dabei. OME_1 stellt sich als beste Option bezüglich der Reduzierung der Schadstoffemissionen heraus. Hauptgründe sind der hohe Sauerstoffanteil und die nicht vorhandenen C-C-Bindungen [60]. Arteconi et al. [368] verglich die Emissionen von Dieselblends mit OME_1 und zehn weiteren Ethern. Den Untersuchungen zu Folge gibt es als Dieseladditiv und -substituent nicht den perfekten Ether, der gleichzeitig den Motorwirkungsgrad und die Emissionen verbessert [368]. Allerdings ist OME_1 der einzige der untersuchten Ether, bei dem die Stickoxidmissionen nicht anstiegen. Neben Oxymethylendimethylethern (OMDME) könnten nach Lautenschütz et al. [59] zukünftig auch Oxymethylendiethylether (OMDEE) von Bedeutung sein. OMDEE_n haben jedoch im Vergleich zu OMDME_n deutlich niedrigere Cetanzahlen, weshalb sie in dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

Vom Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ der RWTH Aachen wird Di-n-butylether als weiterer kraftstoffseitig vielversprechender Ether aufgezeigt [256, 260]. Di-n-butylether kann durch die Kondensation von 1-Butanol gewonnen werden und wäre damit für das PTL-Konzept geeignet. Aufgrund des niedrigen Flammpunkts von 25 °C [369] und den damit notwendigen Sicherheits-

einrichtungen, beispielsweise an Tankstellen, wird die Synthese im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter verfolgt.

2.4.4.1 DME als alternativer Kraftstoff

DME findet zusammen mit alternativen Kraftstoffen häufig Erwähnung [11, 13, 14, 17, 44, 48, 115, 370-375], so auch beispielsweise in der Richtlinie 2014/94/EU der Europäischen Union über den Aufbau der Infrastruktur für alternative Kraftstoffe [370]. Auf Grund der hohen Verdampfungsneigung und Zündwilligkeit wird DME von Werner und Wachtmeister [376] als für den Dieselmotor prädestiniert bezeichnet. Literaturzusammenfassungen von Arcoumanis et al. [377] sowie Parks und Lee [378] ergeben, dass DME ein vielversprechender Ersatz für konventionellen Diesel für Bodentransportfahrzeuge ist. Unter anderem laut Wesselak et al. [115] ist DME eine interessante Alternative für Flottenfahrzeuge in Ballungsgebieten, wie zum Beispiel Lieferfahrzeuge oder Busse. Die zentrale Fahrzeugbetankung vereinfacht dabei die Markteinführung deutlich. Der Treibhauseffekt (Global Warming Potential) von DME ist 0,3-mal so hoch wie der von CO₂ [379]. Der von Methan dagegen ist 28-mal so hoch wie der von CO₂ [380]. Im Vergleich zu Methanol ergeben sich beim Einsatz von DME wegen der höheren Motoreffizienz geringere Kraftstoffverbräuche und Emissionen [44].

Beim Einsatz von DME in Dieselmotoren wird kein Partikelfilter (DPF) zur Abgasnachbehandlung benötigt, um die kalifornischen Emissionsstandards zu erfüllen. Die Handhabung sowie Materialverträglichkeit sind sehr ähnlich zu denen von kommerziellem LPG [4, 381], welches deutschlandweit an ca. 48 % der Tankstellen verfügbar ist [4]. Der Aufbau einer DME-Infrastruktur ist laut Reif [382] jedoch eher unwahrscheinlich.

Für den Einsatz in Dieselfahrzeugen muss unter anderem das Tank- und Einspritzsystem modifiziert oder ausgetauscht werden [375, 377]. Damit DME flüssig und dadurch mit einer adäquaten Energiedichte transportiert werden kann, muss der Tank unter 5–10 bar Druck stehen [97]. Die Cetanzahl von DME ist etwa 10 % höher als die in der DIN EN 590 geforderte, was weitere Wirkungsgradoptimierungen ermöglicht. Die Reduzierung der NO_x-Emissionen ist allerdings erst nach Anpassung der Einspritzdrücke gesichert. Sowohl Arcoumanis et al. [377] als auch Parks und Lee [378] sehen für den Einsatz von DME weiteren Forschungsbedarf bezüglich der Optimierung der Motoreffizienz und der Emissionen. Erst dann könne eine finale Entscheidung bezüglich des Potenzials zur Massenproduktion für den Verkehrssektor getroffen werden. Beim Vergleich mit anderen alternativen Kraftstoffen sehen Semelsberger et al. [375] DME als den alternativen Kraftstoff mit dem größten Potenzial an. Obwohl kein NO_x-Ruß-trade-off besteht, ist das Mitführen von AdBlue erforderlich, so die FVV [4].

Um DME für den kalifornischen Kraftstoffmarkt zu reglementieren, wurde im Januar 2014 erstmals der Standard ASTM D7901 [383] veröffentlicht. Im Juli 2014 wurde im Rahmen der bisher einzigen Überarbeitung eine Warnung hinsichtlich der Schmierfähigkeit hinzugefügt [381]. Seit dieser Überarbeitung wird zusätzlich wegen der geringen inhärenten Schmierfähigkeit der Einsatz von Additiven empfohlen. Der Standard ASTM D7901 [383], an dessen Entwicklung auch der kalifornische DME-Produzent Oberon Fuel, Inc. aktiv beteiligt war, enthält neben den Kraftstoffspezifikationen auch Empfehlungen für DME-Produktion und Infrastrukturentwicklung. Für den Einsatz von DME als

Kraftstoff außerhalb der USA wurde erstmals im Mai 2015 der internationale Standard ISO 16861 [384] veröffentlicht. Die Anforderungen, die in der ISO 16861 [384] an die Reinheit gestellt werden, sind eng mit denen der ASTM D7901 [383] abgestimmt: > 98,5 Gew.-% DME. Methanol, dass als Zwischenprodukt bei der DME-Produktion anfällt, hat im Gegensatz zu DME eine sehr schlechte Zündwilligkeit, weshalb der Methanolgehalt im Kraftstoff-DME auf < 0,05 Gew.-% limitiert ist.

2.4.4.2 Synthese von DME

DME kann aus Synthesegas [25, 381, 385, 386], aus CO₂ und H₂ [274, 387-395] oder aus Methanol [25, 279, 291, 396-401] synthetisiert werden [402]. Im Fall der Synthese aus Synthesegas oder CO₂ und H₂ werden bifunktionelle Katalysatoren verwendet, da Methanol als Zwischenprodukt im Reaktor gebildet werden muss. Typische Reaktionsbedingungen des dafür vorgesehenen Blasen-säulenreaktors sind dabei 260 °C und 50 bar [25]. Stand der Technik sind die Herstellung von DME durch die Dehydratisierung von Methanol und über die Synthesegas-Route, wobei erstere weltweit häufiger verwendet wird [291, 403]. Die Synthesegas-Route ist allerdings der meistgenutzte Prozess in Japan, Korea und China [381]. Der TRL der direkten Synthese von DME aus CO₂ und H₂ wird auf 4 gesetzt, da bereits geeignete Katalysatoren existieren und Versuche im Labormaßstab durchgeführt wurden [387]. Eine derzeit bestehende Herausforderung ist die Steigerung der Selektivität und der Haltbarkeit der Katalysatoren [387]. Atsonios et al. [308] schlussfolgern basierend auf vier Literaturstellen [291, 404-406], dass die Direktsynthese mit bifunktionellen Katalysatoren der konventionellen Route sowohl thermodynamisch als auch ökonomisch vorzuziehen ist. Ein Nachteil der direkten CO₂-Hydrierung zu DME ist die notwendige kryogene Trennung von nicht umgesetzten CO₂ und dem Produkt DME [272, 371, 407].

Ein praktisches Beispiel für die Synthese von DME aus Methanol ist der Lurgi MegaDME-Prozess. Unter Verwendung von bewährten sauren γ -Al₂O₃-Feststoffkatalysatoren werden bei 250–360 °C im adiabaten Betrieb typischerweise Methanol-Umsätze von 70–85 % pro Reaktorurnlauf erreicht [291]. Die Selektivität liegt bei nahezu 100 % [291]. Die Reaktion wird dabei kaum durch den Druck beeinflusst [291], was durch das Prinzip von Le Chatelier erklärt werden kann.

2.4.4.3 OME_n als alternativer Kraftstoff

OME_n eignen sich grundsätzlich sehr gut für Beimischungen zum konventionellen Dieseldieselkraftstoff, da sie sich in allen Konzentrationen lösen lassen, keine toxische Wirkung haben und mit den derzeitigen Bestandsfahrzeugen materialkompatibel sind [408]. Zahlreichen, hauptsächlich deutschen und chinesischen Veröffentlichungen zu Folge führt der Einsatz von OME_n als Beimischung oder Reinstoff im Dieselmotor zu signifikanter Reduktion der Rußemissionen [60, 197, 408-417]. So beobachteten Iannuzzi et al. [415] bei einer Beimischung von 5 % OME₂ im konventionellen Diesel eine Verringerung der Rußmenge um mehr als 30 %. Die Verwendung von reinem OME_n ermöglicht laut Härtl et al. [60] sogar einen vollständig rußfreien Motorbetrieb. Neben der Verringerung von Rußemissionen können OME-Diesel-Mischungen ebenfalls die Anteile von nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid, Formaldehyd und Partikeln im Abgas reduzieren [60, 408, 411, 413].

Bei der Verbrennung von fossilem Diesel kommt es auf Grund des gegensätzlichen Einflusses der Verbrennungstemperatur in der Regel zu einem Zielkonflikt bzw. Kompromiss (engl.: trade-off) zwischen PM- und NO_x-Emissionen. Dieser trade-off wurde bei den Untersuchungen von Lump et al.

[408] nicht festgestellt, laut denen die PM- und die NO_x-Emissionen durch die 20 %-ige OME₃₋₄-Beimischung gleichzeitig um 50 % bzw. 25 % sinken. Bei den Untersuchungen von Liu et al. [409] dagegen nimmt der NO_x-Gehalt im Abgas mit steigendem OME_n-Anteil zu. Begründet werden kann das mit einer erhöhten Verbrennungstemperatur durch den hohen O-Anteil, so Ren et al. [197]. Grundsätzlich sei die PM-NO_x-trade-off-Kurve weniger stark ausgeprägt als bei fossilem Diesel, so Ren et al. [197]. Unterschiedlicher Literatur [60, 197, 409, 411, 416, 417] zu Folge können so NO_x- und PM-Emissionen gleichzeitig deutlich vermindert werden. Dazu sind nur leichte Änderungen bei der Einstellung der Einspritzung nötig. Bei den OME_n steigt mit zunehmender Kettenlänge der Sauerstoffgehalt, was die Reduktion der Schadstoffemissionen begünstigt [415]. Allerdings sinkt dabei auch die gravimetrische Energiedichte und beträgt nur etwa die Hälfte wie die von konventionellem Diesel. Da die benötigte Sauerstoffmenge zur stöchiometrischen Verbrennung wiederum geringer ist, liegt beim Einsatz von OME_n der volumetrische Energiegehalt des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Brennraum in derselben Größenordnung wie der beim Einsatz von konventionellem Diesel, wie bereits in einer Vorveröffentlichung dieser Arbeit [17] gezeigt.

Die Anwendbarkeit von OME_n wird durch die Kettenlänge begrenzt, da diese die Kraftstoffeigenschaften stark beeinflusst. Neben dem Sauerstoffgehalt steigt mit zunehmender Kettenlänge der OME_n auch die Cetanzahl, wobei erst die Cetanzahl von OME₂ oberhalb der in Norm EN 590 geforderten liegt. OME₁ unterschreitet die geforderten Werte für Cetanzahl und Flammpunkt (vgl. Tabelle A-7 und Tabelle A-8). Darüber hinaus kann OME₁ wegen des niedrigen Siedepunktes Dampfblasen bilden und dadurch Probleme im Kraftstoffsystem verursachen [415]. Als optimalen Kompromiss zwischen Reduktion der Partikelemissionen und Verschlechterung der Kraftstoffeigenschaften stellen Omari et al. [418] eine Blendrate von 35 Vol.-% OME₁ zum konventionellen Diesel heraus. OME_n mit Kettenlängen $n \geq 6$ weisen hohe Schmelzpunkte auf, was unter normalen Einsatzbedingungen zu Feststoffausfall und dadurch zur Verstopfung von Filtern und weiteren Komponenten führen kann [413, 419]. Die physikalischen Eigenschaften von OME₃₋₅ kommen denen von konventionellem Diesel sehr nahe, weshalb beispielsweise laut Schmitz et al. [420] OME₃₋₅ als Additiv in konventionellen Dieselmotoren verwendet werden kann. Wie im Kapitel 2.2.2 erörtert ist die Viskosität bei Dieselmotoren wichtig. OME₃₋₅ haben zwar in Reinform eine geringere als laut der EN 590 zugelassene Viskosität, allerdings stellt sich durch Beimischung zu konventionellem Diesel eine normgerechte Viskosität ein (vgl. Tabelle A-7 im Anhang B.7). Nach Baranowski et al. [421] sind der mögliche Einsatz in Bestandsfahrzeugen und die mögliche Integration in die bestehende Infrastruktur die zentralen Vorteile von OME₃₋₅ gegenüber anderen sauerstoffhaltigen Kraftstoffen wie Methanol oder DME. Lediglich eine Umrüstung der Dichtungen müsste erfolgen [4]. Weiterführende Diskussionen über den Einsatz von OME₃₋₅ sind in der Vorveröffentlichung dieser Arbeit im begutachteten Journal *FUEL* [17] zu finden. Obwohl kein NO_x-Ruß-trade-off besteht, sollte auch bei der Verwendung von OME₃₋₅ laut der FVV AdBlue mitgeführt werden [4].

Derzeit liegen in Deutschland und Europa keine Norm für den Kraftstoffeinsatz von OME₃₋₅ vor. Seit Mai 2018 besteht in Deutschland allerdings eine Arbeitsgruppe mit dem Ziel der Definition von OME₃₋₅ für den Kraftstoffeinsatz. Zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Dissertation ist bereits die Normbezeichnung DIN 51699 reserviert. Die Norm ist allerdings noch nicht veröffentlicht. In Tabelle 2-8 sind die Werte für die Kraftstoffparameter des ersten Vorschlags für die DIN 51699 aufgeführt.

Für den direkten Vergleich sind hier nochmals die Kraftstoffspezifikationen der EN 590 aufgeführt und darüber hinaus auch die Lieferspezifikation der ASG Analytic-Service GmbH für OME₃₋₅. Die Prüfverfahren für die DIN 51699 sind bis auf das Prüfverfahren der Cetanzahl identisch mit denen der Norm für konventionelle Dieseldieselkraftstoffe (EN 590). Die Cetanzahl wird generisch nach IP 617 anstatt nach EN ISO 5165 ermittelt. Das von der ASG Analytic-Service GmbH in Deutschland vertriebene OME₃₋₅ schwankt je nach Lieferung aus China in der Zusammensetzung. Nach der vorliegenden Lieferspezifikation (Prüfbericht) [422] besteht es aus 0,14 Gew.-%¹⁰ OME₂, 46,85 Gew.-% OME₃, 29,23 Gew.-% OME₄, 16,54 Gew.-% OME₅, 5,5 Gew.-% OME₆ und hat einen Heizwert von 19,26 MJ/kg.

Bei dem in Tabelle 2-8 aufgeführten Vergleich des Vorschlags für die DIN 51699 für Kraftstoff-OME₃₋₅ und der EN 590 für konventionellen Dieseldieselkraftstoff fällt auf, dass die DIN 51699 die in der EN 590 geforderten Spezifikationen für Schmierfähigkeit, Oxidationsstabilität, Dichte, Viskosität und Siedepunkt nicht erfüllt. Bis auf die Dichte würden sich die Parameter über Additive einstellen lassen. Wahrscheinlich ist, dass sich die geforderte Dichte über das Beimischungsverhältnis einstellen lässt. Ein zu niedriger Siedeverlauf hat keine negativen Auswirkungen und kann sogar vorteilhaft sein (vgl. Kapitel 2.2.2).

¹⁰ Die Einheit der in der Quelle angegebenen Werte sind Flächenprozent. Diese liegen sehr nah an den Gewichtsprozenten.

Tabelle 2-8: Spezifikation nach EN 590 [91], vorgeschlagene Spezifikationen DIN 51699 [423] für OME₃₋₅ und Lieferspezifikation für OME₃₋₅ der ASG mbH [422]

Parameter	Einheit	EN 590 (2014) konv. Diesel	Vorschlag für OME ₃₋₅ (DIN 51699)	Lieferspezifikation der ASG mbH für OME ₃₋₅
Cetanzahl	-	≥ 51	≥ 70 (IP 617)	73 (IP 617)
Cetanindex	-	≥ 46	-	-
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	820–845	1045–1070	1066,1
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	Gew.-%	≤ 8	-	-
Schwefelgehalt	mg/kg	≤ 10	≤ 10	< 5
Flammpunkt	°C	> 55	> 60	66,5
Koksrückstand (von 10 % Destillationsrückstand)	Gew.-%	≤ 0,30	-	-
Aschegehalt	Gew.-%	≤ 0,010	-	< 0,001
Wassergehalt	mg/kg	≤ 200	≤ 200	33
Gesamtverschmutzung	mg/kg	≤ 24	≤ 15	< 1
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosionsgrad	Klasse 1	-	-
Fettsäure-Methylestergehalt (FAME)	Vol.-%	≤ 7	-	-
Oxidationsstabilität	g/m ³ h	≤ 25	-	-
		≥ 20	≥ 20	14,75
Formaldehyd-/Hemiformalgehalt	mg/kg	-	≤ 500	-
Trioxangehalt	Mg/kg	-	< 1000	-
Schmierfähigkeit (60 °C)	µm	≤ 460	nicht festgelegt	306
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2...4,5	0,9...1,5	1,184
Destillation				
Siedebeginn	°C	-	150	152,6
bei 250 °C	Vol.-%	< 65	-	-
bei 350 °C	Vol.-%	> 85	-	-
90 Vol.-% verdampft	°C	-	-	-
95 Vol.-% verdampft	°C	≤ 360	-	-
Siedeende	°C	-	260	256,9
Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP)	°C	-10 (01.03. – 14.04.) 0 (15.04. – 30.09.) -10 (01.10. – 15.11.) -20 (16.11 – 29.02.)	< -30 ?	-24

2.4.4.4 Synthese von OME₃₋₅

OME_n wurden erstmals in den 1920er Jahren systematisch von Staudinger et al. [424] untersucht. Erste Patente wurden in den Jahren 1999–2003 und 2005–2013 von BP bzw. der BASF veröffentlicht.

Seit 2008 werden in China von Ölfirmen und Forschungsinstituten immer mehr wissenschaftliche Arbeiten (auf Englisch) und Patente (auf Chinesisch) publiziert, sodass mehr als 70 % (Stand 2017 [123]) der OME-Forschung aus China kommt. In Deutschland begannen die Aktivitäten hinsichtlich OME_n 2005 an der TU Kaiserslautern und 2012 am KIT. OME₃₋₅ wird kommerziell in Europa auf Grund des fehlenden Marktes nicht noch hergestellt. Das in Deutschland beispielsweise von der ASG Analytik-Service GmbH vertriebene OME₃₋₅ wird seit 2015 aus China importiert [423]. Die ersten Produktionsanlagen wurden in China in den Jahren 2013–2015 errichtet. Derzeit existieren mindestens neun Anlagen mit Kapazitäten von 1–400 kt/a [425] (0,66–264 MW bei 8000 h/a und 19 MJ/kg_{OME}). Die Edukte dieser Anlagen sind OME₁ und p-FA oder OME₁ und Trioxan. Beschränkungen des FA-, Hemiformal- und Trioxan-Gehalts (vgl. Tabelle 2-8) im Vorschlag für die DIN 51699 lässt darauf schließen, dass das aus China importierte OME₃₋₅ aus OME₁ und Trioxan hergestellt ist.

OME_n mit Kettenlängen von $n \geq 2$ fallen herstellungsbedingt immer als Gemisch von Vertretern unterschiedlicher Kettenlängen an, die eine homologe Reihe bilden. Prinzipiell erfolgt die OME_n-Synthese durch die Reaktion zweier Stoffe, von denen einer polymerisationsfähige FA-Bausteine -CH₂O- bereitstellt und der andere Methylendgruppen -CH₃ in Verbindung mit einem Sauerstoffatom liefert. Wie von Peters [426] gezeigt, ist die Direktsynthese von OME_n aus H₂ und CO₂ thermodynamisch nicht attraktiv. Die Direktsynthese von OME₁ aus H₂ und CO₂ ist zwar unter hohen Drücken und bei niedrigen Temperaturen möglich, allerdings spielen Nebenreaktionen eine entscheidende Rolle und so müsste ein geeigneter Katalysator die DME-Bildung unterdrücken [426]. Formaldehyd (Abkürzung: FA; Summenformel: CH₂O; IUPAC-Name: Methanal), für dessen Herstellung etwa 50 % des weltweit produzierten Methanols verwendet wird, ist in drei Handelsformen verfügbar: in wässriger Formaldehydlösung (Formalin; 35–55 Gew.-%), in Form von 1-3-5-Trioxan (C₃H₆O₃; siehe Abbildung 2-4) und in Form von Paraformaldehyd (p-FA) [288]. Letzteres ist durch Eindampfen einer wässrigen Lösung erhaltenes polymeres FA, welches mit Polymerisationsgraden bis 100 als thermisch instabiles Gel vorliegt und unter Bildung von FA leicht depolymerisiert [288].

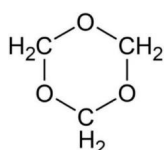


Abbildung 2-4: Molekülstruktur von Trioxan

Trioxan (siehe Abbildung 2-4) ist das säurekatalysierte zyklische Trimer von FA [427-429]. Unterhalb von 63 °C fällt Trioxan als kristalliner Feststoff aus, weshalb es bei einer Temperatur von über 70 °C in isolierten Tanks gelagert werden muss [148]. Monomeres FA ist wegen der Reaktivität und des Aggregatzustandes technisch praktisch bedeutungslos [428] und kommerziell nicht verfügbar [430]. Reines monomeres FA würde bei atmosphärischem Druck zwischen 80 °C und 100 °C nicht polymerisieren [148]. 90–100 %ig reines monomeres FA kann beispielsweise durch die Verdampfung von p-FA gewonnen werden. Dieses müsste allerdings bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C gelagert werden, um Polymerisation zu vermeiden [148]. Wässrige Lösungen mit 50 Gew.-% FA wird

kommerziell bei 60–65 °C oder nach Zugabe des Stabilisators Isophthalobisguanamin bei 45 °C gelagert [148].

Ausgehend von Methanol hat Burger [419] 2012 basierend auf Patenten und wissenschaftlicher Literatur die drei in Abbildung 2-5 dargestellten Routen A, B und C für die Synthese von OME_n mit $n \geq 2$ aufgestellt. Demnach ist die Herstellung von OME₃₋₅ direkt aus Methanol und einer wässrigen FA-Lösung (Formalin) sowie über die Zwischenprodukte Trioxan und OME₁ bzw. DME möglich. Methanol, DME und OME₁ sind dabei die Methylgruppenlieferanten. Ein wesentlicher verfahrenstechnischer Aspekt aller Routen ist die Wasserabtrennung, die bei Route B und C vor der Endproduktsynthese und bei Route A während dieser durchgeführt wird (siehe schwarzer Balken in Abbildung 2-5).

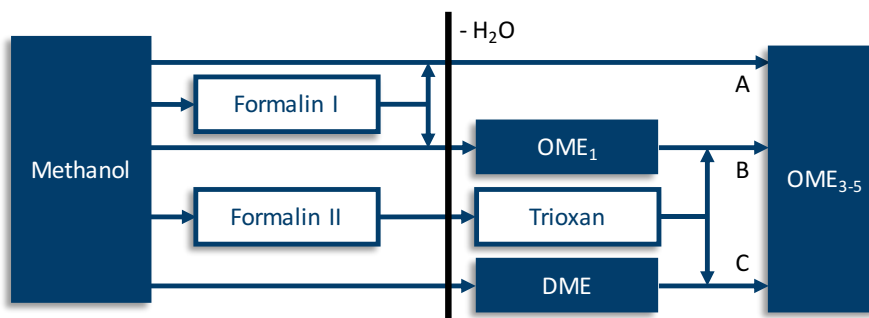


Abbildung 2-5: OME₃₋₅-Syntheserouten basierend auf Methanol (reproduziert mit Modifikationen nach Burger [419])

Oestreich [431] erwähnt mit der OME₃₋₅-Synthese aus DME und FA sowie aus OME₁ und FA zwei zusätzliche Routen. Wie von Baranowski et al. [421] in einer Übersicht über Katalysatoren und Reaktionsbedingungen aufgeführt, existieren auch noch weitere mögliche Syntheserouten (MeOH + TRI, OME_n + MeOH, OME_n + OME₁, DME + DME).

Bhatelia et al. [123] gliedern die verschiedenen OME₃₋₅-Synthesen in die industriellen Prozesse von BP Amoco (Patent US5959156A [432], 1998), LANZHOU Inst. (Patente US20140114092A1 [433], 2012 und US9067188B2 [434] 2012) und der BASF AG (Patente US7999140B2 [435], 2005 und WO2006045506A1 [436], 2004). Neben der Beschreibung der Prozessparameter und Katalysatoren arbeiteten Bhatelia et al. [123] auch die Nachteile der jeweiligen Syntheserouten heraus. Neben der Handhabung des Katalysators sind diese hauptsächlich die Ausbeute, die Selektivität und die Komplexität sowie der hohe Energieaufwand bei der Produktaufbereitung. Besonders der BP-Prozess [432] liefert eine für das PTL-Konzept inadäquate Produktzusammensetzung (83 % OME₂).

Die Machbarkeit der wasserfreien OME_n-Synthese aus OME₁ und monomeren gasförmigen FA wurde 2018 von Peter et al. [437] mit Simulationen und Experimenten auf Katalysatorebene (TRL 3) gezeigt. Unabhängig vom OME₁/FA-Verhältnis liegt die Selektivität der Produkte bei 60 mol.-% OME₂. Um Zielprodukt OME₃₋₅ zu erreichen, müssten bei einem entsprechenden Verfahren große Mengen OME₂ im Kreis gefahren werden.

Die industriell etablierten Verfahren zur Umsetzung von Methanol zu FA sind der BASF-Prozess via oxidativer Dehydrierung an Ag-Katalysatoren und das Formox-Verfahren via Direktoxidation an Mischoxidkatalysatoren [148, 288]. Die Produkte beider Verfahren sind 50 %ige wässrige FA-

Lösungen. Neben der photokatalytischen und elektrochemischen ist auch eine direkte chemische Umsetzung von CO_2 zu FA möglich [272]. Otto [272] zeigt allerdings, dass der CO_2 -Umsatz einen maximalen Wert von 0,04 % nicht übersteigt, was zu enormen Rückführströmen und einer enorm energieaufwändigen Produktaufreinigung führt. Daneben ist auch die Selektivität vergleichsweise niedrig. Das theoretische technische und ökonomische Potenzial der endothermen wasserfreien katalytischen Dehydrierung von Methanol zu FA wurde von Ouda et al. [438] dargelegt.

Für die Weiterverarbeitung wässriger FA-Lösungen zu wasserfreiem Trioxan werden konventionelle Verfahren genutzt, welche eine energetisch aufwändige Extraktionsstufe enthalten [148]. Mit dem Ziel der Effizienzsteigerung entwarf Grützner [428] ein neuartiges Verfahren, welches ausschließlich destillative Aufreinigungsschritte nutzt. Die Entwicklung dieses Prozesses war nur möglich, indem Methoden aus konzeptioneller Prozessentwicklung mit Modellen zur Beschreibung des komplexen physikalisch-chemischen bzw. des thermodynamischen Stoffverhaltens (FA/Trioxan/Wasser) kombiniert wurden [429]. Die Machbarkeit des neuen Verfahrens wurde sowohl in Simulationen als auch Laborexperimenten nachgewiesen und Studien an Pilotanlagen sind derzeit in Planung [429]. Zudem ist das Aufreinigungsverfahren mittels Druckwechsel-Rektifikation patentiert [439]. Die technische Reife des Verfahrens wird an dieser Stelle auf ein TRL 5 gesetzt. OME_1 lässt sich mit einem Verfahren der Firma Ineos Paraform GmbH, dessen TRL mindestens 5 ist, aus Methanol und Formalin synthetisieren. Dieses Verfahren wurde 2012 ausführlich von Drunsel [440] beschrieben und 2014 patentiert [441]. Dabei kommt als saurer Katalysator Amberlyst 15 zum Einsatz und auch hier ist die Produktauftrennung rein destillativ.

Im Folgenden wird näher auf die OME_{3-5} -Synthese via der in Abbildung 2-5 dargestellten Routen A, B und C eingegangen.

OME_{3-5} -Synthese via Route A

Die Direktsynthese von OME_{3-5} aus Methanol und FA (siehe Abbildung 2-5: Route A) wird als alternativer Herstellungspfad zur Route B betrachtet. Der Reaktionsmechanismus ist komplex, ist Bestand aktueller Forschung [431, 442-446] und wird an dieser Stelle im folgenden Kapitel 2.4.4.5 sowie bei der Prozessauslegung in Kapitel 5.3.10 beschrieben. Als Katalysatoren eignen sich zum Beispiel saure Ionenaustauschharze wie Dowex50Wx2 oder Amberlyst 46 [447].

Der wesentliche Vorteil von Route A ist die Vermeidung der Zwischenprodukte Methylal und Trioxan, welche teurer als Methanol und FA sind bzw. höhere Produktionskosten verursachen [443, 444]. Allerdings führt aufgrund des Reaktionsmechanismus die Anwesenheit von Wasser zu einer Hydrolyse der OME_n zu Hemiformalen und Methylenglykolen (siehe Kapitel 2.4.4.5). Daher wird die Ausbeute und Selektivität des Prozesses deutlich verschlechtert und eine aufwendigere Trennsequenz benötigt [442, 448, 449].

Zur direkten Herstellung von OME /Diesel-Gemischen wurde von Oestreich et al. [450] 2018 ein Verfahren vorgeschlagen, bei welchem OME durch Extraktion mit fossilem Diesel aus dem Reaktoraustrittsgemisch abgetrennt werden. Dabei handelt es sich um einen interessanten Ansatz, welcher jedoch keine attraktive Möglichkeit für die selektive Synthese von Gemischen aus OME_{3-5} darstellt. Die gewünschten OME_{3-5} verbleiben bei der Extraktion zu größeren Anteilen in der wässrigen bzw. methanolhaltigen Phase, während der Diesel bevorzugt mit Methylal (OME_1) angereichert wird [442,

450]. Vielversprechender für die effiziente OME₃₋₅-Synthese via Route A erscheint ein von Schmitz et al. [447] 2017 vorgeschlagenes neuartiges Verfahren, bei dem neben destillativen Technologien auch adsorptive Technologien mit Hilfe von Molsieben oder Membranverfahren zum Einsatz kommen und welches 2018 patentiert [451, 452] wurde. Die technologische Reife dieses Verfahrens wurde 2017 von Burger et al. [453] auf ein TRL von 4 abgeschätzt. Diese Syntheseroute soll günstiger sein als die Routen mit weiteren Zwischenprodukten [447]. Im Mai 2018 patentierte die OME Technologies GmbH aus Kaiserslautern dieses Verfahren [451, 452].

OME₃₋₅-Synthese via Route B

Die Route B zur Herstellung von OME₃₋₅ (siehe Abbildung 2-5) wurde bereits vielfach untersucht [419, 448, 454-462]. Dabei befindet sich das Verfahren zur Synthese von OME₃₋₅ aus den Zwischenprodukten Trioxan und OME₁ noch in einem frühen Entwicklungsstadium (TRL 4) [419]. OME₁ lässt sich aus einer Lösung von Wasser, FA und Methanol herstellen [440, 463, 464]. Wichtig bei der abschließenden OME₃₋₅-Synthese ist, dass kein Wasser in das System gelangt, um die Hydrolyse der OME_n (5-7) zu vermeiden. TRI, OME₁ sowie der Katalysator müssen also in einem sehr trockenen Zustand vorliegen. In Kombination mit einer geeigneten Reaktionstemperatur lassen sich weitere unerwünschte Nebenreaktionen durch den Einsatz des heterogenen Katalysators Amberlyst 46 unterdrücken [465]. Lautenschütz et al. [457] haben diesbezüglich gezeigt, dass OME_n ohne unerwünschte Nebenprodukte synthetisiert werden können. Zu hohe Temperaturen begünstigen die Bildung von Methylformiat (Gl. 5-43) [454], bei zu niedrigen Temperaturen läuft die OME_n-Bildung allerdings langsam ab, was sich auf die Reaktorvolumina auswirkt. Weitere Beispiele für aktive Katalysatoren für die Synthese von OME₃₋₅ aus OME₁ und Trioxan sind H-ZSM-5 Zeolithe [466] und AL-SBA-15 Molekularsiebe [467].

Vorteil der Route B ist, dass bei der abschließenden Synthese von OME₃₋₅ aus OME₁ und Trioxan kein Wasser gebildet wird. Dadurch werden Schwierigkeiten durch Azeotrope und Hydrolyse bei der destillativen Trennung von OME_n und Wasser umgangen. Nachteil der Route B ist die Anzahl an Zwischenprodukten.

OME₃₋₅-Synthese via Route C

Die Synthese via Route C (siehe Abbildung 2-5) wurde bisher ausschließlich im Labormaßstab (TRL 4) durchgeführt [468]. Ein geeigneter Katalysator ist der Zeolith H-BEA 25 [468]. Für das chemische Gleichgewicht der Reaktion von Trioxan und DME zu OME₃₋₅ existieren noch keine experimentellen Daten (Stand 2018) [469]. Wie auch für die OME₃₋₅-Synthese aus DME und FA sind derzeit keine praxisnahen Verfahren für Route C bekannt, was an der schwierigen Umsetzung des stabilen DME liegt [431]. Allerdings sind zukünftige Untersuchungen geplant [437].

Thermodynamischen Analysen von Himmel et al. [470] zu Folge wäre die Synthese von OME_n aus DME und FA durchaus vielversprechend. Wie bei Route B sind der Vorteil der Route C die Synthese von OME₃₋₅ ohne Wasserbildung und der Nachteil die Anzahl der Zwischenprodukte.

2.4.4.5 Wässrige und methanolhaltige Formaldehydlösungen

Auf allen OME₃₋₅-Syntheserouten muss eine Abtrennung von Wasser erfolgen, wie der schwarze Balken in Abbildung 2-5 kennzeichnet. Besonders im Fall von FA-haltigen Stoffsystemen ist die Wasserabtrennung sehr energieintensiv.

FA reagiert spontan ohne Katalysatoreinfluss mit Wasser (W) und Methanol (MeOH) unter Bildung von Methylenglykolen (MG) und Hemiformalen (HF), deren Molekülstruktur rechts unten in Abbildung 2-6 dargestellt ist. Analog zu OME bilden auch MG und HF homologe Reihen, deren Mitglieder sich in der Anzahl der FA-Bausteine unterscheiden. Allerdings sind MG und HF im Gegensatz zu OME instabil und können nicht in Form von Reinstoffen gewonnen werden, da sie mit anderen Vertretern der homologen Reihe und den jeweiligen Ausgangsstoffen im Reaktionsgleichgewicht stehen, wie von Maurer [471] beschrieben und in Abbildung 2-6 dargestellt. Die Komponenten stehen an der Phasengrenze im Gleichgewicht. Nur MG₁ und HF₁ haben noch einen anzunehmenden Beitrag zum Dampfdruck, weshalb sie für die Gasphase berücksichtigt werden, während die Oligomere MG_n und HF_n mit Kettenlängen $n \geq 2$ einen vernachlässigbaren Dampfdruck haben [472]. Die Oligomerisationsreaktionen finden somit zum größten Teil in der Flüssigphase statt. Maurer [471] modelliert die Reaktionen mit aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstanten und hat diese durch temperaturabhängige Korrelationen beschrieben. Erweiterte thermodynamische Grundlagen sind in Anhang C.3 zu finden. Das thermodynamische Modell von Maurer wird in dieser Arbeit verwendet, erweitert sowie in das Simulationsprogramm implementiert und ist deshalb im Anhang E.5 erklärt.

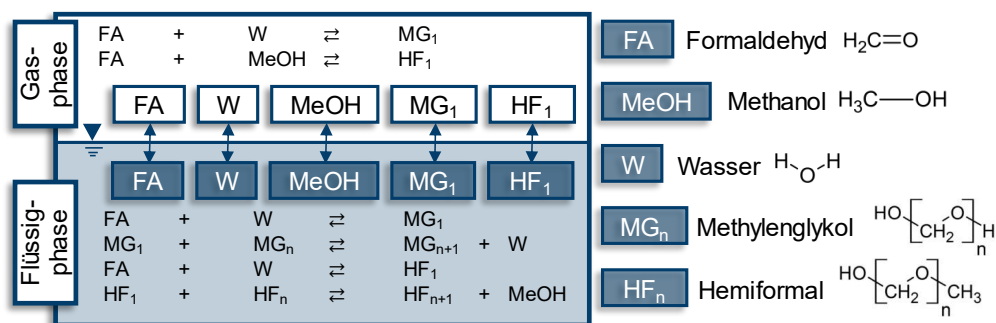


Abbildung 2-6: Gleichgewichtsreaktionen innerhalb wässriger und methanolhaltiger Formaldehydlösungen nach Maurer [471]

In aktuellerer Literatur [421, 429, 446, 447, 473] wurde in den Jahren 2017/2018 neben dem in Abbildung 2-6 dargestellten ein alternativer Kettenwachstumsmechanismus vorgeschlagen, bei dem die Kettenlänge der MG_n und HF_n durch die Einlagerung monomerer FA-Bausteine ansteigt. Unter welchen Bedingungen die einzelnen Mechanismen dominieren ist den Literaturangaben zufolge nicht eindeutig geklärt. Die Gleichgewichtsreaktionen müssen bei der Modellierung der chemischen Prozesse auch außerhalb der Reaktoren in allen Anlagenkomponenten berücksichtigt werden, in denen FA gemeinsam mit Wasser und Methanol vorliegt. Ändert sich der Druck und/oder die Temperatur eines solchen Prozessstroms, so hat dies unmittelbar Einfluss auf das chemische Gleichgewicht und damit die Zusammensetzung. Das kann besonders bei der Auslegung von Destillationskolonnen zu deutlich erhöhtem Rechenaufwand führen. Kann die Prozesssimulation mit

experimentellen Literaturdaten validiert werden, so ist für die Prozessauslegung und -analyse der Mechanismus der Gleichgewichtsreaktionen nicht direkt von Bedeutung.

Wie in Kapitel 5 beschrieben, ist das Ziel dieser Arbeit die gegenüberstellende techno-ökonomische Bewertung vielversprechender Syntheserouten auf H_2 und CO_2 basierenden Kraftstoffen. Grundlage der Bewertungen sind Analysen, die wiederum auf Prozesssimulationen basieren. Für die Prozesssimulationen wird das in der chemischen Industrie renommierte Programm Aspen Plus® verwendet. Viele Stoffe und ihre Eigenschaften sind bereits in den integrierten Datenbanken von Aspen Plus® hinterlegt. Die Stoffdatenbanken sowie die hinterlegten thermodynamischen Modelle sind eine besondere Stärke von Aspen Plus®. Im Gegensatz zu den Stoffen der Hauptgruppen der Alkohole und Kohlenwasserstoffe sowie DME stehen die Oligomere HF_n , MG_n und OME_n bis auf OME_1 in der Aspen Plus® Datenbank nicht zur Verfügung. Gründe dafür sind einerseits die bisher fehlende Relevanz der OME_n und andererseits, dass HF_n und MG_n nicht als Reinstoffe gewonnen werden und deshalb labor-technisch nicht vermessen werden können. Tabelle 2-9 listet alle Komponenten¹¹ auf, welche Teil der OME_{3-5} -Syntheserouten A, B und C (siehe Abbildung 2-5) sind und in den Aspen Plus® Datenbanken vorhanden bzw. nicht vorhanden sind.

Tabelle 2-9: In den Aspen Plus® Datenbanken vorhandene und nicht vorhandene Stoffe für die OME_{3-5} -Synthese

konventionelle Stoffe	Oligomere		
✓ H_2O	✓ OME_1	✗ MG_1	✗ HF_1
✓ FA	✗ OME_2	✗ MG_2	✗ HF_2
✓ MeOH	✗ OME_3	✗ MG_3	✗ HF_3
✓ TRI	✗ OME_4	✗ MG_4	✗ HF_4
✓ DME	✗ OME_5	✗ MG_5	✗ HF_5
✓ H_2	✗ OME_6	✗ MG_6	✗ HF_6
✓ O_2	✗ OME_7	✗ MG_7	✗ HF_7
✓ N_2	✗ OME_8	✗ MG_8	✗ HF_8
✓ CO_2	✗ OME_9	✗ MG_9	✗ HF_9
✓ CO	✗ OME_{10}	✗ MG_{10}	✗ HF_{10}

Für robuste Simulationen müssen die fehlenden Stoffdaten mit Literaturdaten oder durch die Verwendung geeigneter Vorhersagemodelle bestimmt werden. So lassen sich mit Aspen Plus® Stoffeigenschaften auf Basis weniger Bezugsgrößen vorhersagen. Die Vorhersagen beruhen dabei auf Gruppenbeitragsmethoden, wie zum Beispiel dem UNIFAC (Abkürzung für Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients)-Verfahren [474], der Joback-Methode [475] und der Gani-Methode [476]. Generell sollten zur Verwendung von Vorhersagemodellen mindestens die Struktur-

¹¹ Um den Rechenaufwand in einem geeigneten Rahmen zu halten, wurde im Zuge dieser Arbeit eine maximale Kettenlänge von $n = 10$ für alle Oligomere festgelegt. Dass diese Kettenlänge für eine adäquate Simulation ausreicht, ist in Kapitel 5.1.2 erklärt.

formel und der Normalsiedepunkt gegeben sein [477, 478] (vgl. auch Anhang E.1). So können mit Hilfe der Vorhersagemodelle alle wichtigen skalaren und temperaturabhängigen Größen (kritische Temperatur, kritischer Druck, Dampfdruck, Standardbildungsenthalpie, Wärmekapazität, etc.) geschätzt werden, die zur Berechnung von Stoff- und Energiebilanzen sowie Phasengleichgewichten notwendig sind.

Für die Berechnung des Phasenverhaltens von Mehrstoffsystemen, beispielsweise in Destillationskolonnen, Kondensatoren und Verdampfern, stellt die verwendete Software Aspen Plus® bereits eine Vielzahl thermodynamischer Modelle und Zustandsgleichungen bereit, die zur Beschreibung von Zustandsgrößen und Phasengleichgewichten benötigt werden. Dazu gehören beispielsweise UNIFAC [474], NRTL [479], Peng-Robinson (PR) [480] und Redlich-Kwong (RK) [481]. Häufig werden Modelle zur Beschreibung des Verhaltens der Flüssigphase mit Zustandsgleichungen für die Gasphase verknüpft, wodurch das Phasenverhalten angemessen beschrieben werden kann.

Das Fehlen der Stoffdaten führt neben dem nicht berücksichtigten reaktiven Stoffsystem (vgl. Abbildung 2-6) dazu, dass das thermodynamische Verhalten der Stoffe nicht realitätskonform mit Aspen Plus® berechnet werden kann. In Abbildung 2-7 und Abbildung 2-8 sind die Phasendiagramme (p-xy) der Zweistoffsysteme Formaldehyd-Wasser (FA-W) und Formaldehyd-Methanol (FA-MeOH) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, welche mit Hilfe von Aspen Plus® (Werkseinstellungen) generiert wurden. Dazu wurde das UNIFAC-Modell für die Flüssigphase und die Redlich-Kwong (RK)-Zustandsgleichung für die Gasphase verwendet. Nähere Erklärungen zu Vorhersagemodellen, Phasendiagrammen, Phasengleichgewichten und thermodynamischen Modellen finden sich in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 sowie im Anhang C.3 und C.4. An dieser Stelle sei lediglich die Notwendigkeit der Generierung von fehlenden Stoffdaten und Modellierung einer Thermodynamik sowie deren Implementierung und Validierung in das verwendete Simulationsprogramm aufgezeigt.

Aus Darstellungsgründen sind die Druckbereiche in Abbildung 2-7 und Abbildung 2-8 logarithmisch aufgetragen. Ergänzend zeigen Abbildung A-14 und Abbildung A-15 im Anhang E.7 die beiden Phasendiagramme nochmal mit linearer Skalierung. Die experimentellen Daten der Systeme FA-W [471, 482-484] und FA-MeOH [484] wurden aus der in Aspen Plus® integrierten Datenbank NIST TDE (National Institut of Standards and Technology, ThermoData Engine) [485] bezogen und die Temperaturniveaus wurden anhand der Datenlage sowie den vorliegenden Prozesstemperaturen ausgewählt. Die Abweichungen der experimentellen zu den berechneten Werten sind im Kapitel 5.1.2 (siehe Tabelle 5-4) aufgeführt. Das verwendete UNIFAC-RK-Modell kann die experimentellen Daten allerdings in beiden Fällen kaum repräsentieren, was nicht unmittelbar auf dessen limitierte Anwendbarkeit zurückzuführen ist, sondern auf die vorliegenden komplexen Stoffsysteme.

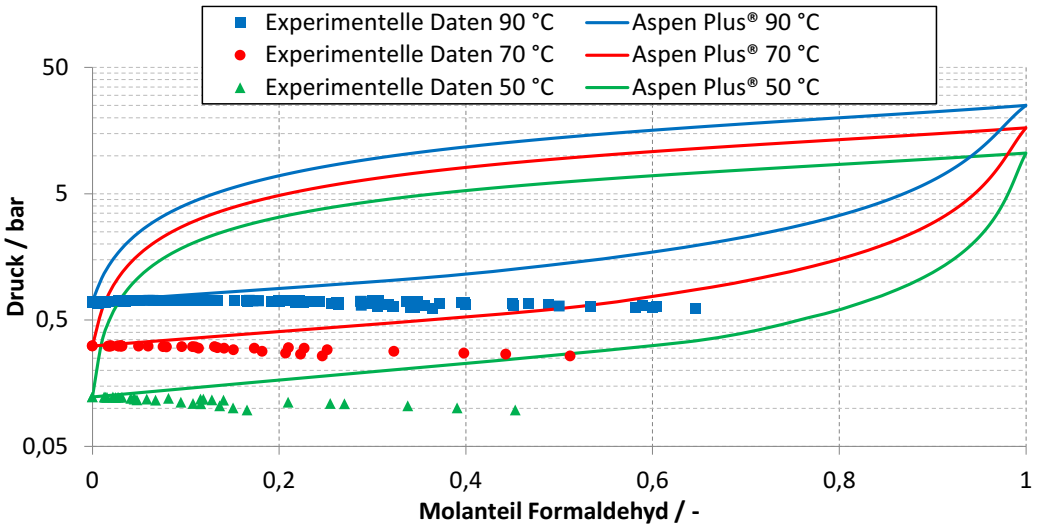


Abbildung 2-7: Phasengleichgewicht (p-xy) des Stoffsystems FA-W nach Aspen Plus® im Vergleich zu experimentellen Daten [471, 482-484]

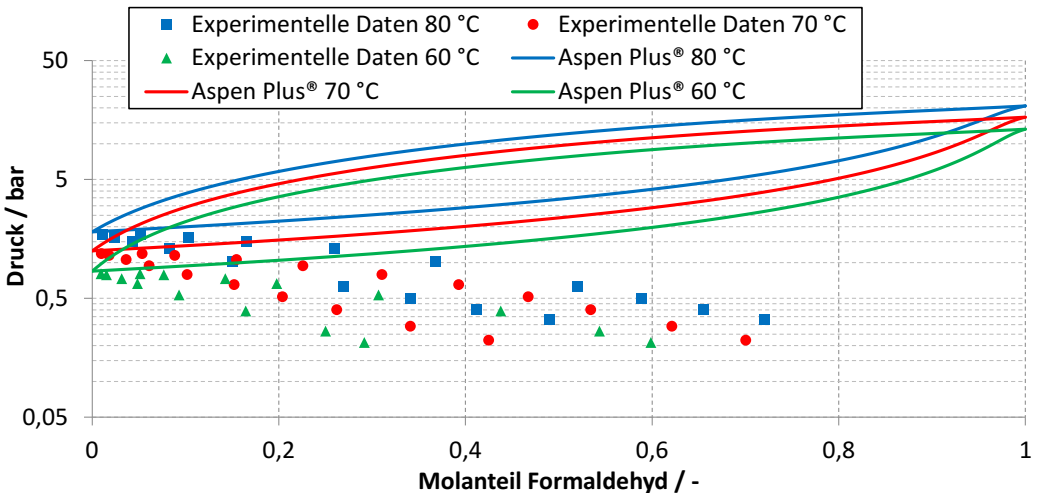


Abbildung 2-8: Phasengleichgewicht (p-xy) des Stoffsystems FA-MeOH nach Aspen Plus® im Vergleich zu experimentellen Daten [484]

Durch die Reaktivität des FA und das sich dadurch ergebende Reaktionsgleichgewicht (siehe Abbildung 2-6) werden die Phasengleichgewichte stark beeinflusst. UNIFAC-RK beschreibt die Zweistoffsysteme FA-W und FA-MeOH unvollständig, weil das Modell keine interaktiven Reaktionen von FA mit Wasser und Methanol beinhaltet, sondern nur molekulare Wechselwirkungen zwischen den alleinstehenden Stoffen berücksichtigt werden. Da FA darüber hinaus einen vergleichsweise sehr geringen Normalsiedepunkt (-19,1 °C, vgl. Tabelle A-28 im Anhang E.2) und hohen Dampfdruck besitzt, geht es folglich schon bei geringen Molanteilen in die Gasphase über. Dadurch wird ein dem-

entsprechend hoher Dampfdruck innerhalb der Stoffsysteme verursacht, was sich an den Phasendiagrammen in Abbildung 2-7 und Abbildung 2-8 widerspiegelt. In der Realität ist monomeres FA bei Anwesenheit von Wasser und/oder Methanol den Untersuchungen von beispielsweise Maurer [471] zu Folge jedoch in Methylenglykolen und Hemiformalen gebunden und wird daher in der Flüssigphase zurückgehalten. Um die komplexe Thermodynamik mithilfe der experimentellen Daten der Realität entsprechend zu modellieren, müssen die Oligomerisationsreaktionen daher auch berücksichtigt werden.

2.4.5 Kohlenwasserstoffe

Im Folgenden wird der derzeitige Entwicklungsstand zur Synthese von Kohlenwasserstoffen zum Einsatz im Kraftstoffsektor basierend auf H_2 und CO_2 beschrieben. Dabei wird neben der FT- und MTG-Synthese auch die Olefinsynthese beschrieben, da Olefine als Zwischenprodukte bei einigen Alkoholsynthesen benötigt werden. Methanisierungstechnologien werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Götz et al. [486] liefern Vergleiche verschiedener Methanisierungstechnologien. Die Synthese von Methan aus CO_2 und H_2 erfolgt konventionell über den Sabatier-Prozess. Für die Produktion von Methan für den Einsatz im Straßenverkehr wird eine dementsprechende Anlage von der Audi AG in Werlte betrieben [228]. In der Anlage sind drei alkalische Elektrolyseure mit jeweils 2,1 MW_{el} eingesetzt.

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist der Einsatz synthetischer paraffinischer Dieselmotorkraftstoffe in der EN 15940 reglementiert. Der Literatur zu Folge [42, 98, 487, 488] können via dem FT-Verfahren hergestellte Kraftstoffe mit entsprechenden konventionellen Kraftstoffen gemischt werden. Dabei haben sie einen ähnlichen Energiegehalt, erlauben Effizienzsteigerungen des Motors und führen zu verbesserten Abgaseigenschaften. Synthetischer Dieselmotorkraftstoff hergestellt via FT-Verfahren ist in die bestehende Infrastruktur vollständig integrierbar [87]. Gleiches gilt für synthetisches Kerosin und synthetisches Benzin. Für FT-Kraftstoffe wird eine schnelle Markteinführung (< 3 Jahre) mit signifikanten Mengen als möglich angesehen [4]. Für Kohlenwasserstoffe, die mit Hilfe des MTG-Verfahrens hergestellt werden, gibt es derzeit keine spezielle Norm. Anlagenbauer und -betreiber zielen deshalb auf Produktqualitäten ab, mit denen der synthetische Kraftstoff die Anforderungen der EN 228 für konventionelle Ottomotorkraftstoffe erfüllt.

Nach Saeidi et al. [295] und Li et al. [191] ist auch eine CO_2 -Hydrierung mit H_2 zu Kohlenwasserstoffen möglich. Beide Arbeitsgruppen liefern eine Übersicht über Katalysatoren, Reaktionsbedingungen und die sich ergebenden Umsätze und Produktverteilungen. Häufig wird ein modifizierter FT-Mechanismus an Fe-Katalysatoren genutzt. Co-Katalysatoren sind für den FT-Mechanismus mit CO_2 nicht geeignet [489]. Laut Porosoff et al. [190] sind derzeitige FT-Katalysatoren nicht hinreichend für die CO_2 -Umsetzung geeignet. Nötig wären bi-funktionale Katalysatoren (RWGS- und FT-Reaktion). Problem dabei ist, dass die RWGS-Reaktion möglichst hohe und die FT-Reaktion für langkettige Moleküle eher niedrigere Temperaturen benötigt. Niedrige Temperaturen führen bei der RWGS-Reaktion zu thermodynamischen Limitierungen. Genauso wie die Methanol-Synthese ist die FT-Synthese dagegen kinetisch limitiert. Kombiniert führen die Limitierungen zu schlechten Umsätzen und Selektivitäten, was auch die Literaturübersichten von Saeidi et al. [295] und Li et al. [191] zeigen. Wie beim FT-Prozess ist die Ausbeute durch die Anderson-Schulz-Flory (ASF)-Verteilung limitiert, die

Produkte sind größtenteils C₁–C₄-Alkane und Vergleich zum FT-Verfahren sind die Umsätze deutlich geringer [191, 295]. Laut Li et al. [191] lassen sich mit dem MTG-Verfahren deutlich höhere Benzin-ausbeuten erreichen.

Von den laut der ASTM D1655 [93] zugelassenen Beimischungen für Kerosin (vgl. Tabelle 2-5 in Kapitel 2.2.4) harmonisieren die SPK-Herstellung basierend auf Synthesegas (FT-SPK) und Isobutanol (ATJ-SPK) mit dem PTL-Konzept. Die Synthese von Fetten/Ölen und Zucker basierend auf H₂ und anschließende Umsetzung zu SPK ist technisch nicht vielversprechend. FT-SPK wird schon kommerziell eingesetzt (siehe Kapitel 2.3). Ethanol, n- und iso-Butanol werden beim ATJ-Prozess zunächst zu den entsprechenden Alkenen dehydratisiert. Darauf folgen die Oligomerisierung und anschließende Hydrierung. Die Atomlänge der entstehenden Kohlenwasserstoffe hängt von der Technologie ab [154]. In der Regel entstehen beim Einsatz von Butanol Alkane mit 8, 12 und 16 C-Atomen. Der ATJ-Prozess wurde für den Fall entwickelt, dass die biogenen Rohstoffe Butanol oder Ethanol günstig verfügbar sind [490], und befindet sich auf dem Pilot- bzw. Demonstrationslevel [162] (TRL 4-6).

2.4.5.1 Synthese von Olefinen

Olefine (auch: Alkene) dienen als Edukte für die Oxosynthese (Hydroformylierung; vgl. Kapitel 2.4.3) und über den Rahmen dieser Arbeit hinaus auch als wichtige Basischemikalien für die chemische Industrie. Konventionell werden Olefine – insbesondere Ethen und Propen – durch thermisches Cracken von petrochemischem Naphtha erzeugt [491]. Olefine können auch selektiv über die Dehydratisierung der nächst niedrigeren Alkohole synthetisiert werden [492]. Besonders relevant ist dieser Schritt für die Produktion von Ethen aus Bioethanol [493-496], für den bereits mehrere industrielle Anlagen existieren. Ein Überblick über existierende Syntheseanlagen sowie verwendete Katalysatoren wurden von Mohsenzadah et al. [496] veröffentlicht. Die Konversion von Ethanol zu Ethen (auch: Ethylen), hat sehr hohe Umsatzraten und ist sehr selektiv (99,9 %) [492]. Mit Ausnahme der Ethanol-Dehydratisierung, welche bereits kommerzielle Anwendung findet (TRL 9), befinden sich die meisten Prozesse zur Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen noch im Labormaßstab [492] (TRL 4). Probleme sind derzeit die hohen notwendigen Temperaturen sowie die Katalysator-desaktivierung.

Eine weitgehend unerforschte Alternative für die Synthese von Propen sind die Dehydratisierung von 1-Propanol [336] und 2-Propanol [497-499]. Da bisher keine geeigneten Katalysatoren mit ausreichender Selektivität und Ausbeute identifiziert wurden, wird das TRL der Propanol-Dehydratisierung auf 2 geschätzt. Neben der petrochemischen Produktion kann Buten auch über die Dehydratisierung von 1-Butanol synthetisiert werden [351, 500-502]. Laut Geilen et al. [351] ist dieser Prozess allerdings industriell noch nicht relevant. Da einerseits schon Katalysatoren erforscht [501] und auch Labortests zur Bestimmung geeigneter Synthesebedingungen durchgeführt wurden [500, 502] wird die technischen Reife mit einem TRL von 3-4 abgeschätzt.

Weitere alternative Olefinsynthesen sind das Methanol-to-Olefine (MTO)-Verfahren [289, 503-507], das Hochtemperatur-FT-Verfahren mit Fe-Katalysatoren [508, 509] und das DME-to-Olefin (DTO)-Verfahren [510, 511]. Bei diesen Prozessen entsteht immer eine Produktverteilung aus meist kurzen Olefinen [507]. Die Abhängigkeit des Produktspektrums vom Katalysator und den Reaktions-

bedingungen ermöglicht dabei eine signifikant flexible Produktion [289]. Ein möglicher anschließender Syntheseschritt wäre die Olefin-to-Gasoline/Distillate (MOGD)-Synthese, die auch bereits großskalig 1981 in einer Raffinerie von Mobil getestet wurde [504], allerdings auch eine sehr breite Produktverteilung produziert.

Das MTO-Verfahren wurde zur Verwertung von marktfern gefördertem Erdgas entwickelt [289, S. 249]. Die erste MTO-Anlage wurde 2010 in Baotou, China mit einer Kapazität von 0,1 Mt/a Polyethylen und Polypropylen errichtet [506]. Das MTO-Verfahren gehört damit zum Stand der Technik. Die Selektivität hinsichtlich eines bestimmten Alkens kann zwar nicht gewährleistet werden, beim MTO-Prozess bzw. Methanol-to-Propylene (MTP)-Prozess von Lurgi wird allerdings eine Propylen-Selektivität von über > 70 % erreicht [289].

2.4.5.2 Synthese via Fischer-Tropsch-Verfahren

Wie aus Kapitel 2.3 hervorgeht, ist das Fischer-Tropsch-Verfahren mit Synthesegas bereits Stand der Technik [163] und wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, wurde auch bereits ein Fischer-Tropsch-Verfahren vorgeschalteter Synthesegaserstellung aus H_2 und CO_2 mittels RWGS-Technologie demonstriert. Wegen der RWGS-Technologie innerhalb des Verfahrens schätzen Schmidt et al. [163] das TRL auf 6. Innerhalb der Demonstrationsanlage der sunfire GmbH (siehe Kapitel 2.4.2) wird der RWGS-Reaktor mittels elektrischen Stroms beheizt. In dem Konzept von König [156] bzw. König et al. [512] wird die notwendige Hochtemperaturwärme für den RWGS-Reaktor durch Verbrennung nicht umgesetzter Edukte und Nebenprodukte mit Luft bereitgestellt.

Zusammenfassende Darstellungen der BTL-FT- und GTL-FT-Technologien wurden beispielsweise von Wood et al. [174] und Swain et al. [513] veröffentlicht. Simulationsgestützte techno-ökonomische Analysen von FT-Verfahren im Rahmen des PTL-Konzepts sind ebenfalls bereits in der Literatur [156, 211-213, 227, 229, 514] zu finden. Der Stand der Technik von BTL-, CTL-, GTL- und PTL-FT-Prozessen ist übersichtlich von König [156] aufgeführt. Zum eigentlichen FT-Prozess liefern de Klerk [509] sowie Dry und Steynberg [236] ausführliche Erörterungen. Überblicke über verschiedene FT-Reaktorkonzepte wurden beispielsweise von Güttel et al. [515], Tijmensen et al. [516] und Jäger [517] veröffentlicht. Grundsätzlich wird zwischen Festbettreaktoren (engl.: fixed bed reactors) und Blasensäulenreaktoren (engl.: slurry bubble reactors) unterschieden [516]. Letztere erlauben mit 80 % [211, 238, 371, 516] doppelt so hohe CO-Umsatzraten pro Durchlauf wie erstere mit 40 % [227, 238, 518]. Laut einer Studie des Virtuellen Instituts „Strom zu Gas und Wärme“ [519] werden die CO-Umsatzraten, Drücke und Temperaturen bis 2050 auf den derzeitigen Niveaus bleiben. Möglichkeiten der Prozessintensivierung bieten strukturierte Katalysatoren, mikrostrukturierte Reaktoren und Membranreaktoren [515].

Abhängig von der gewünschten Produktzusammensetzung kommen im Niedertemperaturbereich (engl.: low temperature FT; LTFT) Co- und Fe-Katalysatoren und im Hochtemperaturbereich (engl.: high temperature FT; HTFT) Fe-Katalysatoren zum Einsatz [509]. Fe-HTFT-Verfahren bei 310–340 °C liefern hauptsächlich Olefine, Aromaten und leichte Kohlenwasserstoffe [58] und eignen sich somit eher für die Produktion von Otto- als von Dieseldieselkraftstoffen. Bei den LTFT-Verfahren eignet sich das Co-LTFT-Verfahren auf Grund des typischen hohen Anteils an C_{11+} -Paraffinen besonders gut für die Produktion von Dieseldieselkraftstoffen [238, 509]. Dabei entstehen in Festbettreaktoren weniger Olefine

als in Blasensäulenreaktoren [509]. Co-Katalysatoren sind nicht aktiv für die Wassergas-Shift-Reaktion, was die Bildung von CO_2 hemmt [229, 232]. Typische Betriebsbereiche des Co-LTFT-Verfahrens sind je nach Literaturstelle beispielsweise 20–40 bar [516] bzw. 30–60 bar [520] und 180–250 °C [516], 200–240 °C [521] bzw. 220–240 °C [238, 520]. In den GTL-Anlagen von Shell und Sasol werden die Co-LTFT-Reaktoren bei 230 °C und 40 bar bzw. 25,2 bar betrieben und der Anteil an synthetischem Diesel im Produkt der Anlage beträgt 85 % bzw. 70 % [231]. Wichtige Anlagenkomponenten von FT-Anlagen sind neben dem FT-Reaktor der Hydrocracker (auch: Hydrospalten) zur Umwandlung der Wachsfraktion mit Wasserstoff zu Zielprodukten sowie die destillative Fraktionierung der Produkte mit Hilfe der atmosphärischen Destillation. In Raffinerien gehört die atmosphärische Destillation zu den größten Verbrauchern thermischer Energie [522]. Laut Literatur [522-524] hat die Implementierung einer der atmosphärischen Destillationskolonne vorgeschalteten Einheit zur Entspannungsverdampfung (engl.: preflash unit) verschiedene Vorteile zur Energieeinsparung beim Verdampfer und Kondensator der Kolonne durch Reduzierung der Dampfbeladung der Kolonne. Industriell kommen zwei Optionen zum Einsatz: Kolonne und Trommel [522, 523].

Der katalytische Prozess des Hydrocrackens besteht aus drei Reaktionen: Hydrierung, Isomerisierung und Hydrocracken [520, 525]. Die thermodynamische Analyse kann auf Basis der Modellreaktion von Hydrocracking und katalytischem Cracken durchgeführt werden [525]. Abgeleitet von den thermodynamischen Analysen sollte der Hydrocracker bei Temperaturen unter 400 °C mit ausreichend hohem Wasserstoffpartialdruck betrieben werden. Dies ist entscheidend, um katalytisches Cracken und Koksbildung im Hydrocracker zu vermeiden. Der typische Temperaturbereich des Hydrocrackens ist 300-380 °C [526]. Um sekundäres Cracken zu vermeiden, sollte der Hydrocracker bei milden Bedingungen arbeiten. Typische Umsatzraten für mildes Hydrocracken liegen zwischen 20 % und 80 % [527]. Typischerweise werden zum Hydrocracken bifunktionelle saure Katalysatoren mit einer Hydrierungsverbindung (Pt or Pd, gelegentlich Ni) verwendet (z.B. Pt/ZSM-22 [525]) [520]. Die Porengröße des Zeoliths ZSM-22 ist klein genug, um den „Pore-Mouth-Key-Lock“-Mechanismus zu ermöglichen, so dass die kleineren Moleküle nicht umgesetzt werden [527]. Durch Hydroisomerisierung können zudem Kohlenwasserstoffe mit höherem Verzweigungsgrad und damit besseren Kälteeigenschaften erzeugt werden [58].

2.4.5.3 Synthese via Methanol-to-Gasoline-Verfahren

Beim Methanol-to-Gasoline (MTG)-Verfahren (auch Mobil-Verfahren) wird Methanol katalytisch zu Kohlenwasserstoffen und Wasser umgesetzt. Kommerzielle ZSM-5-Katalysatoren haben großen Einfluss auf das Produktspektrum. Dabei ist der genaue Reaktionsmechanismus nicht geklärt [504]. ZSM ist die Abkürzung für Zeolithe Socony Mobil.

Eine breite Übersicht verschiedener MTG-Verfahrenskonzepte wurde von Keil [504] veröffentlicht. Der aktuelle Stand der Technik, insbesondere bezüglich Katalysatoren, ist zudem von Olsbye et al. [528] aufgezeigt. Der Entwicklungsstand von Methanol-to-Diesel/Kerosin ist kurz vor der Pilotanlage (TRL 6 [283]). Seitens des Reaktors liegen mit dem Festbett- und dem Wirbelschichtprozess zwei Prozesse vor. Ersterer ist ein recht einfacher Prozess, was wiederum die Skalierung (scale-up) vereinfacht [504]. Die in Kapitel 2.3 erwähnten kommerziellen Anlagen haben allesamt Festbett-

reaktoren [175]. Der Wirbelschichtprozess wurde 2017 seitens ExxonMobil [175] als die „neue Generation“ bezeichnet. Demonstriert wurde die Technologie bereits zwischen 1982 und 1985 von der Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG in Wesseling [504].

Vorteile des Wirbelschichtverfahrens gegenüber dem Festbettverfahren sind unter anderem die bessere Wärmeübertragung durch reaktorinterne Dampferzeuger, eine kontinuierliche Katalysatorregeneration und die gleichmäßigere Temperaturverteilung im Reaktor [504]. Besonders die letzten beiden Aspekte wirken sich positiv auf eine konstante Produktqualität und geringere Rußbildung aus. Laut Philipps et al. [529] kann im Wirbelschichtreaktor (inkl. Steigrohr, Trenngefäß und Zyklon) mit ZSM-5-Katalysatoren von einem 100 %-igen Methanolumsatz ausgegangen werden. Problem beim Wirbelschichtverfahren kann die mechanische Belastung des Zeolithkatalysators sein.

Einem Patent der CAC GmbH zu Folge enthält das Abwasser (Nebenprodukt) des MTG-Festbettreaktors 3–30 Gew.-% Methanol, wobei der Wert in der Regel ≤ 5 Gew.-% ist [298]. Der Umsatz beträgt dabei 85–99,5 %. Gegenstand des Patents ist die Abwasseraufbereitung durch Dampfreformierung. Die ZSM-5-Katalysatoren von ExxonMobil sind formselektiv (engl.: shape selective), weshalb beim MTG-Prozess C_n mit $n > 10$ praktisch nicht entstehen [289, S. 251]. Der Produktstrom des MTG-Reaktors wird destillativ in drei Fraktionen aufgetrennt: Benzin, C_3 – C_4 -Kohlenwasserstoffe (LPG) und C_1 – C_2 -Kohlenwasserstoffe [298]. Bei den beiden leichteren Fraktionen handelt es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe, weshalb diese nicht in den Reaktor zurückgeführt werden. Die Abwärme des Reaktors wird zur Sattedampferzeugung (220 bar) verwendet [298]. Die Fraktion der leichten Gase wird auch als Autogas (engl.: Liquefied Petroleum Gas/LPG [283]) bezeichnet und kann als Nebenprodukt des MTG-Prozesses betrachtet werden, welches alternativ als marktfähiges Produkt verkauft werden könnte [529].

In Tabelle 2-10 sind die Anteile der drei Fraktionen am Produkt aufgeführt. Demnach ist der Anteil der Benzinfraktion am Produkt ähnlich, mit dem Wirbelschichtverfahren wird aber eine höhere Oktanzahl erreicht. Darüber hinaus neigt das Wirbelschichtverfahren zu geringerer CO -, CO_2 - und Rußbildung [504].

Tabelle 2-10: Fraktionsanteile von MTG-Produkten (Festbett und Wirbelschicht)

Reaktor-technologie	Benzin-fraktion	LPG (C_3 – C_4)	Brenngas (C_1 – C_2)	ROZ	Quelle
MTG-Wirbelschicht	82 Gew.-%	10 Gew.-%	8 Gew.-%	-	Phillips et al. [529], NREL-Report
	88 %	6,4 %	5,6 %	97	Keil [504], TU Hamburg-Harburg
MTG-Festbett	87 %	11 %	2 %	92	ExxonMobil [175, 176]
	85 %	13,6 %	1,4 %	93	Keil [504], TU Hamburg-Harburg

Für den Anlagenbauer CAC GmbH sieht das Zielprodukt des MTG-Prozesses (Festbett) wie folgt aus: bevorzugt bis zu 45 Gew.-% aromatische Verbindungen, bis 1 Gew.-% Benzol, bevorzugt nicht weniger als 40 Gew.-% iso-Paraffine mit C_{5-} , C_1 – C_4 nicht mehr als 17 Gew.-%, Oktanzahl 92–98 (ROZ) [298]. Eine typische Zusammensetzung des MTG-Produkts (Festbettreaktor) von ExxonMobil, welches die amerikanische Norm für Ottokraftstoffe ASTM D4814 [96] erfüllt, hat eine ROZ von 92 und enthält 53 Vol.-% Paraffine, 12 Vol.-% Olefine, 9 Vol.-% Naphthene, 26 Vol.-% Aromaten, 0,3

Vol.-% Benzol [175, 176]. Beim MOGD-Prozess von ExxonMobil mit ZSM-5-Katalysatoren werden sogar Selektivitäten > 95 % hinsichtlich Benzin und Destillat (Diesel) erreicht [289].

Neben dem besseren Umsatz ist die vereinfachte Produktaufbereitung ein weiterer Vorteil des Wirbelschicht- gegenüber dem Festbettverfahren. Beim Festbettverfahren muss besonderes Augenmerk auf Durol (engl.: durene; C₁₀-Aromat) gelegt werden [175, 504], welches in der Schwerbenzinaufbereitungseinheit (engl.: heavy gasoline treatment unit) umgewandelt wird. Durol hat einen Schmelzpunkt von 79 °C [504] und kristallisiert bei Konzentrationen > 5 Vol.-% [529] (> 2 Vol.-% [530]), was Motorprobleme verursachen kann. Der Durolgehalt kann beispielsweise durch Hydrierung reduziert werden, was im Falle der Implementierung eines Hydrocrackers erreicht würde [530]. Die gebräuchlichste Methode zur Verringerung des Aromaten- und Olefingehalts ist die katalytische Sättigung durch H₂, was von beispielsweise von Totten et al. [531] als Hydrocracking bezeichnet wird. Hydrocracking ist ein sehr übliches Verfahren bei der traditionellen Erdölveredelung, wobei verschiedene Reaktortypen existieren. Typische Reaktortemperaturen und -drücke sind 285–400 °C und 2–200 bar. In einigen Fällen werden 400 °C überschritten, um Rußbildung zu vermeiden. Um die Verkokung weiter zu reduzieren, wird H₂ typischerweise im 3–5-fachen Überschuss gefahren. Dabei verwendete Katalysatoren sind auf Ni-Mo- und Pt-Basis und Zeolithe [531–533]. Darüber hinaus kann das Produkt mit weiteren verfahrenstechnischen Schritten (Isomerisierung, De-Ethanisierung, Stabilisierung, Alkylierung [529]) bearbeitet werden.

2.5 Techno-ökonomische Vergleiche nicht-kommerzieller Syntheserouten

In der Literatur vor etwa 2012/2013 werden als denkbare Elektrokraftstoffe meistens CH₄, Methanol und Fischer-Tropsch-Produkte aufgezählt. Der nächste Elektrokraftstoff, der dann mit in Betracht gezogen wurde, ist DME. Es folgten binäre bzw. ternäre techno-ökonomische Vergleiche, wie beispielsweise von Trippe [534] und der Agora Energiewende [535]. Über eine techno-ökonomische Bewertung hinausgehende Betrachtungen wurden beispielsweise von Tremel et al. in 2015 (Vergleich: Methanol, FT, DME, CH₄, NH₃) [48] und in detaillierterer Form von Bongartz et al. [44] in 2018 (Vergleich: H₂, CH₄, Methanol, DME) und in verschiedenen aktuellen Studien [4, 15, 16, 99] publiziert. Wie beispielsweise Bongartz et al. [44] und Studien wie „Energiepfade für den Straßenverkehr der Zukunft“ der FVV [4] herausstellen, hat die direkte Nutzung von H₂ in Brennstoffzellenfahrzeugen gegenüber der Weiterverarbeitung zu Elektrokraftstoffen mit anschließender Nutzung in Verbrennungsmotoren eine bessere Well-to-Wheel-Effizienz, höheres Treibhausgasreduktionspotenzial gegenüber konventionellen Kraftstoffen, geringere Emissionen und geringere Kraftstoffkosten. Demgegenüber stehen die höheren Kosten für Brennstoffzellenfahrzeuge sowie die notwendige Infrastruktur.

Brynnolf et al. [373] haben Anfang 2017 eine Literaturübersicht über berechnete Produktionskosten von Elektrokraftstoffen publiziert, wobei sie die folgende Anzahl an Quellen je Elektrokraftstoff fanden: 12 x CH₄, 5 x MeOH, 2 x DME, 6 x FT, 2 x MTG. Das Fehlen höherer Alkohole und höherer Ether (OME_n) lässt sich dadurch erklären, dass bisher keine techno-ökonomischen Analysen für die Herstellung dieser Stoffklassen ausgehend von H₂ und CO₂ vorliegen. Brynnolf et al. [373] bewerteten, welche Aspekte die größte Auswirkung an den Produktionskosten haben und welche die größte Unsicherheit darstellen. Die Literaturübersicht zeigt mit Herstellkosten 10–3500 €/MWh_{Kraftstoff} (2015).

eine große Spannweite. Brynolf et al. [373] berechneten durch Harmonisierung der Annahmen Herstellkosten von 200–280 €/MWh_{Kraftstoff} für 2015 und 160–210 €/MWh_{Kraftstoff} für 2030. Umgerechnet mit einem Ottokraftstoffäquivalent von 32,2 MJ/l_{GE} [536, p. 13] (siehe Anhang C.6) ergeben sich für 2015 Kosten von 1,79–2,50 €/l_{GE} und für 2030 von 1,43–1,88 €/l_{GE}. Die zur Harmonisierung von Brynolf et al. [373] getroffenen Annahmen sind für 2030 unter anderem: Stromkosten von 50 €/MWh_{Strom}, CO₂-Bereitstellungskosten von 30 €/t_{CO2}, Investitionskosten für PEM-Elektrolyseure von 800 €/kW_{PEM} und ein Elektrolysewirkungsgrad von $\eta_{H_2} = 0,69$. Für 2050 sind Elektrolyseurkosten von Smolinka et al. [537] mittels einer Expertenbefragung auf 500 (+/- 50 %) €/kW_{PEM} und vom NREL durch Berechnungen auf 350 €/kW_{PEM} [538] ermittelt. Zur Einordnung und Beurteilung der weiteren von Brynolf et al. [373] getroffenen Annahmen siehe Anhang C 5.1.

Anfang 2019 veröffentlichten Held et al. [539] Untersuchungen bezüglich des Energieaufwands für die in Abbildung 2-5 gezeigten OME₃₋₅-Syntheserouten A und B. Unter Vernachlässigung des Energieaufwands für die CO₂-Bereitstellung, inklusive einer prozessübergreifenden Wärmeintegration via Pinch-Analyse und unter der Annahme eines Elektrolysewirkungsgrads von $\eta_{H_2} = 0,6$ berechnen Held et al. [539], dass via der Syntheserouten A und B 36,3 % bzw. 36,7 % der Energie des elektrischen Stroms im Heizwert von OME₃₋₅ gespeichert werden können. Diese Effizienzen liegen deutlich unter denen anderer Elektrokraftstoffe (40,0–48,8 % bei $\eta_{H_2} = 0,6$) [539].

Im entsprechenden Technologiebericht des BMWi-Leitprojekts "Trends und Perspektiven der Energieforschung" [15] werden für H₂-Kosten von umgerechnet 2,33–4,3 €/kg Elektrokraftstoffkosten von 0,69–1,26 €/l angegeben. Die tatsächliche Wirtschaftlichkeit auf dem freien Markt ist schwer abschätzbar und hängt vom betrachteten Szenario ab.

Größten Einfluss und gleichzeitig größte Unsicherheiten hatten die Investitionskosten des Elektrolyseurs sowie die Stromkosten. Gleiches wurde auch von Albrecht et al. [188] festgestellt. Auch laut Bongartz et al. [44] dominieren die H₂-Kosten die Herstellkosten der Elektrokraftstoffe. Im Vergleich haben bei BTL-Anlagen die Investitionskosten einen größeren Einfluss auf die Herstellkosten, was hauptsächlich an den Anlagenkomponenten zur Eduktbereitstellung (Flugstromvergaser, Pyrolyse, Partikelabscheider, CO₂-Abtrennung via Absorption) liegt. Unter den von Albrecht et al. [188] getroffenen Annahmen nehmen die Investitionskosten für die Chemieanlage bei BTL-Prozessen 37 % und bei PTL-Prozessen dagegen nur 8 % der Herstellkosten ein. Beim Vergleich der spezifischen Investitionskosten von BTL-, CTL- und GTL-Anlagen weisen BTL-Anlagen die größte und GTL-Anlagen die geringste Streuung der Literaturwerte auf [180], was daran liegen kann, dass die Eduktbereitstellung bei GTL-Anlagen verfahrenstechnisch deutlich einfacher ist als bei BTL- und CTL. Im Gegensatz zu BTL-Anlagen verhalten sich die Investitionskosten für CTL- und GTL-Anlagen gemäß der klassischen Kapazitätsmethode (Skaleneffekt, siehe Anhang C.10) [180].

Laut einer Studie der Prognos AG [5] ist dagegen der Strompreis entscheidender als die Investitionskosten für die Elektrolyse. Die Unsicherheiten der H₂-Kosten hängen signifikant von den getroffenen Annahmen ab. Hierzu zählen auch der Elektrolysewirkungsgrad sowie die Auslastung. Für die Chemieanlagen zur Produktion von OME₃₋₅ basierend auf H₂ und CO₂ liegen keine Investitionskosten und ganzheitlichen techno-ökonomischen Analysen vor.

2.6 Fazit

Die Einsatzmöglichkeiten der Elektrokraftstoffe zeigen über den gesamten Markt großes Potenzial für mittelfristige Markteinführungen. Dafür wären sogar bereits Normen vorhanden. Die mittelfristige Markteinführung von Elektrokraftstoffen würde zudem Wasserstofftechnologien fördern. Es ist allerdings nicht klar, wie technisch ausgereift, effizient und teuer die PTL-Verfahren miteinander verglichen sind, da die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Veröffentlichungen auf Grund der variierenden Wahl der Annahmen nicht gewährleistet ist. Im Fokus vorliegender Untersuchungen sind fast immer entweder die technische Betrachtung einzelner Prozesse oder der ökonomische Vergleich vieler Prozesse. Das Problem der nicht gewährleisteten Vergleichbarkeit zeigt sich deutlich auch in den Arbeiten von Haarlemmer et al. [180] sowie Brynolf et al. [373] bei der Gegenüberstellung von techno-ökonomischen Analysen verschiedener Arbeitsgruppen hinsichtlich kohle-, erdgas- und biomasse- bzw. strombasierter Kraftstoffsynthesen. So ist eine wichtige Botschaft von Haarlemmer et al. [180], dass die Interpretation einer einzelnen Berechnung auf Grund des Einflusses der Annahmen zu falschen Schlussfolgerungen führen kann.

Die im Kapitel 2.4 vorgestellte Literaturrecherche hat gezeigt, dass Methanol nicht nur eine der wichtigsten Basischemikalien der chemischen Industrie, sondern im Rahmen des PTL-Konzepts auch ein wichtiges Zwischenprodukt auf Syntheserouten zu Ethern (DME, OME₃₋₅) und Kohlenwasserstoffen (via MTG, MTO) ist. Dabei hat die Methanolsynthese basierend auf H₂ und CO₂ bereits eine hohe technologische Reife und ist auch hinsichtlich der Reaktionskinetik der am weitesten untersuchte Prozess im Rahmen des PTL-Konzepts. Zudem besteht weiteres Optimierungspotenzial hinsichtlich der Katalysatoren. Für die selektive Synthese höherer Alkohole sind die derzeit kommerziellen Prozesse nicht ohne weiteres auf das PTL-Konzept adaptierbar. 1-Oktanol ist zwar seitens der Motorenentwickler von Interesse, allerdings existiert bisher keine Syntheseroute basierend auf H₂ und CO₂. Die großtechnisch etablierteste Technologie zur Synthese von Kraftstoffen ist das Fischer-Tropsch-Verfahren. Dieses lässt sich durch Einsatz der RWGS-Technologie für das PTL-Konzept adaptieren, was auch schon technisch demonstriert wurde.

Insgesamt existiert derzeit kein einheitlicher Vergleich der verschiedenen Syntheserouten, bei dem bei allen Berechnungen die gleichen Annahmen und Randbedingungen verwendet wurden. Auch existieren keine techno-ökonomischen Analysen und Bewertungen vollständiger Syntheserouten zu OME₃₋₅ basierend auf H₂ und CO₂. Die Prozessauslegung und -analyse für die Synthese von OME₃₋₅ mit den in Aspen Plus® implementierten Datenbanken und Berechnungsmodellen ist nicht ohne weiteres möglich.

Im Kapitel 2 wurde der aktuelle Stand der Technik und Forschung vorgestellt. Darauf basierend erfolgt im Kapitel 4 eine weiterführende Diskussion und anschließende Selektion hinsichtlich vielversprechender und im Rahmen dieser Arbeit deshalb vergleichener Syntheserouten. Zunächst wird im folgenden Kapitel 3 die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methodik vorgestellt. Diese Methodik ermöglicht eine einheitliche Analyse und Bewertung gewährleistet damit die Vergleichbarkeit der Syntheserouten. Eine Aufstellung der aus dem Stand der Technik und Forschung und den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen hervorgehenden produkt- und produktionsseitige Vor- und Nachteile ist im Kapitel 7 aufgeführt.

3 Methodik der techno-ökonomischen Bewertung

Ziel der Arbeit ist die vergleichende und gegenüberstellende techno-ökonomische Bewertung verschiedener Herstellungsverfahren für Elektrokraftstoffe. Grundlegend für einen fundierten und belastbaren Vergleich ist vor allem die Gewährleistung der Vergleichbarkeit durch vereinheitlichte Methoden, Annahmen und Vorgehensweisen. Im Folgenden werden die einzelnen methodischen Bausteine dieser Arbeit erläutert, welche sich in Methoden zur verfahrenstechnischen und ökonomischen Bewertung aufteilen. Verkürzt wurde die im Folgenden beschriebene Methodik inklusive der getroffenen Annahmen im Rahmen dieser Arbeit bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift vorveröffentlicht [63].

Die Schwierigkeit der Vergleichbarkeit einzelner techno-ökonomischer Bewertungen wurde in Kapitel 2.5 dargelegt. Meistens liegt der Schwerpunkt techno-ökonomischer Bewertungen auf der ökonomischen Seite. Diese Arbeit geht dagegen mehr in die technische Tiefe als in die ökonomische Breite. Im Rahmen der technischen Bewertung ist die technische Reife verschiedener potenzieller PTL-Verfahren bereits im Kapitel 2.4 diskutiert. Zur Bewertung der technischen Umsetzbarkeit bzgl. physikalischer und thermodynamischer Grenzen sowie zur Auslegung und Optimierung der Chemieanlagen wird das in der weltweiten chemischen Industrie renommierte und anerkannte Programm für Prozesssimulation Aspen Plus® der Aspen Technology, Inc. verwendet. Näheres zum verwendeten Programm ist im Anhang C.1 aufgeführt. Die Prozesssimulationen bilden den stationären Zustand der Verfahren ab und dienen unter anderem zum Abwägen technischer Möglichkeiten sowie zur Bestimmung des Edukt- und Betriebsmittelbedarfs der untersuchten Stoffumwandlungsprozesse. Die ökonomische Bewertung erfolgt über die Berechnung der Produktionskosten der Elektrokraftstoffe. Dabei werden gängige Annahmen getroffen (siehe Anhang C.5). Generell setzen sich Produktionskosten chemischer Produkte aus direkten und indirekten bzw. aus Investitions- (engl.: capital expenditure; CAPEX) und Betriebskosten (engl.: operational expenditure; OPEX) zusammen. Die Betriebskosten werden anhand des mittels der Prozesssimulation berechneten Edukt- und Betriebsmittelbedarfs ermittelt. Die Bestimmung der Investitionskosten erfolgt basierend auf dem Prozessfließbild. Da die Investitionskosten anders als beispielsweise die Edukt- und Betriebsmittelkosten nicht linear abhängig von der Anlagengröße sind, muss eine Basisanlagengröße definiert werden.

Im Kapitel 3.1 erfolgt zunächst die Beschreibung und Begründung des Bilanzraums sowie der Basisanlagengröße, bevor im Kapitel 3.2 die Methodik zur verfahrenstechnischen Prozessauslegung sowie -bewertung und im Kapitel 3.3 die Methodik zur ökonomischen Bewertung erklärt ist. Weiterführende Erklärungen zur ökonomischen Bewertung sind zudem im Anhang C.8 und C.10 aufgeführt. Das in dieser Arbeit verwendete Prinzip der ökonomischen Bewertung wurde im Zuge einer im Rahmen dieser Dissertation betreuten Masterarbeit [540] erprobt und mit anderen Methoden verglichen.

3.1 Bilanzraum der techno-ökonomischen Bewertung

Erster Schritt zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit ist die Wahl eines einheitlichen Bilanzraums. Um der technischen Tiefe der Arbeit gerecht zu werden und die spätere Integrierbarkeit der Ergebnisse in systemanalytische Betrachtungen zu vereinfachen, wurde der Bilanzraum möglichst

klein gewählt. Der Bilanzraum für die techno-ökonomische Analyse und Bewertung von PTL-Prozessen im Rahmen dieser Arbeit ist in Abbildung 3-1 als Teil eines vereinfachten Energiesystems dargestellt. Im dargestellten Energiesystem koppelt das PTL-Konzept die drei Sektoren Stromerzeugung, Industrie und Verkehr. Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht explizit zwischen zentralen und dezentralen Anlagen unterschieden, da dies erst auf systemanalytischer Ebene relevant ist. Für die Erzeugung von Elektrokraftstoffen stehen zwei grundsätzliche strategische Konzepte zur Verfügung: die dezentrale und die zentrale Produktion [199]. Beide Konzepte sind technisch umsetzbar. Dezentrale Konzepte sind besonders für Netzengpassgebiete geeignet und dienen der Verwertung von nicht integrierbarem bzw. nicht bedarfsgemäß produziertem Strom aus erneuerbaren Energien. Hierbei hat besonders die Produktion von H_2 mittels Elektrolyse mit anschließender Speicherung und Verwendung in anderen Sektoren (Industrie, Verkehr) oder optionaler Rückverstromung einen netzdienlichen Effekt. Solche Konzepte werden als Sektorkopplung bezeichnet [541]. Konzepte der zentralen Produktion eignen sich für die großskalige Herstellung. Wegen der kontinuierlichen Prozessführung sind diese Prozesse zwar weniger netzdienlich, allerdings aus betriebswirtschaftlicher und anlagentechnischer Sicht des Betreibers zu bevorzugen [199].

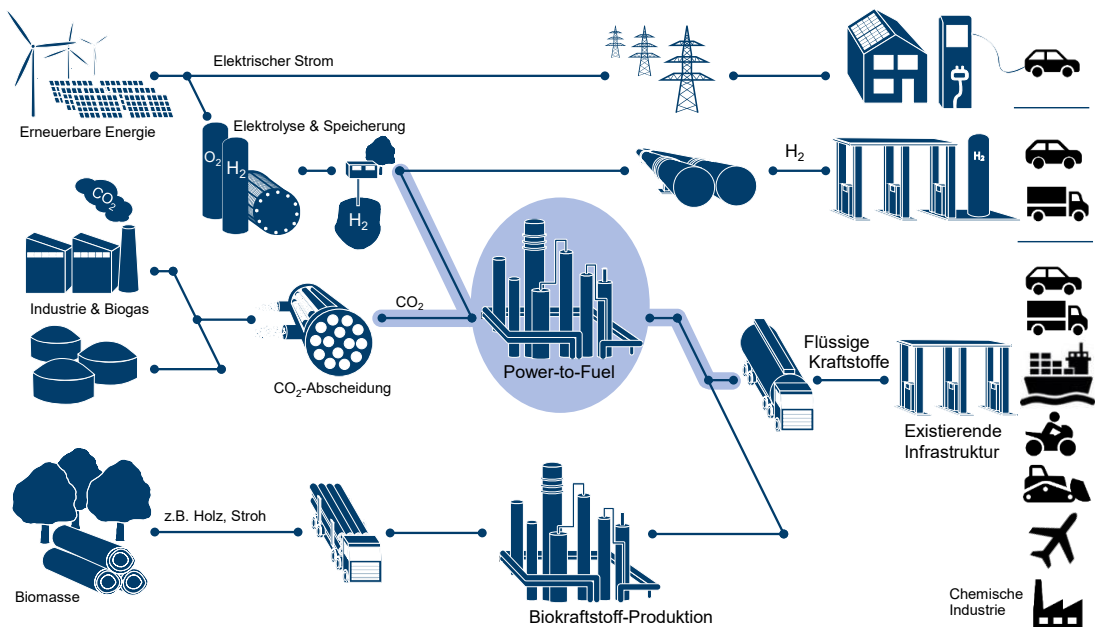


Abbildung 3-1: Bilanzraum der techno-ökonomischen Bewertung (mit blau markiert) integriert in ein vereinfachtes Energiesystem

Für die H_2 -Bereitstellung bestehen zwei grundsätzliche Möglichkeiten: die H_2 -Produktion direkt an der Anlage und die H_2 -Versorgung via Pipeline. Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, ist die Eduktbereitstellung in Form der Wasserelektrolyse und CO_2 -Abscheidung nicht Teil des Bilanzraums. Durch die Entkopplung der H_2 -Produktion von der Chemieanlage ist der Bilanzraum mit pipeline-basierten Energiesystemen vereinbar, die auf die Versorgung des Straßenverkehrssektors mit Wasserstoff

abzielen, wie beispielsweise von Seydel [542] und Krieg [543] entwickelt. Innerhalb dieser Energiesystemkonzepte sollen flexibel betreibbare PEM-Elektrolyseure eingesetzt werden, die bereits eine vergleichsweise hohe technologische Reife haben (vgl. Kapitel 2.4.1). Auch ist eine kontinuierliche Fahrweise der Chemieanlagen ohne größere Zwischenspeicher möglich, was das Gesamtsystem flexibler macht. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich Chemieanlagen in Konzepten mit vorgeschalteter SOEC grundsätzlich nicht von Chemieanlagen unterscheiden, bei denen das Edukt H_2 via Pipeline bereitgestellt wird. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und ausgelegten Verfahren sind größtenteils auf SOEC- und Co-SOEC-Konzepten sowie auf BTL-, CTL- und GTL-Anlagen adaptierbar. Die für die Anpassung des Konzepts notwendigen Daten sind in dieser Arbeit aufgeführt. Der Austausch von Stoffströmen sowie thermischer und elektrischer Energie über die Bilanzgrenze hinweg ist möglich. So sind Optimierungen von Syntheserouten durch Wärmeintegration zwischen modularen Teilanlagen (vgl. Kapitel 3.2.1) möglich, obwohl die einzelnen Teilanlagen eigene Bilanzräume haben. Auch kann die Gesamtbilanz der PTL-Prozesse verbessert werden, wenn beispielsweise die Prozessabwärme für die Bereitstellung von H_2 (via SOEC, siehe Kapitel 2.4.1) und CO_2 zur Verfügung gestellt wird. Die Abwärmenutzung zur Steigerung der Gesamteffizienz wird in Kapitel 5.7 diskutiert. Nicht alle PTL-Prozesse liefern genügend Abwärme, weshalb das Konzept der in die Anlage eingekoppelten SOEC nicht für alle PTL-Konzepte energetische Vorteile gegenüber der PEM-Elektrolyse anbietet. Weiterhin setzen PTL-Konzepte mit eingekoppelter H_2 -Bereitstellung via SOEC eine kontinuierliche Stromversorgung über einen Netzanschluss voraus, wodurch die Anlagengröße durch die maximal zulässige Netzanschlussleistung am Produktionsstandort nach oben limitiert wäre. Der Wasserstoffpreis, der besonders von den Investitionskosten des Elektrolyseurs und den Stromkosten abhängt [544], hat einen signifikanten Einfluss auf die Herstellkosten der Elektrokraftstoffe, wie beispielsweise von Albrecht et al. [188] und Brynolf et al. [373] gezeigt. Gleichzeitig sind die Annahmen für Stromkosten und Investitionskosten von Elektrolyseuren mit großen Unsicherheiten behaftet. Durch die Wahl des beschriebenen Bilanzraums wird die Unsicherheit in dieser Arbeit auf den Eduktpreis des Wasserstoffs umgelegt, was die Sensitivitätsanalysen übersichtlicher gestaltet. Im Gegensatz zu H_2 ist die großskalige Bereitstellung von CO_2 via Pipeline im Rahmen zukünftiger Energiesysteme nicht wahrscheinlich und die Ko-SOEC (vgl. Kapitel 2.4.1) wird deshalb nicht betrachtet. Passend zum Bilanzraum (siehe Abbildung 3-1) wird von einem H_2 -Pipelinennetz und einer CO_2 -Punktquelle ausgegangen. Demnach sind bezüglich der CO_2 -Abscheidung standortabhängige Annahmen zu treffen.

Für die Berechnung und Vergleich der Investitionskosten muss eine Basisanlagengröße bestimmt werden, die gleichzeitig dem Bilanzraum gerecht wird. Laut der E-PRTR (European Pollutant Release and Transfer Register)-Datenbank sind große CO_2 -Punktquellen beispielsweise Anlagen zur Zementherstellung, Raffinerien, Hütten- und Kraftwerke. Nach Kraftwerken sind dabei Anlagen zur Zementherstellung zahlenmäßig die häufigsten CO_2 -Punktquellen.

Basierend auf den Werten des IPCC [545, S. 3] emittiert eine weltweit durchschnittliche Zementanlage $0,79 \text{ Mt}_{CO_2}/a$. Bei Zementwerken entstehen etwa 13 % der CO_2 -Emissionen durch Stromerzeugung, 17 % durch Wärmebereitstellung und 70 % durch die chemische Reaktion der Kalzinierung [54]. Mit der Annahme, dass 80 % des emittierten CO_2 zu 100 % zu Elektrokraftstoffen umgewandelt wird, hätte eine Syntheseanlage nach dem PTL-Konzept mit einer Betriebsdauer von

8000 h/a eine Produktionskapazität von 300 MW_{Kraftstoff}. 300 MW_{Kraftstoff} ist als realistische Kapazität zu bewerten, da sie im oberen Kapazitätsbereich dezentraler Anlagen zur Biokraftstoffproduktion liegt (vgl. Kapitel 2.3). Basierend auf dieser Kalkulation ist 300 MW_{Kraftstoff} deshalb die Basisanlagen-größe in dieser Arbeit. Dabei ist anzumerken, dass beispielsweise eine Anlage zur Synthese von 300 MW Methanol auf Grund des geringeren Heizwertes massenbezogen eine mehr als doppelt so hohe Kapazität in kg/h hat, wie eine Fischer-Tropsch-Anlage mit ebenfalls 300 MW.

Der definierte Bilanzraum erlaubt die direkte und einfache Eingliederung bzw. Verwendung der Ergebnisse als Baustein in beispielsweise Well-to-Wheel-Analysen, Energiesystemanalysen oder Lebenszyklusanalysen (LCA). Ist der hier verwendete Bilanzraum mit einer Energiesystemanalyse vereinbar, so können die berechneten Werte der in dieser Arbeit vorgestellten PTL-Prozesse ohne Einbußen in ihrer Genauigkeit und mit ggf. geringen Anpassungen in die entsprechende Energiesystemanalyse integriert werden.

3.2 Methodik der verfahrenstechnischen Bewertung

Wie bereits berichtet, werden die ausgewählten Prozesse mit Hilfe der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus® (siehe Anhang C.1) für den stationären Zustand ausgelegt, analysiert und bewertet. Die Prozessauslegung mit Aspen Plus® erfolgt durch Verschaltung bzw. Verknüpfung verschiedener verfahrenstechnischer Operationen, wie Reaktoren (siehe Anhang C.2), Destillationskolonnen (siehe Anhang C.2), Wärmeübertrager und Verdichter, auf einer visuellen Oberfläche. Die Berechnungen zur Simulation erfolgen rigoros und sequenziell-modular unter Verwendung verschiedener Algorithmen und hinterlegten Berechnungsmodellen auf Grundlage von Massen- und Energiebilanzen sowie Beziehungen zum thermischen und chemischen Gleichgewicht der ablaufenden Prozesse. Aspen Plus® besitzt eine umfangreiche Datenbank, welche zahlreiche Parameter zur Beschreibung von Reinstoffen und Stoffgemischen bereitstellt. Da es sich bei Aspen Plus® um ein renommiertes Programm handelt, dessen Aufbau, Funktionen, Anwendungsgebiete, Lösungs-algorithmen etc. schon mehrfach in der Literatur [546-549] ausführlich beschrieben wurden, wird an dieser Stelle nicht näher auf das Programm selbst eingegangen. Einen maßgeblichen Einfluss auf die Genauigkeit der Simulationsrechnungen hat die Auswahl des verwendeten thermodynamischen Modells. Nähere Erklärungen zu thermodynamischen Grundlagen und verwendeten thermodynamischen Modellen sind im Anhang C.3 und C.4 aufgeführt.

3.2.1 Modularität/Baukastenprinzip der Syntheserouten

Zur praktikablen und effizienten Simulation werden die Teilprozesse der Syntheserouten nicht zusammenhängend, sondern einzeln simuliert und anschließend wieder nach dem Baukastenprinzip zu den Syntheserouten zusammengesetzt. Dieses Prinzip wurde unter anderem in zwei im Rahmen dieser Arbeit betreuten Master- bzw. Diplomarbeiten [239, 550] ausgearbeitet und erprobt.

Eine zusammenhängende Simulation erschwert besonders bei komplexen Routen mit vielen Zwischenprodukten, Rückführungen sowie implementierten Abhängigkeiten (z.B. Aspen Plus® *Design Specs*) und Optimierungen (Aspen Plus® *Optimization*) das Konvergenzverhalten der von Aspen Plus® verwendeten Lösungsalgorithmen. In einigen Fällen konnten im Rahmen dieser Arbeit wegen des komplexen thermodynamischen Verhaltens auftretender Stoffsysteme konvergente Lösungen von

Teilprozessen nur durch u. a. erhöhte Dämpfung und Anpassung der Konvergenzkriterien erreicht werden. In diesen Fällen werden die Berechnungsergebnisse, wie beispielsweise das Phasenverhalten, mit Literaturmessdaten validiert.

Durch das Baukastenprinzip wird nicht nur das Konvergenzverhalten verbessert, sondern auch der Simulationsaufwand verringert, da teilweise dieselben Teilprozesse und Zwischenprodukte auf verschiedenen Routen wiederzufinden sind.

Der modularisierte Aufbau komplexer Systeme ist Stand der Technik und wird in der Literatur zum Beispiel von Crawley et al. [551] beschrieben. Auch die MTG-Anlage von ExxonMobil in Neuseeland wurde modular konstruiert [176]. Abbildung 3-2 zeigt beispielhaft die Modularisierung einer Syntheseroute bestehend aus vier unabhängigen Teilprozessen, welche über Schnittstellen die Zwischenprodukte übergeben.

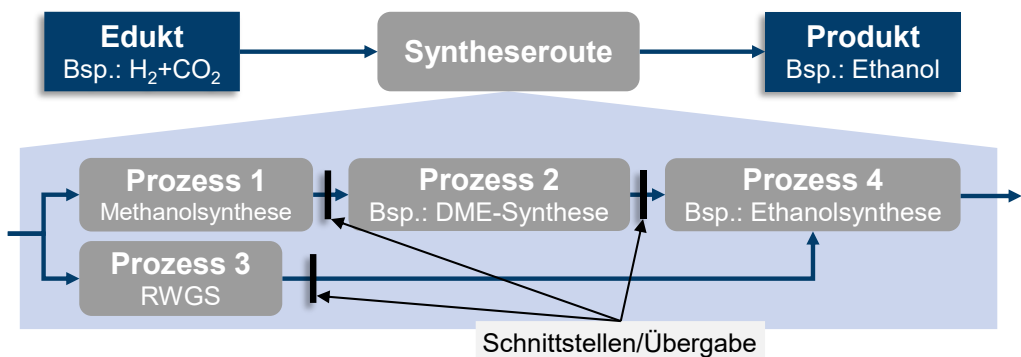


Abbildung 3-2: Beispielhafte Unterteilung einer Syntheseroute in Teilprozesse mit Schnittstellen zur Übergabe von Zwischenprodukten

Mit Hilfe der Prozesssimulationen werden der Edukt- und Betriebsmittelbedarf für jeden modularen Teilprozess normiert auf das jeweilige Produkt ermittelt. Der Rohstoff- und Energieverbrauch einer Syntheseroute bzw. Produktionskette ergibt sich aus der stofflichen und energetischen Bilanzierung anhand der aus den einzelnen Teilprozessen hervorgehenden Massen- und Energiebilanzen. Wie die energetische Bilanzierung erfolgt auch die Berechnung der Herstellkosten anhand des Baukastenprinzips, wie in Kapitel 3.3.3 an einem Beispiel erklärt wird.

Bei der Übergabe eines Zwischenproduktstroms über die Systemgrenze eines Teilprozesses hinweg werden Druck- und Temperaturniveaus sowie Zusammensetzungen eingehalten und die Massenerhaltung beachtet. Die genauen Drücke und Temperaturen hängen einerseits vom Verfahren sowie andererseits von stofflichen Eigenschaften, wie beispielsweise Schmelz- und Siedepunkte, ab und werden an gegebener Stelle benannt. Verunreinigungen der Zwischenprodukte werden vernachlässigt, so dass an den Schnittstellen Stoffströme mit einer Reinheit von 100 % an das nächste Modul übergeben werden. Bei Zwischenprodukten wird eine Reinheit von mindestens 99,9 Gew.-% angestrebt, sodass die Nebenprodukte in Summe 0,1 Gew.-% nicht übersteigen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass eine verringerte Produktreinheit generell den Edukt- und Energieverbrauch der Syntheseanlage verringert. 99,9 Gew.-% ist ein vergleichsweise hoher Wert: OME₁ von Sigma Aldrich

hat eine Reinheit von 99 Gew.-% (Grignard-Reaktion) und die BASF SE liefert Trioxan mit 99,5 Gew.-% (Polymerqualität), OME₂ mit 98 Gew.-% (technische Reinheit), OME₃ mit 95 Gew.-% (technische Reinheit) und OME₄ mit 97 Gew.-% [455]. Für Endprodukte fordert beispielsweise die Kraftstoffnorm ISO 16861 [384] für DME eine Reinheit von mindestens 98,5 Gew.-%. Das in der chemischen Industrie häufig eingesetzte Methanol nach dem ASTM AA-Grade [148] bzw. der IMCPA-Spezifikation [149] hat eine Reinheit von über 99,85 Gew.-% und wird mit dieser Reinheit beispielsweise im Lurgi MegaMethanol®-Prozess produziert [291].

3.2.2 Entwicklung der verfahrenstechnischen Prozesse

Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit müssen die einzelnen Teilprozesse der Syntheserouten bzw. Produktionsketten unter identischen Randbedingungen und Annahmen simuliert und ausgewertet werden. Zur Übersicht, Reproduzierbarkeit und Nachvollziehbarkeit sind alle im Rahmen dieser Arbeit getroffenen Annahmen, Randbedingungen und Vereinfachungen inklusive Referenz sowie einer kurzen Diskussion im Anhang C.5 in Tabelle A-13 aufgelistet.

Für die Entwicklung der verfahrenstechnischen Prozesse wird von einem Verbundstandort mit Betriebsmittelbereitstellung ausgegangen. Die Annahme des Verbundstandorts ist besonders für Anlagenstandorte an großen CO₂-Punktquellen, wie Kraftwerken, Zementwerken, Hüttenwerken und Chemiestandorten, legitim, da hier bereits eine industrielle Infrastruktur gegeben ist. Für den Fall der „grünen Wiese“ ist die Annahme des Verbundstandorts ggf. zu hinterfragen.

3.2.2.1 Betriebsmittel

Für den Betrieb von Chemieanlagen sind verschiedene Betriebsmittel notwendig. Ähnlich wie in einem Verbundstandort [552] wird innerhalb der Simulationen zur Bereitstellung externer Prozesswärme weitestgehend Sattdampf (auch: Prozessdampf) mit unterschiedlichen Temperaturen bezogen. Dieser ist besonders für destillative Trennungen notwendig, wird aber auch bei anderen verfahrenstechnischen Operationen eingesetzt, wie bei der Regeneration von Molsieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Verfügbarkeit von Sattdampf auf drei verschiedenen und in der chemischen Industrie gängigen Druck- und damit Temperaturniveaus angenommen (siehe Tabelle 3-1). Der Sattdampf kann sowohl zum Heizen als auch zum Kühlen von Prozessströmen und Prozessoperationen zum Einsatz kommen und dient darüber hinaus als Wärmeträgermedium. Sattdampf kondensiert bei Wärmeabgabe isotherm. Zur Wärmeaufnahme wird von der Verdampfung siedenden Wassers ausgegangen, weshalb die Temperatur auch bei Wärmeaufnahme konstant bleibt. Die spezifische Wärme ist demnach die Verdampfungsenthalpie beim jeweiligen Druckniveau. Durch die drei verschiedenen Druckniveaus sind zum einen die Abwärmenutzung auf geringeren Temperaturniveaus und zum anderen eine kosteneffizientere Wärmebereitstellung (vgl. Kapitel 3.3.1) möglich. Darüber hinaus lässt sich die Wärmeintegration mehrerer Teilprozesse (siehe Kapitel 3.2.1) flexibler und effizienter umsetzen.

Für den Einsatz von Sattdampf soll in den Wärmeübertragern eine minimale Temperaturdifferenz von $\Delta T_{\min}$ von 10 K eingehalten werden. Demnach ist die Kühlung eines Prozessstroms auf unter 115 °C mittels Niederdruckdampferzeugung nicht möglich. Wie in Tabelle 3-1 aufgeführt, stehen neben dem Prozessdampf auch Kühlwasser und Kühlluft zur Verfügung. Die aufgeführten energiebezogenen Kosten ergeben sich aus den ebenfalls in Tabelle 3-1 angegebenen temperatur-

abhängigen Verdampfungsenthalpien Δh^{LV} , welche mittels Aspen Plus berechnet sind, bzw. der spezifischen Wärmekapazität des Kühlwassers und den angenommenen Kosten für Sattdampf (32 €/t [553]) und Kühlwasser (0,1 €/t [553]; vgl. Tabelle A-14 im Anhang C.5). Unter Berücksichtigung der minimalen Temperaturdifferenz ist mit Kühlwasser demnach die Abkühlung eines Prozessstroms auf 30 °C möglich. Prozessoperationen, welche bei niedrigerer Betriebstemperatur arbeiten, müssen mit Kühlmittel gekühlt werden. Kühlmittel werden nicht vom Verbundstandort bezogen, sondern die Kühlung erfolgt innerhalb der Anlage lokal durch Kompressionskältemaschinen (Erklärung siehe Anhang E.9). Für den Energiebedarf ergibt sich für die Kühlung mittels Kompressionskältemaschine ein Betriebsstrombedarf durch den Verdichter.

Tabelle 3-1: Betriebsmittel: Sattdampf, Kühlwasser, Kühlluft, Betriebsstrom

	Parameter	$\Delta T_{\min}$	Δh^{LV}	Kosten
Niederdrucksattdampf	125 °C (2,3 bar)	10 K	2,18949 MJ/kg	0,014615248 €/MJ
Mitteldrucksattdampf	175 °C (8,9 bar)	10 K	2,03075 MJ/kg	0,015757729 €/MJ
Hochdrucksattdampf	250 °C (39,7 bar)	10 K	1,71347 MJ/kg	0,018675519 €/MJ
Kühlwasser	20–25 °C	5 K	-	0,00478 €/MJ
Kühlluft	30–35 °C	10 K	-	-
Betriebsstrom	-	-	-	0,02711 €/MJ

Für Wärmebereitstellung bei Temperaturen > 240 °C reicht Hochdruckdampf nicht aus. Falls die Wärmebereitstellung nicht prozessintern erfolgen kann, wäre eine elektrische Beheizung (vgl. Kapitel 2.4.2: RWGS-Reaktor von Sunfire) oder eine Feuerung nötig.

3.2.2.2 Prozessoptimierung und Wärmeintegration

Bei PTL-Prozessen nehmen die Eduktkosten für H_2 mit Abstand den größten Kostenpunkt bei den Produktionskosten ein (vgl. Kapitel 2.5). Die Optimierung der adaptierten und entwickelten Prozesse erfolgt deshalb zunächst hinsichtlich des Umsatzes und der Ausbeute.

Nächster Optimierungsschritt ist die lokale Wärmeintegration innerhalb der jeweiligen Teilprozesse. Dieser Schritt erfolgt direkt durch Wärmetauschernetzwerke sowie indirekt mit Hilfe von Sattdampf (siehe Kapitel 3.2.2.1). Die Ein- und Auskopplung bzw. Verrechnung benötigter und überschüssiger Dampfmengen aus einzelnen Teilprozessen über deren Bilanzraum hinweg lässt auch eine globale Energieintegration der jeweiligen Syntheserouten zu. So lässt sich der routeninterne Wärmebedarf durch Abwärmenutzung aus einzelnen Teilprozessen minimieren, ähnlich wie in einem Verbundstandort. Bei der Wärmeintegration ist darauf zu achten, dass beispielsweise überschüssiger Mittel- und Niederdrucksattdampf nicht zur Deckung von Hochdrucksattdampfbedarf verwendet werden kann. Umgekehrt kann aber Dampfüberschuss eines höheren Druckniveaus zur Deckung des Dampfbedarfs eines niedrigeren Druckniveaus verwendet werden. Innerhalb eines Verbundstandorts wäre allerdings die Abgabe von Dampf des höheren Druckniveaus und Bezug von Dampf auf einem niedrigeren Druckniveau sinnvoller, anstelle ersteren für die Bedarfsdeckung von letzterem zu verwenden. Steht auch nach routeninterner Verwertung ein Überschuss an Sattdampf zur Verfügung, so könnte dieser an einen Verbundstandort (Chemiestandort, Hüttenwerk, Zementwerk etc.) abgegeben oder bei der Eduktbereitstellung (siehe Kapitel 2.4.1) genutzt werden. Bei Bewertung der

Teilprozesse bzw. Produktionsketten wird Dampfüberschuss ausgewiesen, aber nicht als Benefit eingerechnet. Sowohl bei der internen Wärmeintegration von Prozessströmen als auch bei der Wärmeab- und zufuhr durch Betriebsmittel wird auf eine angemessene Temperaturdifferenz zwischen den Medien geachtet. Hintergrund ist, dass zu hohe Temperaturunterschiede generell zu mechanischen Spannungen in Wärmeübertragern führen.

Eine alternative Methode zur Verwendung von Sattedampf als sekundärer Energieträger sowohl zur prozessinterner als auch prozessübergreifender Wärmeintegration ist die Pinch-Analyse [554], wie beispielsweise von Bongartz et al. [555] für die OME₁-Synthese, von Held et al. [539] sowie Burre et al. [556] für die OME₃₋₅-Synthese und beispielsweise von König et al. [512] für einen Fischer-Tropsch-Prozess durchgeführt. Die Pinch-Analyse ist ein systematischer Ansatz zur Minimierung des Energieverbrauchs mit Hilfe dessen das Ergebnis einer idealen Wärmeintegration mit einer unbestimmten Anzahl an Wärmeübertragern generiert wird. Wird die Wärmeintegration via Pinch-Analyse durchgeführt, lassen sich die Investitionskosten nicht mit der im noch folgenden Kapitel 3.3.2 beschriebenen Bauteilkostenmethode bestimmen; allein schon da die Anzahl an Wärmeübertragern unbestimmt ist. Die Verwendung von einheitlichen Betriebsmitteln (vgl. Tabelle 3-1) bei der Wärmeintegration dagegen erlaubt die für die Kostenrechnung hinreichend genaue Dimensionierung von Wärmeübertragern.

3.2.3 Kennzahlen zur Bewertung der Effizienz der Herstellungsverfahren

Anders als bei den meisten chemischen Verfahren sind bei den in dieser Arbeit bewerteten Verfahren sowohl Teile der Edukte als auch Produkte Energieträger oder deren Bereitstellung lässt sich in Form von Energieaufwand darstellen. Auch die Betriebsmittel lassen sich in Form von Energiebedarf angeben. Somit ist die Berechnung von Wirkungsgraden möglich. Da in dieser Arbeit beide Größen auf der rechten Seite der Gleichung *Effizienz = Nutzen/Aufwand* stets von der Dimension „Energie“ bzw. „Leistung“ sind, werden im Folgenden die Begriffe Effizienz und Wirkungsgrad als gleichbedeutend betrachtet. In der Regel ist der Nutzen die im Kraftstoff gespeicherte Energie (Heizwert) bzw. Leistung und der Aufwand die durch Betriebsmittel und Edukte zugeführte Energie bzw. Leistung. Die Effizienz der einzelnen Prozesse wird mit den in Tabelle 3-2 definierten Wirkungsgrade bewertet. Hierbei handelt es sich um in der Literatur gängige Definitionen [48, 211, 512, 539, 557-559]. Die Wirkungsgrade dienen als Kennzahlen für die Prozesse und sind rein energetisch, wobei nicht zwischen verschiedenen Energieformen differenziert wird.

Der chemische Umsetzungsgrad η_{LHV} (siehe Gl. 3-1) kann zur Bestimmung des durch die Reaktionsgleichung limitierten, maximal möglichen Wirkungsgrades verwendet werden (siehe Potenzialanalysen in Kapitel 4). Der Anlagenwirkungsgrad η_A (siehe Gl. 3-3) berücksichtigt zusätzlich die benötigte elektrische und thermische Leistung P_A der Chemieanlage durch Verdichter, Pumpen und Dampf. Für eine Anlage ohne Betriebsmittelaufwand beträgt der Effizienzfaktor f (siehe Gl. 3-4) demnach eins und sinkt mit steigendem Energieaufwand. Der Power-to-Fuel-Wirkungsgrad η_{PTL} (siehe Gl. 3-5) berücksichtigt zusätzlich den für die Bereitstellung der Edukte H₂ und CO₂ notwendigen Energieaufwand und gibt damit an, wieviel Prozent des eingesetzten elektrischen Stroms im Kraftstoff gespeichert werden kann. Eine weiterführende Diskussion von Energieeffizienz inkl. Vor- und Nachteile von thermischen und exergetischen Methoden wurde von Kohl et al. [558] publiziert. An

dieser Stelle sei angemerkt, dass der PTL-Wirkungsgrad (siehe 3-5) bereits den Wirkungsgrad der Elektrolyse einschließt. Der Einfluss ist im Folgenden kurz verdeutlicht. Zudem kann der Anlagenwirkungsgrad nicht mit dem Elektrolysewirkungsgrad (siehe Gl. 3-1) multipliziert werden, beispielsweise für Well-to-Wheel-Analysen. Der Elektrolysewirkungsgrad sollte insgesamt mit keinem der anderen Wirkungsgrade multipliziert werden.

Tabelle 3-2: Definitionen der Wirkungsgrade zur Bewertung der Herstellungsverfahren

Bezeichnung	Formel		
Elektrolysewirkungsgrad (Systemwirkungsgrad bezogen auf den LHV)	$\eta_{H2} = \frac{\dot{m}_{H2} \cdot H_{u,H2}}{P_{Elektrolyse}}$	Gl.	3-1
Chemischer Umsetzungsgrad	$\eta_{LHV} = \frac{\dot{m}_K \cdot H_{u,K}}{\dot{m}_{H2} \cdot H_{u,H2}}$	Gl.	3-2
Anlagenwirkungsgrad	$\eta_A = \frac{\dot{m}_K \cdot H_{u,K}}{\dot{m}_{H2} \cdot H_{u,H2} + P_A}$	Gl.	3-3
Effizienzfaktor	$f = \frac{\eta_A}{\eta_{LHV}}$	Gl.	3-4
Power-to-Fuel- Wirkungsgrad	$\eta_{PTL} = \frac{\dot{m}_K \cdot H_{u,K}}{\frac{\dot{m}_{H2} \cdot H_{u,H2}}{\eta_{H2}} + P_{CO2} + P_A}$	Gl.	3-5

mit A = Anlage, H_u = unterer Heizwert, Index K = Kraftstoff, $\dot{m}$ = Massenstrom, P = Leistung

Einfluss des Elektrolysewirkungsgrades auf den Power-to-Fuel-Wirkungsgrad

Wird beispielsweise für die Synthese von H_2 und CO_2 zu Methanol eine 100 %ige Produktselektivität angenommen und der Energieverbrauch der Chemieanlage ($P_A = 0$; Effizienzfaktor $f = 1$) sowie die Eduktbereitstellung für CO_2 vernachlässigt ($P_{CO2} = 0$), so ergibt sich nach Gleichung 3-5 ein fast linearer Zusammenhang zwischen η_{H2} und η_{PTL} , wie in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tabelle 3-3: Lineare Abhängigkeit von η_{PTL} zu η_{H2} , wenn $P_A = 0$ und $P_{CO2} = 0$

η_{H2}	0,5	0,6	0,68	0,7	0,8	0,85
$\eta_{PTL,max,MeOH}$	0,440	0,528	0,598	0,616	0,704	0,748
$\eta_{PTL,max,DME}$	0,458	0,549	0,623	0,641	0,732	0,778
$\eta_{PTL,max,OME4}$	0,363	0,435	0,493	0,508	0,580	0,617

Die maximal möglichen PTL-Wirkungsgrade $\eta_{PTL,max}$ liegen im Fall von Methanol demnach etwa 10 Prozentpunkte unter den Elektrolysewirkungsgraden η_{H2} , schließen diese allerdings schon mit ein. Zur Gegenüberstellung wurden auch die entsprechenden Werte für DME und OME₄ aufgeführt, wobei bei OME₄ die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd berücksichtigt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die verschiedenen Elektrokraftstoffe miteinander verglichen werden. Für diesen Vergleich wird der Elektrolysewirkungsgrad nicht variiert. Eine kurze Diskussion hinsichtlich des Elektrolysewirkungsgrades findet sich im Anhang C.5. Bei der Wirtschaftlichkeitsanalyse erfolgt jedoch eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich des Wasserstoffpreises, welcher den

Elektrolysepreis einschließt. Eine weiterführende Diskussion maximal möglicher Wirkungsgrade erfolgt im Kapitel 4.5.

3.3 Methodik der ökonomischen Bewertung

Die ökonomische Bewertung industrieller chemischer Anlagen und Prozesse erfolgt in der Regel über die Schätzung des Gesamtkapitalbedarfs und der Herstellkosten [560]. In dieser Arbeit werden die Herstellkosten (engl.: cost of manufacturing; COM) auf Grundlage des Gesamtkapitalbedarfs und der Betriebskosten abgeschätzt. Dabei gehen die kapitalgebundenen Kosten als kalkulatorische Abschreibung sowie Zinsen in die Herstellkosten ein.

Je nach Projektfortschritt und Anforderungen an die Schätzung der Investitionskosten für den Neubau einer Anlage können verschiedene Methoden sowie heuristische Regeln und Korrelationen verwendet werden, die sich im Aufwand, im Detaillierungsgrad und der Genauigkeit unterscheiden [561]. In der frühen Planungsphase der Prozessentwicklung oder bei Machbarkeitsstudien liegen generell keine vollständigen Pläne vor, weswegen auch keine genauen Kostenkalkulationen möglich sind. Dennoch werden in der Regel projektbegleitend kontinuierlich ökonomische Bewertungen durchgeführt. Die Kostenstruktur zur Bestimmung der Herstellkosten ist in der einschlägigen Literatur, wie Peters et al. [562], Turton et al. [563] und Ulrich [564], sehr ähnlich und in Abbildung 3-3 dargestellt. Wie von Peters et al. [562] vorgeschlagen, sollte zusätzlich zur Investitionssumme (FCI) auch ein Umlaufvermögen (engl.: working capital; WC) berücksichtigt werden. Nähere Erklärungen zu den in Abbildung 3-3 aufgeführten Einflussfaktoren auf die Kostenschätzung der Investitionssumme sind in Tabelle A-20 im Anhang C.10 aufgeführt.

Bis auf die Rohstoff- und Betriebsmittelkosten hängen alle weiteren Kosten von den Investitionskosten ab. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Schätzungen der Investitionssummen für die ausgelegten Chemieanlagen stützt sich auf die Zuschlagsfaktormethode nach Turton et al. [563], die nachfolgend auch als Bauteilkostenmethode bezeichnet wird. Die Methode von Turton et al. [563] basiert auf einer Methode, die in den frühen 1970er Jahren von Guthrie [565] entwickelt wurde. Die Methode nach Guthrie wird oft innerhalb einer frühen Projektentwicklung für eine möglichst detaillierte Kostenschätzung eingesetzt und ist als zuverlässige Methode zur Kostenschätzung von chemischen Anlagen allgemein anerkannt [547, 566]. Anders als bei anderen, weniger aufwendigen Zuschlagsfaktormethoden (z.B. Methoden nach Lang [567] und Hand [568]) werden hier anstelle anlagenspezifischer bauteilspezifische Zuschlagsfaktoren definiert und eingesetzt. Diese Faktoren sind Durchschnittswerte für gängige Apparate und Maschinen, die von Guthrie [565], Ulrich [564], Navarrete [569], Perry et al. [570] und Peters et al. [562] bezogen und von Turton et al. [563] zusammengefasst wurden.

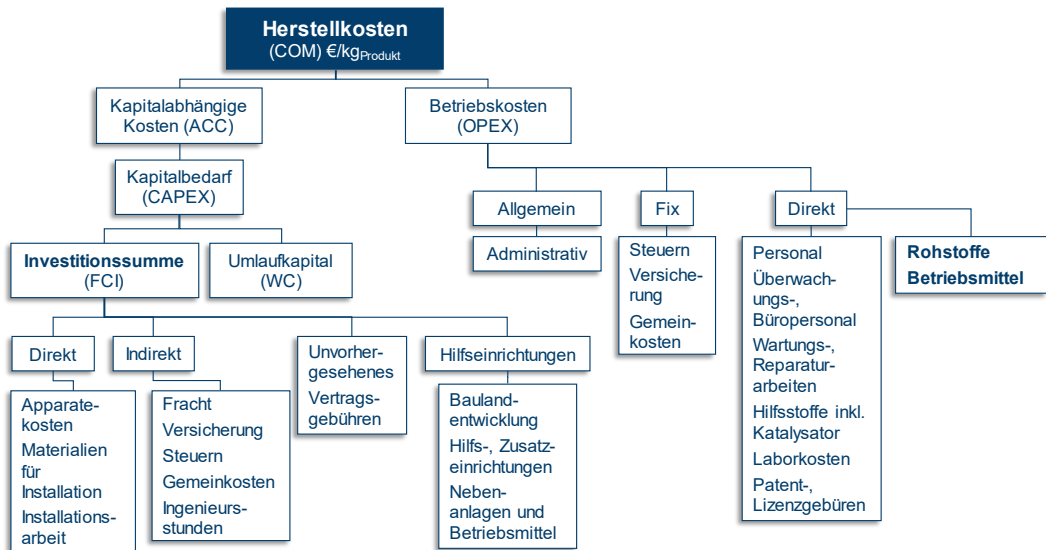


Abbildung 3-3: Kostenstruktur zur Ermittlung der Herstellkosten angelehnt an Turton et al. [563] und Peters et al. [562]

Turton et al. [563] geben eine detaillierte Aufschlüsselung über die Herleitung von Apparatkosten bis hin zur abschließenden Investitionssumme an. Bis auf die Kosten für Rohstoffe und Betriebsmittel werden sowohl die direkten als auch die indirekten Kostenkomponenten (vgl. Abbildung 3-3) mit Hilfe von bauteilspezifischen Faktoren berechnet. Die Vorgehensweise ist im Folgenden beschrieben. Dabei wird in Kapitel 3.3.1 zunächst auf die Ermittlung der Betriebskosten (engl.: operational expenditures; OPEX) und anschließend im Kapitel 3.3.2 auf die Ermittlung der Investitionssumme (engl.: fixed capital investment; FCI) eingegangen. Die Herstellkosten werden auf Grundlage der FCI und der OPEX berechnet. Die entsprechenden Formeln sind im Kapitel 3.3.3 aufgeführt und erklärt. Die wesentlichen Annahmen, die für die Berechnung der Herstellkosten getroffen wurden, sind im Anhang C.5 aufgeführt und diskutiert.

3.3.1 Betriebskosten (OPEX)

Die Betriebskosten (OPEX) fassen die laufenden Ausgaben für den Anlagenbetrieb zusammen und sind in Tabelle 3-4 aufgeführt. Wie in Abbildung 3-3 dargestellt, sind die OPEX in die Kategorien „direkte“, „fixe“ und „allgemeine Kosten“ eingeteilt [562-564].

Die direkten Kosten hängen direkt mit der Produktionsrate bzw. Anlagenkapazität zusammen. Die fixen Kosten dagegen sind unabhängig von der Produktionsrate und erfordern regelmäßige Zahlungen. Allgemeine Kosten stellen das Tagesgeschäft sicher und beinhalten beispielsweise Kosten für Management, Administration und Vertrieb [563].

Tabelle 3-4: Kostenkomponenten für die Ermittlung der Betriebskosten [563, S. 194]

Kostenkomponente	Formelzeichen und Faktoren für Korrelationen
Direkte Kosten	
Rohstoffe	C_R
Betriebsmittel	C_B
Personal	C_P (siehe Anhang C.9)
Überwachungs-, Büropersonal $C_{ÜB}$	$0,18 \cdot C_P$
Wartungs-, Reparaturarbeiten C_W	$0,06 \cdot FCI$
Hilfsstoffe (inkl. Katalysator)	$0,009 \cdot FCI$
Laborkosten	$0,2 \cdot C_P$
Patent- und Lizenzgebühren	$0,01 \cdot OPEX$
Fixe Kosten	
Steuern und Versicherung	$0,032 \cdot FCI$
Gemeinkosten	$0,6 \cdot (C_P + C_{ÜB} + C_W)$
Allgemeine Kosten	
Administrative Kosten	$0,15 \cdot (C_P + C_{ÜB} + C_W)$

Die Edukt- und Betriebsmittelkosten ergeben sich aus dem Edukt- und Betriebsmittelbedarf (siehe Kapitel 3.2.2.1), können bezogen auf das jeweilige Produkt oder Zwischenprodukt massenspezifisch angegeben werden und hängen linear von der Anlagenkapazität ab. Der spezifische Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Teilprozesse und Syntheserouten ergibt sich direkt aus den Simulationen bzw. nach deren Zusammensetzung. Beim Zusammensetzen der Teilprozesse zu Syntheserouten spielen die Preise der Zwischenprodukte keine Rolle und es bleiben lediglich die Eduktkosten für H_2 und CO_2 , wie aus Abbildung 3-2 und Abbildung 3-4 ersichtlich. Wie in Tabelle 3-1 aufgeführt, stehen für die Chemieanlagen die Betriebsmittel Sattedampf, elektrischer Strom, Kühlwasser und Kühlluft zur Verfügung. Kühlluft wird als kostenlos angesehen. Für Kühlwasser, welches in der Realität beispielsweise aus Flüssen oder vom Verbundstandort bezogen wird, und Sattedampf, der in der Realität aus Nebenaggregaten oder auch vom Verbundstandort bezogen wird, werden für die chemische Industrie typische Kosten von $0,1 \text{ €/t}_{\text{Kühlwasser}}$ [553] und $32 \text{ €/t}_{\text{Sattedampf}}$ [553] angenommen. Wegen der druckabhängigen spezifischen Verdampfungsenthalpien ergeben sich so für Hoch-, Mittel- und Niederdruckdampf unterschiedliche Kosten, wie bereits in Tabelle 3-1 aufgeführt. Hochdruckdampf ist somit teurer als Niederdruckdampf, was die erhöhte Komplexität bei der Prozessentwicklung durch Einführung von drei Sattedampfdruckstufen rechtfertigt. In Anbetracht der in Tabelle A-14 im Anhang C.5 aufgeführten Vergleichswerte sei an dieser Stelle angemerkt, dass die in dieser Arbeit gewählten Betriebsmittelkosten vergleichsweise hoch sind. Bei den OPEX handelt es sich um jährliche Kosten. Deshalb müssen die mengenspezifischen Kosten für Rohstoffe ($C_{R,i}$ in €/kg)

und Betriebsmittel ($C_{B,i}$ in €/kJ) mit Hilfe der Massenströme ($\dot{m}_i$ in kg/h) bzw. Betriebsmittelströme (P_i in MW) und der jährlichen Betriebsdauer (T in h/a) in jährliche Kosten umgerechnet werden:

$$C_R = \left(\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot C_{R,i} \right) \cdot T \quad \text{Gl. 3-6}$$

$$C_B = \left(\sum_{i=1}^n P_i \cdot C_{B,i} \right) \cdot T \quad \text{Gl. 3-7}$$

Für alle Positionen werden die von Turton et al. [563] vorgeschlagenen Durchschnittswerte verwendet (siehe Tabelle 3-4). Für die Abschätzung der Personalkosten C_P wird die Methode nach Alkhayat und Gerrard [571] verwendet [563], welche im Anhang C.9 erklärt ist. Die restlichen Positionen der Betriebskosten werden mit Hilfe von Kostenkorrelationen bzw. als Anteile anderer Kostenkomponenten berechnet.

3.3.2 Investitionskosten (FCI)

Für die Schätzung der Investitionskosten basierend auf Prozesssimulationen können entweder Literaturdaten verwendet oder die Anlagenkosten mit Hilfe einer Bauteilkostenmethode abgeschätzt werden. Wie Haarlemmer et al. [180] für BTL-, CTL- und GTL-Anlagen, haben Brynolf et al. [373] bereits Literaturdaten für Investitionskosten von PTL-Anlagen zusammengestellt, allerdings wegen fehlender Daten lediglich für die Methanol-, MTG- und FT-Produktion mit jeweils acht, zwei und sechs Referenzen. Investitionskosten anderer Anlagen liegen nicht vor.

Die Abschätzung der Investitionskosten mit Hilfe des Skaleneffekts (engl.: economy of scale; auch: Kapazitätsmethode, siehe Anhang C.11) basierend auf diesen Literaturdaten hätte nach der AACE International [561] eine Genauigkeit von -50 % bis +100 % und entspricht einem Projektfortschritt von 0–2 % (AACE Klasse 5, siehe Anhang C.8).

Zur erhöhten Schätzgenauigkeit der Investitionskosten (FCI) erfolgt diese mit Hilfe der Bauteilkostenmethode durch Aufsummierung der Bauteilkosten der Apparate und Maschinen. Die Bauteilkostenmethode ist eine in der Wissenschaft und bei Machbarkeitsstudien (Projektfortschritt: 1–15 %) gängige und anerkannte Methode und lässt nach Definition der AACE International eine Schätzgenauigkeit von -30 % bis +50 % (Klasse 4, siehe Tabelle A-19 im Anhang C.8) erwarten. Durch die Verwendung bauteilspezifischer anstelle globaler Zuschlagsfaktoren kann eine Abweichung der Schätzgenauigkeit in Richtung -15 % bis +20 % erwartet werden. Eine noch genauere Schätzung der Investitionskosten (AACE Klasse 4) würde beispielsweise Herstellerangebote, Rohrleitungs- und Instrumentenfließbilder sowie vollständige Apparate- und Maschinenlisten voraussetzen. Diese Informationen sind im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben und würden einem Projektfortschritt von 10–40 % entsprechen.

Die Bauteilkosten werden mittels literaturgestützter Kostenkorrelationen berechnet, wie im Folgenden erklärt. Die jeweiligen Apparate und Maschinen sind aus den Simulationsmodellen der verfahrenstechnischen Analysen (Kapitel 5) bekannt. Die Bauteilkosten sind jedoch lediglich ein Teil der Investitionssumme. Darüber hinaus müssen weitere direkte und indirekte Ausgaben berücksichtigt werden. Für die Bestimmung der Investitionssumme wird in dieser Arbeit die von Turton et

al. [40] entwickelte Methode mit bauteilspezifischen Zuschlagsfaktoren verwendet. Sämtliche Einflussfaktoren auf die Kostenkorrelation und anschließende Kostenschätzung der Investitionssumme sind in Tabelle A-20 im Anhang C.10 aufgelistet. Solange nicht anders dargestellt, basieren die folgenden Gleichungen auf der Arbeit von Turton et al. [563].

Die für die Bestimmung der einzelnen Apparatkosten notwendigen Ansätze für die Apparate-dimensionierung basierend auf den Aspen Plus®-Fließbildern und Simulationsergebnissen sind im Anhang C.12 erklärt. Bei der Wahl der für die Auslegung der Wärmeübertrager wichtigen Wärmeübertragungskoeffizienten wurde auf die Werte des VDI Wärmeatlas (siehe Tabelle A-17 im Anhang C.5) zurückgegriffen. Die Reaktoren wurden unter anderem mittels der katalysatorspezifischen Raumgeschwindigkeiten ausgelegt. Referenzen und Annahmen für die letztere sind in Tabelle A-16 im Anhang C.5 aufgeführt. Festbettreaktoren werden als Rohrbündelreaktoren mit Katalysatorpellets betrachtet. Reaktoren mit homogenkatalysierten Reaktionen bzw. flüssigphasigen Reaktionssystemen werden als ummantelte Rührkesselreaktoren ausgelegt.

Lernkurveneffekte (siehe Anhang C.7) werden vernachlässigt, da zum einen Chemieanlagen sehr individuell sind und sich zum anderen aus einzelnen, meistens Standardkomponenten (z.B. Kreisel-pumpen) zusammensetzen, die jeweils ihre eigene Lernkurve haben. Zur Anpassung aus der Vergangenheit bekannter Kosten für Anlagenkomponenten wird der der Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) angewandt, welcher im Anhang C.10 erklärt ist. Der CEPCI ist nicht für die Zukunft bekannt und von einer Abschätzung wird bewusst abgesehen. Bei der verwendeten Methode zur Bestimmung der Investitionskosten wurde der CEPCI 2017 verwendet. Die Anlagenkosten repräsentieren demnach das Jahr 2017.

Die Faktoren zur Berücksichtigung der direkten und indirekten Kosten, des Systemdrucks und des Werkstoffs werden entsprechend als Bauteilkosten-, Druck- und Materialfaktoren bezeichnet. Grundsätzlich wird für jede Art von Bauteil die Gleichung 3-8 für die Berechnung der Bauteilkosten C_{BM} verwendet. Dabei sind C_P^0 die Apparatkosten im Grundzustand (Karbonstahl und Umgebungsdruck) und F_{BM} der bauteilspezifische Kostenfaktor, der alle Faktoren aus Tabelle A-20 (Anhang C.10) sowie den Werkstoff und den Systemdruck berücksichtigt und sich wiederum aus weiteren individuellen Faktoren zusammensetzt, wie in Gleichung A-27 (Anhang C.10) zu erkennen.

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

Die Berechnungsgrundlagen für die Apparatkosten im Grundzustand und der Bauteilkostenfaktoren sind im ebenfalls Anhang C.10 aufgeführt. Für die Ermittlung der Bauteilkosten im Grundzustand und der Berechnung der Zuschlagsfaktoren sei an dieser Stelle auf Turton et al. [563] und für eine übersichtlichere Darstellung auf Otto [272, S. 49-54] verwiesen. Bei der Auslegung der Komponenten wird eine minimale sowie eine maximale Bauteilgröße beachtet [563]. Wird die maximale Bauteilgröße überschritten, so werden mehrere gleichgroße und baugleiche Komponenten parallelgeschaltet. Bei Unterschreitung der Mindestgröße werden jeweils die Größenparameter der Mindestgröße verwendet, da begründet mit der Konstruktion und dem Werkstoff die Kosten des Bauteils bei Verkleinerung nicht mehr sinken. Die Maximal- und Minimalwerte einiger Bauteile sind in Tabelle 3-5 aufgeführt. Wird beispielsweise theoretisch eine Destillationskolonne mit einem Durchmesser von

12 m benötigt, so werden auf Grund des Maximalwerts von 4 m für den Durchmesser neun Kolonnen anstelle einer eingesetzt. Hierdurch ergibt sich ein Einfluss der Anlagengröße auf den Degressions-exponent (siehe Gleichung 3-12 und Anhang C.11).

Tabelle 3-5: Gültigkeitsbereich für Größenparameter zur Bauteilkostenberechnung

Bauteil		Größenparameter	Einheit	Min.	Max.
Kolonne	Boden oder Füllkörper	Volumen	m ³	0,3	520
Füllkörper	Loose Schüttung	Volumen	m ³	0,03	628
Reaktor	ummantelter Rührkessel	Volumen	m ³	0,1	35
Wärmeübertrager	Luftkühler	Fläche	m ²	10	10.000
	Rohrbündel	Fläche	m ²	10	1.000
Pumpe	Zentrifugal	Leistung	kW	1	300
Verdichter	Zentrifugalverdichter	Leistung	kW	450	3.000
Verdichterantrieb	geschlossener Motor	Leistung	kW	75	2.600
Feuerung	nicht-reaktiv	Leistung	kW	1.000	100.000
Behälter	horizontal	Volumen	m ³	0,1	628
	vertikal	Volumen	m ³	0,3	520

Nach der Schätzung sämtlicher Bauteilkosten der aus den Prozessmodellierungen entnommenen Apparate und Maschinen werden im letzten Schritt zur Ermittlung der Investitionssumme (FCI) noch Kosten für Unvorhergesehenes, Gebühren und Hilfseinrichtungen berücksichtigt. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Anlage komplett neu und auf einem unbebauten, freien Gelände („Green Field“) errichtet wird. Für den Bau einer zusätzlichen Anlage in einem existierenden Anlagenstandort („Brown Field“) könnten niedrigere Zuschläge angenommen werden [547]. Die Kosten für Unvorhergesehenes und Gebühren werden nach Turton et al. [563] zu 15 % bzw. 3 % der gesamten Bauteilkosten angenommen. Sie berücksichtigen fehlerhafte oder unvollständige Planungen und können ebenfalls dafür sorgen, entstehende Kosten aus Planungsänderungen, Preisveränderungen, Währungsschwankungen oder Arbeitskonflikten zu decken. Sie dienen im Wesentlichen zur Risikominimierung der Budget-Überschreitung. Die Kosten für Baulandentwicklung, Hilfs- und Zusatzeinrichtungen, Nebenanlagen und Betriebsmittel werden zu 50 % aller Bauteilkosten im Grundzustand (C_P^0) abgeschätzt. Demzufolge werden die Investitionskosten (FCI) abschließend mit der Gleichung 3-9 ermittelt.

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

Häufig liegen Preise nur für eine jeweilige Apparate- oder Anlagengröße bzw. Apparate- oder Anlagenkapazität vor. In diesem Fall kann für eine Überschlagsschätzung für verschiedene Kapazitäten folgende Gleichung 3-10 verwendet werden:

$$C = C_0 \cdot \left(\frac{S}{S_0} \right)^d \quad \text{Gl. 3-10}$$

Mit C_0 = Referenzkosten, C = Kosten, S_0 = Referenzkapazität, S = Kapazität, d = Degressionskoeffizient

Die Referenzkosten und -kapazität des Apparates oder der Anlage müssen demnach bekannt sein und können entweder aus der Literatur oder aus realen Angebotspreisen stammen. Der Degressionskoeffizient d variiert für sämtliche Apparate zwischen 0,3 und 1 [562]. Für eine Gesamtanlage kann ein Wert von $d = 0,6$ angenommen werden [48, 547, 562, 563], was auf der Annahme beruht, dass sich die Variationen der Degressionskoeffizienten einzelner Bauteile bei Betrachtung der gesamten Anlagen ausgleichen. Diese Kostenkorrelation ist allgemein auch als die „0,6-Regel“ (engl.: six-tenth-rule) bekannt. Näheres zur Verwendung von Degressionskoeffizienten ist im Anhang C.11 zu finden. Für die Bestimmung der Investitionskosten mit Hilfe des Skaleneffekts (siehe Gleichung 3-10 im Kapitel 3.3.2) werden in der Literatur meistens pauschale Degressionsexponenten (0,6–0,7) für „durchschnittliche Chemieanlagen“ verwendet. Wie von Humphrey [572] empfohlen, werden im Rahmen dieser Arbeit teilweise anlagenspezifische Degressionskoeffizienten berechnet. Wurden mit Hilfe der Bauteilkostenmethode die Kosten einer Anlage für mindestens zwei Kapazitäten ermittelt, so kann der Degressionskoeffizient nach Gleichung 3-11 berechnet werden.

$$d = \frac{\ln \frac{C_1}{C_2}}{\ln \frac{S_1}{S_2}} \quad \text{Gl. 3-11}$$

Mit Hilfe des ermittelten spezifischen Degressionskoeffizienten können nun die Investitionskosten weiterer Anlagenkapazitäten berechnet werden, ohne dass die einzelnen Bauteilkosten der jeweiligen unterschiedlichen Kapazitäten neu berechnet werden müssen. Für größere Spannweiten der Kapazität können jeweils weitere Degressionskoeffizienten ermittelt werden. Damit kann die Genauigkeit der Kostenschätzung trotz Verwendung von Skaleneffekten innerhalb der AACE Klasse 4 (siehe Anhang C.8) gehalten werden.

3.3.3 Herstellkosten

Die Herstellkosten (engl.: cost of manufacturing; COM) werden auf Grundlage der berechneten Investitionskosten (FCI) und Betriebskosten (OPEX) berechnet. Dafür müssen ergänzende wirtschaftliche und methodische Annahmen getroffen werden.

Zusätzlich zu den Investitionskosten (FCI) wird zur Ermittlung des Gesamtkapitalbedarfs (engl.: capital expenditures; CAPEX oder auch total capital investment; TCI) für eine langfristige Investition das Umlaufvermögen (engl.: working capital; WC) berücksichtigt, welches finanzielle Mittel bindet. Das Umlaufvermögen stellt keine Investitionskosten dar und deckt die Investitionskosten für Rohstoffe und Materialien, die auf Lager gehalten werden müssen, Forderungen an Kunden und Verbindlichkeiten an Lieferanten, Steuern und Aufwendungen für Lohn- und Rohstoffkosten zur Inbetriebnahme [547]. Das Umlaufvermögen muss während der Inbetriebnahme bzw. des Anfahrens sowie des fortwährenden Betriebs zur Verfügung stehen und ist nach Stilllegung wieder verfügbar. Der Anteil kann nach Towler [547] zwischen 10–20 % der Investitionskosten (FCI) liegen. Der Gesamtkapitalbedarf berechnet sich demnach nach Gleichung 3-12.

$$CAPEX = 1,15 \cdot FCI \quad \text{Gl. 3-12}$$

Es wird davon ausgegangen, dass die chemische Anlage jährlich an Wert verliert, nicht jedoch das Umlaufvermögen. Deshalb bezieht sich die kalkulatorische Abschreibung auf die Investitionssumme, während für das Umlaufvermögen Zinsen gezahlt werden müssen [188]. Für die Berechnung der jährlichen Abschreibung wird die Annuitätsmethode verwendet, die die Investitionskosten (FCI) gleichmäßig auf die Anzahl der Jahre n der Betriebsdauer aufteilt und den jährlichen Zinssatz i berücksichtigt. Die vollständig getilgten Zinsen ergeben zusammen mit den Zinsen auf das Umlaufvermögen die jährlichen kapitalgebundenen Kosten (engl.: annual capital costs; ACC) [573]. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 3-13.

$$ACC = FCI \cdot \left(\frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} + 0,15 \cdot i \right) \quad \text{Gl. 3-13}$$

Für die abschließende Berechnung der Herstellkosten des Kraftstoffs werden die jährlichen Betriebs- und kapitalgebundenen Kosten (OPEX und ACC) zusammengefasst und mittels Gleichung 3-14 berechnet.

$$COM \left[\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right] = \frac{OPEX + ACC}{\dot{m}_{\text{Produkt}}} \quad \text{Gl. 3-14}$$

Die wesentlichen für die ökonomische Bewertung getroffenen Annahmen sind zusammengefasst in Tabelle A-14 im C.5 aufgeführt.

Bei einer Produktionskette erfolgt die Berechnung der Herstellkosten über die Aufsummierung der CAPEX und OPEX der Teilprozesse, wie für das Beispiel der OME₁-Synthese (siehe Abbildung 2-5) in Abbildung 3-4 dargestellt.

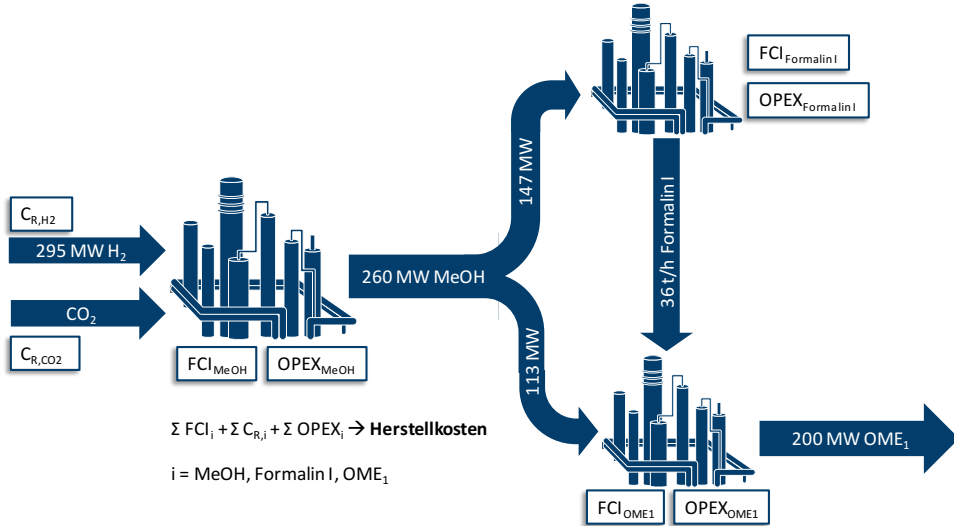


Abbildung 3-4: Produktionskette zur Herstellung von 200 MW Methyal aus H₂ und CO₂

Im Beispiel der in Abbildung 3-4 dargestellten Produktionskette müssten eigentlich die Investitionskosten beispielsweise für die 260 MW-Methanolanlage neu abgeschätzt werden. Nach Ermittlung des anlagenspezifischen Degressionsexponents (siehe Kapitel 3.3.2 und Anhang F.2) ist dies allerdings nicht notwendig und die Investitionskosten können mit Hilfe der Investitionskosten einer kleineren und einer größeren Anlage abgeschätzt werden.

Die in Kapitel 3 vorgestellte Methodik zur techno-ökonomischen Bewertung wird in vorliegender Arbeit eingesetzt, um vielversprechende Syntheserouten für Elektrokraftstoffe zu analysieren und zu vergleichen. Vielversprechende Syntheserouten werden im folgenden Kapitel 4 basierend auf dem Stand der Technik und Forschung ausgewählt. Für die Gewährleistung der Vergleichbarkeit der verschiedenen techno-ökonomischen Bewertungen ist die strikte Einhaltung der Methodik entscheidend. Die mittels der beschriebenen Methodik generierten Ergebnisse der verfahrenstechnischen Analysen werden im Kapitel 5.7 zusammengefasst. Im Kapitel 6 werden die Ergebnisse der in diesem Kapitel erörterten ökonomischen Berechnungen vorgestellt. Die Gegenüberstellung der Herstellkosten der verschiedenen Elektrokraftstoffe erfolgt im Rahmen der Auswertung und Diskussion der techno-ökonomischen Analysen im Kapitel 7.1.

4 Diskussion und Selektion zu vergleichender Syntheserouten

Basierend auf der im Kapitel 2 vorgestellten Literaturrecherche und Diskussion zum Stand der Technik und Forschung synthetischer Kraftstoffe erfolgt nun die Selektion der technisch relevanten und vielversprechenden Kraftstoffsyntheserouten ausgehend von H_2 und CO_2 , die im Rahmen dieser Arbeit verfahrenstechnisch ausgelegt, analysiert und anschließend ökonomisch bewertet werden. Sind keine direkt auf das PTL-Konzept adaptierbaren Syntheserouten vorhanden, werden diese zunächst entwickelt. Stickstoffbasierte Kraftstoffe werden nicht betrachtet. Wichtigster Vertreter der stickstoffbasierten Kraftstoffe ist Ammoniak. Wie Tremel et al. [48] berichtet, hat Ammoniak im Gegensatz zu CO_2 -basierten Kraftstoffen ein deutlich schlechteres wirtschaftliches Durchsetzungspotenzial.

Den Diskussionen in Kapitel 2 zu Folge sind als potenzielle Elektrokraftstoffe für den Kraftstoffmarkt die Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Butanol, 2-Butanol und 1-Oktanol und die Ether DME und OME_{3-5} besonders interessant. Lagerung, Transport, Verteilung und Handhabung der potenziellen Kraftstoffe DME, Methanol, FT-Kohlenwasserstoffe und OME_n werden technisch vollständig beherrscht, weshalb die FVV das reale Sicherheitsrisiko für diese Kraftstoffe als sehr gering ansieht [4]. Zu den höheren Alkoholen sei angemerkt, dass die Materialverträglichkeit weniger problematisch ist als bei kürzeren Alkoholen. Der Aspekt der Sicherheit ist bei diesen Kraftstoffen deshalb kein Ausschlusskriterium. Wie bereits im Kapitel 2.2.3 erwähnt, ist der Einsatz von Methyl-tert-butylether (MTBE) und Ethyl-tert-butylether (ETBE) als Kraftstoffzusatz in den USA größtenteils verboten, weshalb diese Ether nicht als vielversprechende zukünftige Kraftstoffe angesehen werden. Synthetisch hergestellte Kohlenwasserstoffgemische sollten die Normen für Diesel-, Otto- oder Flugturbinenkraftstoffe erfüllen.

Die vielversprechenden Elektrokraftstoffe sind mit der jeweilig entsprechenden Kraftstoffspezifikation in Tabelle 4-1 aufgeführt. Diese Auswahl wurde bereits vorveröffentlicht [63].

Tabelle 4-1: Vielversprechende Elektrokraftstoffe inklusive jeweiliger Kraftstoffspezifikation

Zielprodukt	Spezifikation	Verweis
Methanol	nach IMPCA [149]	-
Ethanol	nach EN 15376 [142] (für USA: ASTM 4806)	Tabelle 2-4
1-Butanol	nach ASTM D7862 [151]	-
2-Butanol	nach ASTM D7862 [151]	-
1-Oktanol	kein Standard vorhanden	-
DME	nach ISO 16861 [384]	-
OME_1	kein Standard vorhanden	-
OME_{3-5}	nach DIN 51699 (Vorschlag) [423]	-
synth. Benzin	nach EN 228 [92]	Tabelle 2-2, Anhang B.1
synth. Diesel	nach EN 15940 [108]	Tabelle 2-1
synth. Kerosin	FT-SPK nach ASTM D7566 [160]	Tabelle 2-5, Tabelle 2-6

Solange normgerecht, sollte generell bei Kohlenwasserstoffgemischen der Aromatengehalt reduziert werden. Für Dieselkraftstoffe und für Flugturbinenkraftstoffe vom Typ Jet-A/A1 sind mit der EN 15940 [108] und der ASTM D7566 [160] bereits Anforderungen an synthetische paraffinische Kraftstoffe festgelegt. Mit Ausnahme von 1-Oktanol und OME₁ existieren insgesamt für die genannten Stoffe bereits Kraftstoffspezifikationen in Form von Normen oder, im Fall von OME₃₋₅, zumindest Vorschläge für eine Standardisierung. Damit ist ein Markteintritt deutlich vereinfacht.

Im Folgenden werden die vielsprechenden Routen basierend auf den Diskussionen in Kapitel 2 herausgestellt, aufgeteilt in Alkohole, Ether und Kohlenwasserstoffe. Passend zum in Kapitel 3.1 beschriebenen methodischen Bilanzraum sind die Edukte aller Syntheserouten H₂ und CO₂.

4.1 Alkohole

Für die Entwicklung neuer Syntheserouten basierend auf H₂ und CO₂ für höhere Alkohole werden die in Kapitel 2 aufgeführten Einzelprozesse zu Syntheserouten zusammengesetzt. Die in Abbildung 4-1 dargestellten Syntheserouten für Alkohole basierend auf H₂ und CO₂ wurden in einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit [239] entwickelt und bereits im begutachteten *Journal of CO₂ Utilization* (Elsevier) [62] veröffentlicht. Für die Teilprozesse, aus denen die jeweiligen Syntheserouten zusammengesetzt sind, existieren stets Literaturnachweise, wenn auch teilweise nur für die Synthese im Labormaßstab. Eine Übersicht über alle in Abbildung 4-1 dargestellten Teilprozesse inklusive technologischer Reife und zugehörigen Literaturstellen findet sich im Anhang D.1 in Tabelle A-21 und Tabelle A-22.

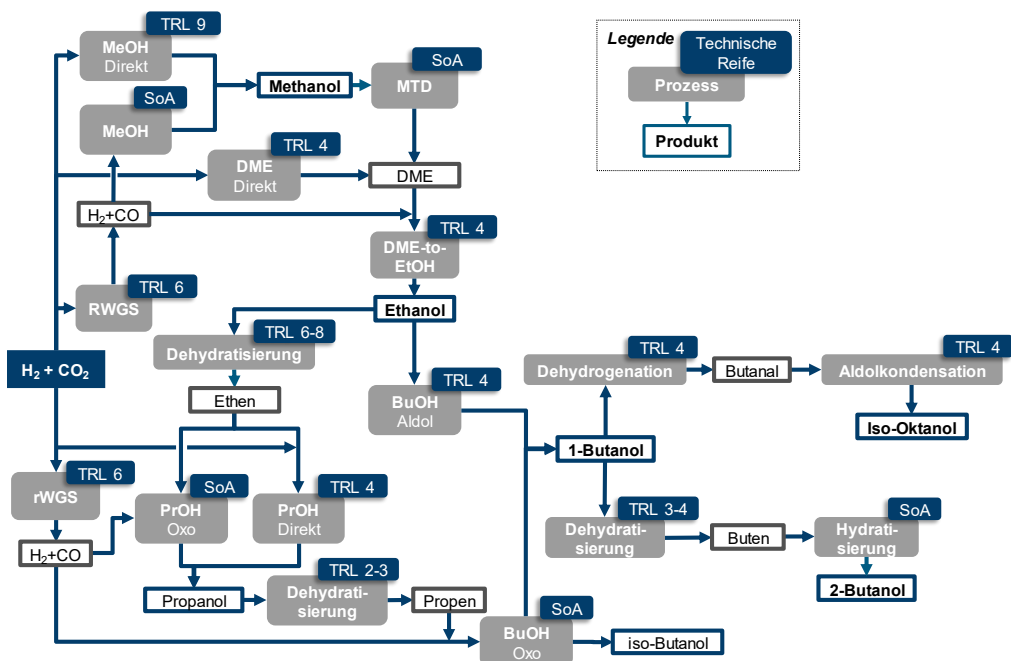


Abbildung 4-1: Vielsprechende Syntheserouten zu höheren Alkoholen [62]

Die Direktsynthese von Methanol aus H_2 und CO_2 hat bereits eine hohe technologische Reife (TRL 8; TRL 9 [163]). Für Ethanol basierend auf H_2 und CO_2 ist die Syntheseroute über DME und Synthesegas (vgl. Kapitel 2.4.3.3) zu bevorzugen. Denkbare Syntheserouten für Butanol innerhalb des PTL-Konzepts sind die Aldolkondensation und die Oxosynthese. Das für die Oxosynthese benötigte Propen stammt bei derzeitigen Verfahren aus der Petrochemie. Die Aldolkondensation scheint innerhalb des PTL-Konzepts energetisch günstiger und apparativ einfacher zu sein. In Kapitel 2.4.3.9 ist herausgestellt, dass derzeit keine geeignete Syntheseroute zu 1-Oktanol basierend auf H_2 und CO_2 existiert. Von der schrittweisen Hydroformylierung wird an dieser Stelle wegen der hohen Anzahl notwendiger Prozessschritte und damit Komplexität der Produktionskette abgeraten. Ein möglicher Syntheseweg könnte die Aldolkondensation ausgehend von 1-Butanol sein (TRL 1). Dies ist der aktuell kommerzielle Syntheseschritt für iso-Oktanol. Erst gezielte Katalysatortests können Aufschluss über Potenziale für die Synthese von 1-Oktanol geben. Mit der zur Verfügung stehenden Datenlage kann eine Chemieanlage für die Synthese von 1-Oktanol im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgelegt und simuliert werden. Anstelle der Synthese von 1-Oktanol wird dafür die Synthese zu iso-Oktanol näher untersucht und mit den anderen Syntheserouten verglichen. Wie in Tabelle A-6 im Anhang B.5 aufgeführt, sind die Kraftstoffeigenschaften von 1-Oktanol und iso-Oktanol sehr ähnlich, wobei iso-Oktanol eine etwas niedrigere Cetanzahl hat. Die Cetanzahlen beider Stoffe liegen allerdings deutlich unter dem in der Norm für Dieselmotorkraftstoffe EN 590 geforderten Wert.

Für die vergleichende Bewertung (Kapitel 7) mit Ethern und Kohlenwasserstoffen im Rahmen dieser Dissertation wurde für Methanol, Ethanol, 1-, 2-Butanol und iso-Oktanol jeweils die effizienteste bzw. technisch vielversprechendste Syntheseroute ausgewählt. Die Auswahl basiert auf im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Prozesssimulationen aller in Abbildung 4-1 dargestellten Teilprozessen bzw. Syntheserouten. Eine Auflistung der für diese Auswahl simulierter Teilprozesse findet sich in Tabelle A-21 und Tabelle A-22 im Anhang D.1. Zusätzlich zu den in Abbildung 4-1 dargestellten Teilprozessen bzw. Syntheserouten wurde wegen der bereits hohen technologischen Reife (TRL 8, siehe Kapitel 2.4.3.1) auch die Mixed-Alcohol-Synthesis (MAS) im Rahmen dieser Dissertation verfahrenstechnisch näher untersucht. Der Reaktor wurde basierend auf den Untersuchungen von Sahoo et al. [266] ausgelegt. Die Simulationsergebnisse für die MAS sind in Anhang D.2 aufgeführt. Durch eine innovativen Prozessauslegung unter Verwendung einer Expandereinheit sowie von Molekularsieben zur Bewältigung des Ethanol-Wasser-Azeotropes konnten höhere als in der Literatur [307, 308] bekannte Prozesswirkungsgrade erreicht werden. Den Simulationen zu Folge sind die Effizienzen jedoch verglichen mit den in Kapitel 2.5 aufgeführten Wirkungsgraden sehr gering (vgl. Anhang D.2), weshalb die MAS trotz des hohen TRL nicht für den Vergleich mit anderen potenziellen Elektrokraftstoffen herangezogen wird.

Für Methanol wurde auch wegen der hohen technologischen Reife und dem bereits erfolgreichen Technologieeinsatz die Direktsynthese aus H_2 und CO_2 gewählt. Die konventionelle Synthese via CO -Hydrierung würde die Vorschaltung eines RWGS-Reaktors benötigen, welcher mit TRL 6 ein niedrigeres TRL hat als die CO_2 -Hydrierung zu Methanol (TRL 8-9). Letztere bietet sogar einige reaktionstechnische Vorteile gegenüber der CO -Hydrierung, wie in Kapitel 2.4.3.2 aufgeführt. Die gewünschte Reaktion im RWGS-Reaktor ist endotherm (siehe Gl. A-1 im Anhang B.10) und außerdem

wären wegen des thermodynamischen Gleichgewichts hohe Temperaturen zu bevorzugen, was eine Feuerung oder elektrische Eduktvorheizung notwendig macht.

In Abbildung 4-2 sind die jeweiligen Syntheserouten mit den höchsten Wirkungsgraden [239] dargestellt. Das minimale TRL der Syntheseschritte ist 4, was bedeutet, dass der Syntheseschritt bereits im Labormaßstab erfolgreich gezeigt wurde. Die Prozessauslegung der in Abbildung 4-2 dargestellten Routen ist im Kapitel 5 vorgestellt.

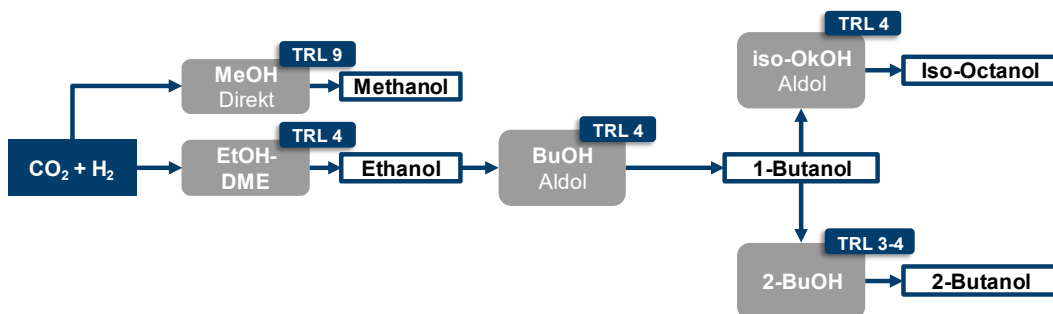


Abbildung 4-2: Selektierte Syntheserouten zu Methanol, Ethanol, 1-/2-Butanol und iso-Oktanol

Für den angestrebten gegenüberstellenden Vergleich der verschiedenen PTL-Syntheserouten wurden die in Abbildung 4-2 dargestellten Syntheserouten herangezogen, weshalb auch nur für diese in Kapitel 5 die Prozesssimulationen beschrieben werden.

4.2 Ether

Zielprodukte der Ethersynthese sind DME, OME₁ und OME₃₋₅. Wie in Tabelle 4-1 aufgeführt, liegt mit der ISO 16861 [384] für DME bereits ein Kraftstoffstandard vor. Für OME₁ liegt kein Standard vor und für OME₃₋₅ mit der DIN 51699 [423] lediglich ein Vorschlag für einen Kraftstoffstandard. Sowohl DME als auch OME₁ sind teilweise Zwischenprodukte auf den in Abbildung 2-5 dargestellten Syntheserouten zu OME₃₋₅.

Stand der Technik für die DME-Herstellung ist die Dehydratisierung von Methanol. Auch die CO₂-Hydrierung zu DME ist möglich, das TRL ist allerdings nur bei 4. Nach Otto [272] und Atsonios et al. [308] ist die Direktsynthese aus H₂ und CO₂ zwar theoretisch leicht effizienter, die verfahrenstechnische Umsetzung ist allerdings deutlich komplexer. So ist im Fall der Direktsynthese eine kryogene Stofftrennung bei < -50 °C notwendig. Im Fall des von Otto [272] ausgelegten Verfahrens mit einem Reaktordruck von 30 bar benötigt die kryogene Stofftrennung einen elektrischen Energieaufwand von 0,228 kWh_{el}/kg_{DME}. Verglichen mit dem Heizwert des eingesetzten H₂ sind dies 2,6 %. Zudem werden mindestens zwei Destillationskolonnen mit erhöhten Betriebsdrücken (30 bar) benötigt und wegen des bifunktionellen Katalysators ist mit der verstärkten Bildung von Nebenprodukten zu rechnen. Bei einem Reaktordruck von 50 bar ist die Temperatur der kryogenen Trennung zwar nicht ganz so tief, allerdings müsste im Verdampfer der ersten Aufreinigungs Kolonne hinter dem Reaktor Wärme bei einer Temperatur > 260 °C bereitgestellt werden [272]. Dies ist mit den in Tabelle 3-1 aufgeführten Betriebsmitteln nicht möglich, weshalb eine Hochtemperaturwärmeezufuhr gebraucht werden würde. Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl die DME-

Direktsynthese aus H_2 und CO_2 als auch die konventionelle DME-Synthese aus Methanol simuliert, wovon letztere im Kapitel 5 vorgestellt und für den Vergleich mit den anderen Syntheserouten zu Elektrokraftstoffen herangezogen wird. Methanol wird dabei aus H_2 und CO_2 synthetisiert.

Für die Synthese von OME_{3-5} werden alle in Abbildung 2-5 dargestellten Routen ausgewählt. Ein fundierter techno-ökonomischer Vergleich der drei Routen wurde bislang nicht veröffentlicht. Wie in Kapitel 2.4.4.4 erklärt, existieren neben den dargestellten Routen A, B und C noch weitere Syntheserouten, die ebenfalls alle auf Methanol basieren. Die Routen A, B und C werden ausgewählt, weil die Simulationen validiert werden können und ausreichend Informationen für vollständige Prozessauslegungen vorliegen. Im Anhang D.3 sind die Literaturstellen sowie TRL zu den Teilprozessen entlang der drei Syntheserouten zusammengefasst aufgeführt. Die Synthese von OME_1 wurde basierend auf dem von Drunsel [440] entwickelten Verfahren ($TRL \geq 5$) ausgelegt, welches mehrfach in der Literatur [419, 421, 455, 473] für die Synthese von OME_1 vorgeschlagen wird. Für die Trioxansynthese (Route B, C) wird in dieser Arbeit mit dem Ziel der Effizienzsteigerung ein neuartiges Verfahren zur Trioxansynthese (TRL 5) [428] in Betracht gezogen, welches im Gegensatz zum konventionellen Extraktionsverfahren ausschließlich destillative Aufreinigungsschritte aufweist. Der Prozess von Grützner [428] (bzw. Grützner et al. [429]) wurde dabei bereits mehrfach in der Literatur [419, 420, 453, 574, 575] für die Trioxansynthese auf den OME_{3-5} -Syntheserouten vorgeschlagen. Für die Synthese von OME_{3-5} via Route C aus DME und Trioxan ist kein Verfahren bekannt, weshalb in dieser Arbeit ein Verfahren basierend auf den Laborergebnissen von Haltenort et al. [468] entwickelt wird.

4.3 Kohlenwasserstoffe

Konventioneller Otto- und Dieselmotorkraftstoff sowie Flugturbinentreibstoff besteht zum großen Teil bzw. fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen. Wie in Tabelle 4-1 aufgeführt, gibt es für synthetischen Diesel und Kerosin eigene Standards. Für synthetisches Benzin liegt derzeit kein spezieller Standard vor, weshalb hier die konventionelle Norm EN 228 das Zielprodukt definiert.

Bereits weit entwickelte Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen sind das FT-Verfahren sowie die katalytische Umsetzung von Methanol bzw. DME (MTG-Verfahren). Zwar existieren für FT-Verfahren auch Katalysatoren, bei denen größere Mengen Benzinmoleküle entstehen [509], die CO_2 -Hydrierung erfolgt beim FT-Verfahren allerdings endotherm bei hohen Temperaturen im RWGS-Reaktor. Für die Wärmebereitstellung müssen diese Reaktoren bzw. die Edukte elektrisch oder thermisch via Feuerung beheizt werden. Bei der Benzinsynthese aus H_2 und CO_2 via des MTG-Verfahrens dagegen erfolgt die CO_2 -Hydrierung durch die exotherme Methanolsynthese. Zudem ist ein MTG-Prozess mit vorgeschalteter Methanolsynthese apparativ einfacher und hinsichtlich des Wunschprodukts selektiver als ein FT-Verfahren mit vorgeschaltetem RWGS. Deshalb wird für die Synthese von Ottokraftstoffen das MTG- und nicht das FT-Verfahren betrachtet.

Zwar ist mit dem MTO-Verfahren auch die Synthese von Diesel und Kerosin über das Zwischenprodukt Methanol möglich, allerdings existieren mit der EN 15940 [108] und der ASTM D7566 (FT-SPK) [160] bereits Standards für Diesel und Kerosin produziert mit dem FT-Verfahren. Für beide Kraftstoffe ist das FT-Verfahren bereits großtechnisch im Einsatz und die Verschaltung mit einem RWGS-Reaktor für den Einsatz von H_2/CO_2 anstelle von H_2/CO als Edukt wurde bereits erfolgreich

demonstriert. Von der Verschaltung des FT-Verfahrens mit einer SOEC [211-213], wie bereits von der Sunfire GmbH demonstriert [50] oder einer Ko-SOEC [211, 214, 215] wird im Rahmen dieser Arbeit abgesehen, da es zum einen nicht zum Bilanzraum passt und zum anderen die direkte Vergleichbarkeit mit den anderen Syntheserouten beeinträchtigt.

Wie in den Kapiteln 2.2.4 und 2.4.5 aufgeführt sind für Kerosin vom Typ Jet-A und Jet-A1 mit ATJ-SPK nach der ASTM D7566 [164] auch Beimischungen erlaubt, die über Oligomerisierungsreaktionen ausgehend von Ethanol und Butanol hergestellt werden. Ausgehend von H_2 und CO_2 ist die Gesamtroute des ATJ-SPK-Verfahrens im Vergleich zum FT-SPK-Verfahren deutlich komplizierter und hat wegen der technologisch unausgereiften Alkoholsynthesen gleichzeitig eine deutlich geringere technologische Reife, weshalb die ATJ-Route im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wird.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass Atsonios et al. [576] eine neuartige Syntheseroute veröffentlichten, bei dem die MAS mit dem ATJ-Verfahren kombiniert wird. Auf die MAS folgt dabei eine Alkoholkondensation via Guerbert-Reaktion, eine Dehydratation, dann eine Oligomerisierung der Olefine und anschließend eine Hydrierung der Oligomere. Zwar hat das Verfahren im Vergleich zum FT-Verfahren das Potenzial einer höheren Selektivität hinsichtlich Kerosin, allerdings sind deutlich mehr Prozessschritte notwendig, welche gleichzeitig eine niedrigere technologische Reife haben.

Seitens der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen wurde im Rahmen dieser Arbeit nur der MTG-Prozess betrachtet. Allerdings könnte auch beispielsweise der MTO- und der MOGD-Prozess (vgl. Kapitel 2.4.5.1) innerhalb passender Syntheserouten sinnvoll sein. Dieser wird aber auf Grund der niedrigeren Produktselektivität nicht betrachtet. Auch für die Synthese der Zwischenprodukte Ethen und Propen für die Alkoholsynthese via Hydroformylierung (Oxosynthese) ist das MTO-Verfahren eine Alternative zur Alkohol-Dehydratisierung. Liegt durch Einsatz des MTO-Verfahrens Ethen vor, könnte die Ethanol-Synthese durch die Hydratisierung von Ethen erfolgen, was ein industriell etablierter Prozess ist. Ethen ist heutzutage die meistproduzierte organische Grundchemikalie und beispielsweise Grundstoff für viele Kunststoffe, was die Relevanz des Verfahrens bei der Abkehr vom kommerziellen Steamcracken von erdölbasierten Kohlenwasserstoffen steigern könnte.

4.4 Ergebnis der Selektion

Abbildung 4-3 fasst die Syntheserouten zu höheren Alkoholen, Ethern und Kohlenwasserstoffen ausgehend von H_2 und CO_2 zusammen, die im Rahmen dieser Arbeit techno-ökonomisch untersucht und gegenübergestellt werden, und wurde bereits vorveröffentlicht [63]. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, werden für die Synthese höherer Alkohole im Rahmen dieser Arbeit auch weitere Syntheserouten untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit zwar diskutierte aber herstellungsseitig nicht weiter analysierte Kraftstoffe sind zusammengefasst im Anhang D.5 aufgeführt.

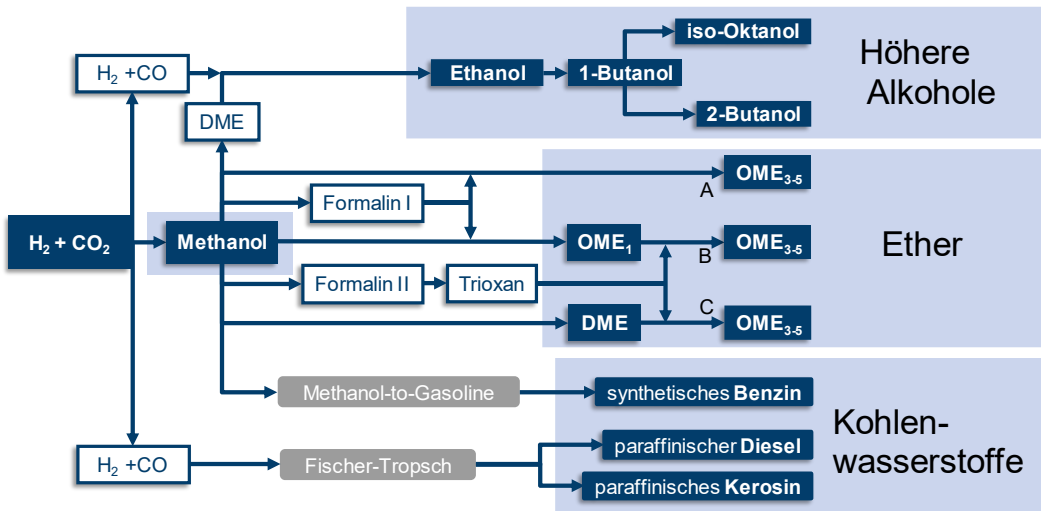
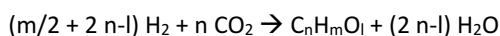


Abbildung 4-3: Selektierte Synthesepfade für den gegenüberstellenden Vergleich

4.5 Maximal mögliche Wirkungsgrade

Vor der eigentlichen verfahrenstechnischen Analyse erfolgt zur Potenzialabschätzung eine Analyse der maximal erreichbaren Wirkungsgrade der Synthesen. Diese Analyse dient der Beurteilung hinsichtlich des theoretisch maximal möglichen bzw. erreichten Optimierungsgrades eines Prozesses. Dazu werden an dieser Stelle die in Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Wirkungsgrade für den chemischen Umsetzungsgrad η_{LHV} (Gl. 3-2) sowie der Power-to-Fuel-Effizienz η_{PTL} (Gl. 3-5) verwendet. Da die von der Anlage benötigte Energie an dieser Stelle zunächst nicht berücksichtigt wird, ist der Anlagenwirkungsgrad η_A (Gl. 3-3) gleich dem chemischen Umsetzungsgrad η_{LHV} . Der Effizienzfaktor f (Gl. 3-4) ist dementsprechend 1. Zur Bestimmung des Eduktbedarfs wird die Nettoreaktionsgleichung (Gl. 4-1) der theoretischen Direktsynthese aus H_2 und CO_2 verwendet, welche für die beschriebenen Syntheserouten zu Alkoholen (siehe Kapitel 2.4.3), DME (siehe Kapitel 2.4.4.2) und Kohlenwasserstoffen (siehe Kapitel 2.4.5) passend ist. Unter der Annahme einer 100 %igen Ausbeute wird mittels Gleichung 3-2 der maximal mögliche chemische Umsetzungsgrad $\eta_{LHV,max}$ berechnet. Dieser gibt an, wieviel der Energie, die in Form des Heizwertes im Edukt Wasserstoffs gespeichert ist, maximal im Heizwert des Elektrokraftstoffs gespeichert werden kann.



Gl. 4-1

Die Verwendung von RWGS-Reaktoren, beispielsweise für die Fischer-Tropsch-Synthese mittels Synthesegas, ändert die Nettoreaktionsgleichung unter der Annahme einer Produktselektivität von 100 % nicht. Ebenso ändern die Teilprozesse für die Zwischenprodukte die Nettoreaktionsgleichung nicht, da unter der Annahme einer 100 %igen Selektivität Wasser stehts das einzige Nebenprodukt ist. Dies gilt beispielsweise sowohl für jegliche Aldolkondensationen (vgl. Abbildung A-3 im Anhang B.6), die Synthese von Ethanol via DME und Synthesegas und die indirekte DME-Synthese via Methanol. Im Fall von OME_n wird der Schritt der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.4.4.4), weshalb hier die Gleichung 4-1 nicht gilt.

In Tabelle 4-2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Heizwerte sowie die berechneten Werte für $\eta_{\text{LHV,max}}$ der C_1 -, C_2 -, C_4 - und C_8 -Alkohole, von DME, OME_1 , OME_3 , OME_4 , OME_5 und von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ als durchschnittliches bzw. repräsentatives Molekül von FT-Dieselmotorkraftstoff aufgeführt. Die gezeigten Werte sind im Anhang D.6 in Tabelle A-25 und Tabelle A-26 nochmal zusammen mit Vergleichswerten aus der Literatur aufgeführt. Eine Erklärung zur Wahl der Heizwerte folgt noch.

Tabelle 4-2: Heizwerte und maximal mögliche chemische Umsetzungsgrade für die verschiedenen Elektrokraftstoffe

Komponente (Reinstoffe)	Unterer Heizwert (LHV) MJ/kg (QVALNET)	$\eta_{\text{LHV,max}}$ (nach Gl. 4-1)
Wasserstoff	119,9575	1
Methanol	19,91751	0,8797
Ethanol	26,80759	0,8511
1-Butanol	33,10722	0,8341
2-Butanol	32,99929	0,8314
1-Oktanol	37,58725	0,8434
iso-Oktanol	37,56498	0,8429
DME	28,83498	0,9155
OME_1	23,65191	0,8269
OME_3	19,6 [59]	0,7356
OME_4	19,0 [59]	0,7253
OME_5	18,5 [59]	0,7147
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (repräsentatives FT-Diesel-Molekül [118])	43,94625	0,8398

Klarer Vorteil der höheren Alkohole gegenüber Methanol sind die höheren volumetrischen Heizwerte (siehe auch Tabelle A-5 und Tabelle A-6 im Anhang B.5). Allerdings sind die Syntheserouten komplexer und weniger technisch ausgereift, wie in Kapitel 2.4.3 vorgestellt. Besonders bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen via FT ist die Annahme einer Selektivität von 100 % eine starke Vereinfachung, da aus reaktionstechnischen Gründen immer eine Produktverteilung anfällt (vgl. Kap. 2.4.5.2). Der MTG-Prozess dagegen ist zwar selektiver, aber auch hier entstehen Gase als Nebenprodukte. Seitens der OME_n wäre Tabelle 4-2 zu Folge OME_1 zu bevorzugen, da es sowohl den

höchsten Heizwert (LHV) als auch den höchsten $\eta_{\text{LHV,max}}$ hat. Wie in Kapitel 2.4.4.3 diskutiert, sind allerdings wegen der Kraftstoffeigenschaften fahrzeugseitig OME₃₋₅ zu bevorzugen.

Beim Vergleich der in Tabelle 4-2 aufgeführten $\eta_{\text{LHV,max}}$, fällt zunächst auf, dass sich diese unterscheiden, obwohl stets die Nettoreaktionsgleichung, also eine Direktsynthese aus H₂ und CO₂, betrachtet wird. Die Summenformeln der Stoffpaare Ethanol und DME, 1-Butanol und 2-Butanol sowie 1-Oktanol und iso-Oktanol sind zwar identisch, die unteren Heizwerte sowie die $\eta_{\text{LHV,max}}$ unterscheiden sich allerdings. Der Grund liegt in der Definition des unteren Heizwertes, bei dem es sich um die durch vollständige Verbrennung zu gasförmigen Verbrennungsprodukten maximal nutzbare Wärmemenge ohne Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfs handelt. Die Werte beziehen sich dabei auf Standardbedingungen (25 °C und 1 atm). Bei diesen Bedingungen ist DME gasförmig. Zur Wärmefreisetzung durch Verbrennung muss DME lediglich auf die Verbrennungstemperatur erhitzt werden. Bis auf Wasserstoff liegen die anderen in Tabelle 4-2 aufgeführten Stoffe dagegen unter Standardbedingungen flüssig vor und müssen zur Verbrennung auf Verdampfungstemperatur erhitzt, verdampft und anschließend auf Verbrennungstemperatur erhitzt werden. Die notwendige brennstoffspezifische Erhitzung und Verdampfung und damit die brennstoffspezifische Wärmekapazität, Verdampfungstemperatur und Verdampfungsenthalpie beeinflussen demnach die effektive Wärmeausbeute, weshalb sich die LHV und somit die $\eta_{\text{LHV,max}}$ auch bei gleicher Summenformel unterscheiden.

Hier zur Verdeutlichung eine kurze Rechnung (veranschaulicht in Abbildung A-8 im Anhang D.6): Die aufzubringende Wärme zur isobaren Erwärmung auf Verdampfungstemperatur von 64 °C und anschließende Verdampfung von Methanol ausgehend Standardbedingungen (25 °C und 1 atm) beträgt 1,324 MJ/kg_{MeOH}. Wird dieser gasförmige Zustand (mit $\text{LHV}_{\text{g},64^\circ\text{C}} = (19,917 + 1,324) \text{ MJ/kg}_{\text{MeOH}}$) für die Berechnung des $\eta_{\text{LHV,max}}$ verwendet, so ergibt sich ein Wert von $\eta_{\text{LHV,max}} = 0,937$. Dieser Wert liegt über dem $\eta_{\text{LHV,max}}$ für DME (vgl. Tabelle 4-2). Für den gasförmigen Zustand ist demnach die H₂-basierte Herstellung von Methanol effizienter als die H₂-basierte Herstellung von DME über das Zwischenprodukt Methanol. Hier nochmal andersherum betrachtet: Wird DME ausgehend von 25 °C und 1 bar isotherm verflüssigt, so stellt sich unter Wärmeabgabe von 0,408 MJ/kg_{DME} ein Druck von 5,909 bar ein. Wird dieser flüssige Zustand (mit $\text{LHV}_{\text{fl},6 \text{ bar}} = (28,835 - 0,408) \text{ MJ/kg}_{\text{DME}}$) für die Berechnung des $\eta_{\text{LHV,max}}$ verwendet, so ergibt sich ein Wert von $\eta_{\text{LHV,max}} = 0,903$. Dieser Wert liegt über $\eta_{\text{LHV,max}}$ für Methanol (vgl. Tabelle 4-2).

Beim Einsatz als Kraftstoff wird DME ähnlich wie LPG gehandhabt (vgl. Kapitel 2.4.4.1). Die Speicherung erfolgt demnach verflüssigt in einem Drucktank. Bei Betrachtung eines größeren Bilanzraums, beispielsweise bei „well-to-tank“-Analysen, müsste gegebenenfalls die praktikable Speicherung und die damit verbundene Verringerung des Energiegehalts mitberücksichtigt werden. Da für den angestrebten Vergleich im Rahmen dieser Arbeit der spezifische Energiegehalt auf einen bestimmten Punkt bezogen werden muss, wird im Folgenden weiterhin der untere Heizwert verwendet. Mit $\eta_{\text{LHV,max}} = 91,6 \%$ hat die DME-Synthese den höchsten maximalen chemischen Umsetzungsgrad und bietet damit bezogen auf den unteren Heizwert das größte Potenzial zur Energiespeicherung. Wie in Abbildung 4-3 gezeigt, ist DME ein Folge- bzw. Veredelungsprodukt von Methanol. Methanol hat mit $\eta_{\text{LHV,max}} = 88,0 \%$ an dieser Stelle einen niedrigeren Wert, was auch in Einklang mit Literaturangaben ist (vgl. Tabelle A-25 im Anhang D.6). Analog zu den $\eta_{\text{LHV,max}}$ sind auch

die $\eta_{\text{PTL,max}}$ von DME höher als von Methanol (vgl. Tabelle 3-3 im Kapitel 3.2.3). Demnach kann es bei energetischer Betrachtung mit Hilfe des Heizwertes sein, dass ein Folge- bzw. Veredelungsprodukt (z.B. DME) in der Herstellung effizienter und günstiger ist als das Zwischenprodukt (z.B. Methanol). Die in Tabelle 4-2 aufgeführten Werte sind damit plausibel.

Den niedrigsten Wert hat OME₅ mit $\eta_{\text{LHV,max}} = 71,5 \%$, was an der notwendigen oxidativen Dehydrierung von Methanol zum Zwischenprodukt Formaldehyd (FA) liegt. Mit wachsender Kettenlänge der OME_n werden mehr FA-Bausteine pro OME_n-Molekül bzw. pro kg_{OME3-5} benötigt, weshalb die Werte für $\eta_{\text{LHV,max}}$ mit wachsender Kettenlänge n der OME_n fallen.

Einfluss der Heizwerte auf den Wirkungsgrad

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die verwendeten Heizwerte einen signifikanten Einfluss auf den berechneten Wirkungsgrad haben können. Damit möglichst alle Heizwerte aus einer Quelle stammen, werden im Rahmen dieser Arbeit in der Regel die von Aspen Plus® ausgegebenen Werte der Komponenteneigenschaft (Property Set) QVALNET für die Heizwerte der Komponenten verwendet (siehe Tabelle 4-2). Die mittels der Funktion QVALNET ermittelten Heizwerte sind zusammen mit Literaturwerten im Anhang D.5 (Tabelle A-25 und Tabelle A-26) aufgeführt. OME_n mit $n \geq 2$ sind allerdings nicht in den Aspen Plus® Datenbanken vorhanden und die Werte werden innerhalb des Programms nicht angegeben, weshalb hier auf Literaturwerte zurückgegriffen wird. In Tabelle 4-3 sind die Literaturwerte aus einer repräsentativen deutschen [59] und einer repräsentativen chinesischen Quelle [116] aufgeführt. Die Werte sind weniger gerundet auch im Anhang D.5 (Tabelle A-25) zu finden. Für OME₁ liegt der von Aspen Plus® ausgegebene Wert näher am Wert von Lautenschütz et al. [59], weshalb für OME₃₋₅ im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls die Werte von Lautenschütz et al. [59] verwendet werden. Zum Vergleich hat das von der ASG importierte OME₃₋₅ laut vorliegendem Prüfbericht [422] einen Heizwert von 19,26 MJ/kg.

Tabelle 4-3: Heizwerte von OME_n laut verschiedener Quellen

		DME	OME ₁	OME ₃	OME ₄	OME ₅
Lautenschütz et al. [59]	MJ/kg	-	23,3	19,6	19,0	18,5
Liu et al. [116]		27,33	22,44	19,14	18,38	17,86
Aspen Plus® (QVALNET)		28,83	23,65	-	-	-
Prüfbericht der ASG [422]		-	-	19,26		

Die von Lautenschütz et al. [59] angegebenen Heizwerte für OME₃₋₅ liegen 2,4-3,6 % über denen von Liu et al. [116]. Das hat zur Folge, dass sich die mit Hilfe der in Tabelle 3-2 aufgeführten Wirkungsgrade je nach gewählter Literaturquelle für diese beiden Fälle auch um 2,4-3,6 % unterscheiden. Auf die Prozesssimulationen selbst haben die Heizwerte der Ether keinen Einfluss.

In Kapitel 4 wurden basierend auf dem in Kapitel 2 vorgestellten Stand der Technik und Forschung vielversprechende Syntheserouten selektiert, die im Rahmen dieser Arbeit techno-ökonomisch verglichen werden sollen. Zudem erfolgten eine Abschätzung und Diskussion maximal erreichbarer Wirkungsgrade. Die verfahrenstechnischen und ökonomischen Analysen werden in den folgenden Kapiteln 5 und 6 vorgestellt. Die abschließend Auswertung erfolgt im Kapitel 7.

5 Verfahrenstechnische Analyse der Syntheserouten

Im Folgenden werden die in Kapitel 4 selektierten Syntheserouten für Elektrokraftstoffe mit Hilfe des Simulationsprogramms Aspen Plus® verfahrenstechnisch ausgelegt und analysiert.

Die selektierten Produkte sind:

- Methanol, Ethanol, 1-/2-Butanol, iso-Oktanol
- DME, OME₃₋₅
- FT-Diesel, FT-Kerosin, MTG-Ottokraftstoff

Die Teilprozesse der Syntheserouten zu diesen Produkten sind bereits in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-3 in Kapitel 4 dargestellt und im Anhang D.1, D.3 und 0 inklusive technologischer Reife und Referenzen aufgeführt. Die Elektrokraftstoffe als Produkte der Syntheserouten sollen jeweils weitestgehend die in Tabelle 4-1 aufgeführten Normen erfüllen. Wenn nicht anders vermerkt ist der Zielwert für die Produktreinheit 99,9 Gew.-% (vgl. Kapitel 3.2.1).

Um realitätsgetreue Prozesssimulationen der OME_n-Syntheseverfahren in Aspen Plus® zu ermöglichen, werden im Kapiteln 5.1 für die Simulation in Aspen Plus® fehlende Stoffdaten generiert sowie ein thermodynamisches Modell entwickelt. Das Modell wird in Microsoft Excel und Aspen Plus® implementiert und mit Literaturmessdaten validiert. Zur Berücksichtigung von Wachsen beim Fischer-Tropsch-Verfahren werden im Kapitel 5.2 entsprechende Stoffdaten generiert.

Die Verfahrenssimulationen, die das Herzstück der vorliegenden Arbeit bilden, werden im Kapitel 5.3 beschrieben. Bei Beschreibung der Auslegung der jeweiligen Prozesse und Teilprozesse wird zunächst der Reaktionsmechanismus beschrieben, dann erfolgt die Verfahrensauslegung und Simulation in Aspen Plus®, auf der die anschließende Prozessbewertung beruht. Wie in Kapitel 3.2.1 erklärt, werden die einzelnen Teilprozesse der Syntheserouten modular ausgelegt, optimiert und bewertet und im Anschluss zu Syntheserouten zusammengesetzt. Anschließend erfolgt eine globale Energieintegration sowie Bewertung der jeweiligen Syntheserouten. Die Bilanzierung der Syntheserouten zu Alkoholen und Ethern erfolgt in den Kapiteln 5.4 und 5.5. Beim FT- und beim MTG-Prozess entfällt die Zusammensetzung aus Teilprozessen. Für die Auslegung der Prozesse wurde ein weitgehend einheitlicher und geeigneter Detaillierungsgrad gefunden, der allerdings wegen der deutlich unterschiedlichen Datenlage variieren kann. Im Vergleich zur Literatur ist der Detaillierungsgrad bereits hoch. An gegebener Stelle bzw. im Anhang wird beschrieben, wie sich der Detailgrad einzelner Prozesse noch weiter erhöhen lässt.

5.1 Stoffdaten und thermodynamisches Modell für die Ethersynthese

Um die Auslegung und Analyse der OME₃₋₅-Syntheserouten basierend auf Simulationen in Aspen Plus® zu ermöglichen, müssen zwei grundlegende Aspekte betrachtet werden:

- die Ermittlung bzw. Generierung fehlender Stoffdaten und
- die Entwicklung und Implementierung eines thermodynamischen Modells, das die Oligomerisationsreaktionen von formaldehydhaltigen Stoffsystemen berücksichtigt.

Beides wurde unter anderem in einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit [577] erarbeitet. Sowohl die Stoffdaten als auch das thermodynamische Modell wurden darüber hinaus in einer weiteren Masterarbeit [550] weitergehend validiert. Die Besonderheit dieses thermodynamischen Modells ist, dass es das in Abbildung 2-6 (S. 57) gezeigte System an Gleichgewichtsreaktionen auch außerhalb der Reaktionszonen im Simulationsmodell berücksichtigt. Die Stoffeigenschaften der fehlenden Stoffe (vgl. Tabelle 2-9) werden basierend auf den Strukturformeln und den Normalsiedepunkten mit geeigneten Methoden geschätzt, wobei die Normalsiedepunkte der MG_n und HF_n mit $n > 1$ in der Literatur nicht bekannt sind. Die Vorgehensweise wird in 5.1.1 vorgestellt. Zur Verwendung einiger Stoffe innerhalb des thermodynamischen Modells müssen dabei eigentlich in den Datenbanken von Aspen Plus® vorhandene Stoffdaten verändert bzw. an das thermodynamische Modell angepasst werden.

Zur Beschreibung des thermodynamischen Phasenverhaltens der Stoffsysteme spielen vor allem wässrige und methanolhaltige Formaldehydlösungen eine wichtige Rolle. In diesen komplexen Stoffsystemen liegen die Methylenglykole MG_n und Hemiformale HF_n vor, welche das Phasenverhalten signifikant verändern. Die Modellierung der Stoffsysteme FA-Wasser und FA-MeOH kann mit dem Modell nach Maurer [471] durchgeführt werden. Das Modell basiert auf der UNIFAC-Methode in Kombination mit einer idealen Gasphase. Außerdem hat Maurer [471] die Gleichgewichtskonstanten der Oligomerisationsreaktionen mit temperaturabhängigen Gleichungen korreliert. Das resultierende Gleichungssystem hat Zirkelbezüge und ist nur iterativ lösbar.

Zur Gewährleistung eines ausreichenden Verständnisses des vorliegenden Stoffsystems sowie der notwendigen iterativen Berechnungen wird das thermodynamische Modell zunächst in Microsoft Excel implementiert. Mit einem in VBA programmierten Iterationsalgorithmus werden auftretende Konvergenzprobleme gelöst und schließlich die Diagramme der Phasengleichgewichte der Stoffsysteme FA-W und FA-MeOH generiert. Das Modell wird über den Vergleich der berechneten Phasendiagramme mit experimentellen Literaturdaten validiert.

Die Einbindung des Modells nach Maurer [471] in Aspen Plus® wird durch eine Vorlage ermöglicht, welche die Korrelationsparameter der Gleichgewichtskonstanten als Eingangsgröße übernimmt. Das zugehörige Gleichungsformat entspricht jedoch nicht dem von Maurer [471], weshalb eine zusätzliche Ausgleichsrechnung angewendet wird, um beide Formate ineinander zu überführen. Die mit Aspen Plus® erzeugten Phasengleichgewichte repräsentieren die experimentellen Daten teilweise noch besser als die in Microsoft Excel implementierte UNIFAC-Methode. Zur Beschreibung der restlichen Stoffsysteme werden die Veröffentlichungen weiterer Autoren verwendet. Die Trioxan, Methylal und OME_n enthaltenden Stoffsysteme können so auch dargestellt werden und werden ebenfalls mit vorhandenen, experimentellen Daten validiert. Für die Darstellung der Phasengleichgewichte mit Dimethylether treten allerdings noch Modellierungsschwierigkeiten auf, die vorerst offenbleiben. Wie mit diesen umgegangen werden kann, wird anhand von Fallunterscheidungen näher diskutiert.

Die oben beschriebene Methodik wird im Folgenden näher erläutert.

5.1.1 Generierung fehlender und Anpassung vorhandener Stoffdaten der Ethersynthese

Wie in Kapitel 2.4.4.5 aufgezeigt, fehlen in den Aspen Plus® Datenbanken die Stoffdaten der Stoffe OME₂₋₁₀, MG_n und HF_n. Um die Simulation der OME₃₋₅-Synthesen zu ermöglichen, müssen die fehlenden Stoffdaten mittels Literaturquellen und durch die Verwendung von Vorhersagemodellen bestimmt werden. Dazu wird in dieser Arbeit die in Aspen Plus® integrierte Gruppenbeitragsmethode PCES (Property Constant Estimation System) [578] verwendet. Um Aussagen bezüglich der Genauigkeit der Vorhersagemodelle zu treffen, wurden die in den Datenbanken von Aspen Plus® vorhandenen und für die vorliegende Arbeit relevanten Stoffe OME₁, DME und Trioxan ausgewählt und mit den jeweiligen durch die Vorhersagemodelle geschätzten Stoffdaten verglichen. Die dementsprechende Berechnung und die Auswertung sind im Anhang E.1 aufgeführt. Demnach lässt sich die relative Abweichung von vorhergesagten Daten zu Daten aus der Aspen Plus®-Datenbank teilweise stark reduzieren, wenn neben der Molekülstruktur ebenfalls der Normalsiedepunkt der Komponenten vorliegt.

Neben der Generierung unbekannter Stoffdaten mussten im Rahmen dieser Arbeit auch Stoffdaten von Komponenten, die in den Datenbanken von Aspen Plus® vorhanden sind (vgl. Tabelle 2-9) und programmseitig zur Verfügung stehen, manuell geändert werden, um sie innerhalb des entwickelten thermodynamischen Modells verwenden zu können. Dazu werden die Dampfdrücke der Komponenten Wasser, MeOH, FA, OME₁ und Trioxan auf Basis experimenteller Daten aus verschiedenen Literaturquellen durch temperaturabhängige Dampfdruckgleichungen korreliert (siehe Anhang E.2).

Wie Abbildung A-9 im Anhang E.2 zeigt, besitzt FA im Vergleich zu den anderen Stoffen einen hohen Dampfdruck und ist demnach sehr flüchtig. Das liegt vor allem an dem niedrigen Siedepunkt von -19,1 °C (vgl. Tabelle A-28 im Anhang E.2). In den vorliegenden Stoffsystemen sollte Formaldehyd daher größtenteils in der Gasphase vorliegen. Aufgrund von Oligomerisationsreaktionen (vgl. Abbildung 2-6) ist dies in der Realität jedoch nicht immer der Fall.

5.1.1.1 Stoffdaten der OME_n

In diesem Abschnitt werden die fehlenden Stoffdaten der OME_n mit $n > 1$ ermittelt. Boyd [579] hat die Dampfdrücke von OME₂₋₅ experimentell ermittelt und durch eine Dampfdruckgleichung (Gleichung 5-1) korreliert.

$$\ln\left(\frac{p}{kPa}\right) = A + \frac{B}{T/K + C} + D \cdot \ln(T/K) \quad \text{Gl. 5-1}$$

Zur Bestimmung der fehlenden Normalsiedepunkte von OME₆₋₁₀ wurde eine lineare Regression anhand der nach Boyd [579] gegebenen Korrelationsparameter durchgeführt (siehe Abbildung A-10, Abbildung A-11, Abbildung A-12 im Anhang E.3). Die Korrelationsparameter bezüglich OME₃ werden als Diskrepanz identifiziert und für die Regression nicht berücksichtigt. Die gegebenen bzw. berechneten Korrelationsparameter der Dampfdruckgleichung (Gleichung 5-1) sowie die Normalsiedepunkte für OME₂₋₁₀ sind in Tabelle A-29 im Anhang E.3 aufgeführt und werden in Aspen Plus® implementiert, wodurch die interne Vorhersagemethode PCES von Aspen Plus® genutzt werden kann, um die restlichen Stoffdaten zu modellieren. Zu diesen Stoffdaten zählen neben kalorischen

Größen und Parametern zur Berechnung von Phasengleichgewichten auch Flüssigkeitsdichten, Wärmekapazitäten und weitere physikalische Parameter. Aufgrund der Verfügbarkeit werden für die temperaturabhängigen molaren Verdampfungsenthalpien und die isobaren molaren Wärmekapazitäten des idealen Gases der OME_n aus der Literatur [455] bekannte Korrelationen (siehe Anhang E 3.1) in Aspen Plus® implementiert.

5.1.1.2 Stoffdaten von Methylenglykolen und Hemiformalen

Methylenglykole (MG_n) und Hemiformale (HF_n) können nicht in reiner Form gewonnen werden. Die Oligomere existieren nur in der FA-Lösung und sind instabil, da sie unmittelbar nach ihrer Entstehung weiter reagieren. Deshalb können die Stoffdaten mit physikalischen Messmethoden nicht unmittelbar bestimmt werden. Nur die Molekülstrukturen sind bekannt. Maurer [471] hat die Dampfdrücke von MG₁ und HF₁ durch Dampfdruckgleichungen unter Verwendung eines UNIFAC-Modells korreliert. Daraus lassen sich wiederum die Normalsiedepunkte T_S berechnen, welche in der folgenden Tabelle 5-1 aufgeführt sind.

Tabelle 5-1: Korrelationsparameter der Dampfdruckgleichung 5-1 und Normalsiedepunkte für HF₁ und MG₁

Stoff	A	B	C	D	$T_S / ^\circ\text{C}$	Referenz
MG ₁	11,0768	1997,20	-142,72	0,0	178,8	[471]
HF ₁	18,0125	5125,00	0,0	0,0	109,5	[471]

Für MG_n und HF_n mit $n > 1$ ist diese Methode jedoch nicht anwendbar. Die Stoffdaten können daher nur noch unter Vorgabe der Strukturformeln geschätzt werden. Tabelle 5-2 zeigt die auf diese Weise bestimmten Normalsiedepunkte von MG₁₋₁₀ und HF₁₋₁₀, welche in Abbildung A-13 im Anhang E.4 grafisch aufgetragen sind.

Tabelle 5-2: Normalsiedepunkte von MG₁₋₁₀ und HF₁₋₁₀, bestimmt durch die Gruppenbeitragsmethode PCES mittels Molekülstrukturformel

$T_S / ^\circ\text{C}$	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8	n = 9	n = 10
MG _n	133,5	178,8	224,1	269,4	314,7	360,0	405,3	450,6	495,9	541,2
HF _n	86,6	131,9	177,2	222,5	267,8	313,1	358,4	403,7	449,0	494,3

Der Vergleich der Werte der Normalsiedepunkte für MG₁ und HF₁ aus den Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 zeigt, dass sich die auf Basis von Maurer [471] berechneten Werte deutlich von denen mittels Aspen Plus® vorhergesagten unterscheiden. Die PCES-Gruppenbeitragsmethode prognostiziert für jeden zusätzlichen Oligomerisationsbaustein einer Oxymethylengruppe (-CH₂O-) eine konstante Erhöhung von 45,3 °C (siehe auch Abbildung A-13 im Anhang E.4). Allerdings haben MG_n und HF_n eine ähnliche Molekülstruktur wie OME_n (siehe Abbildung 2-3 und Abbildung 2-6) und letztere weisen keinen linearen Anstieg in Abhängigkeit der Kettenlänge auf (vgl. Tabelle A-29 im Anhang E.3). Die Bestimmung der Normalsiedepunkte von MG_n und HF_n mit Hilfe der Vorhersagemodelle basierend auf der Molekülstruktur ist demzufolge nicht ratsam, weshalb ein anderer Ansatz gewählt wurde. Dieser beruht auf der Annahme, dass sich die Normalsiedepunkte T_S der MG_n und HF_n mit jedem

weiteren Oligomerisationsbaustein ($-\text{CH}_2\text{O}-$) analog zu denen von OME_n verhalten. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung 5-2 beschrieben:

$$T_S(\text{OME}_n) - T_S(\text{OME}_{n-1}) = T_S(\text{MG}_n) - T_S(\text{MG}_{n-1}) = T_S(\text{HF}_n) - T_S(\text{HF}_{n-1}) \quad \text{Gl. 5-2}$$

Durch Anwendung der Gleichung 5-2 ergeben sich schließlich die in Tabelle 5-3 aufgeführten und in Abbildung 5-1 zusammen mit den Werten für OME_{1-10} aus Tabelle A-29 im Anhang E.3 dargestellten Normalsiedepunkte für MG_{1-10} und HF_{1-10} . Als Startwerte wurden dabei die in Tabelle 5-1 aufgeführten Normalsiedepunkte von MG_1 und HF_1 nach Maurer [471] verwendet.

Tabelle 5-3: In dieser Arbeit verwendete Normalsiedepunkte von MG_{1-10} und HF_{1-10}

$T_S / ^\circ\text{C}$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$
MG_n	178,8	241,6	292,5	338,3	378,6	413,6	444,8	472,7	497,6	520,1
HF_n	109,5	172,3	223,2	268,9	309,3	344,3	375,5	403,4	428,3	450,8

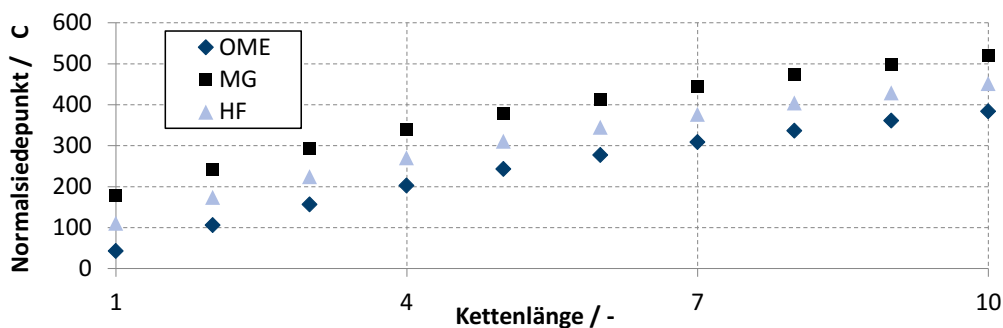


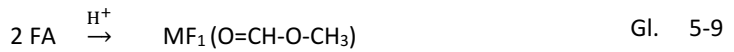
Abbildung 5-1: Verwendete Normalsiedepunkte von OME_{1-10} , MG_{1-10} und HF_{1-10}

Die Normalsiedepunkte und Strukturformeln von MG_{1-10} und HF_{1-10} wurden in Aspen Plus® implementiert und daraus alle weiteren Stoffdaten mit den Vorhersagemodellen von Aspen Plus® geschätzt. Somit liegen alle benötigten Stoffdaten für die Prozesssimulation vor und sind in der Prozesssimulationssoftware implementiert.

5.1.2 Modellierung der Thermodynamik für die Ethersynthese

In Kapitel 2.4.4.5 wurden bereits die in wässrigen und methanolhaltigen Formaldehyd (FA)-Lösungen ablaufenden Bildungsreaktionen von Methylenglykolen (MG_n) und Hemiformalen (HF_n) vorgestellt und in Abbildung 2-6 veranschaulicht. Dabei handelt es sich um die Gleichgewichtsreaktionen nach den Gleichungen 5-3 bis 5-10, wobei die Reaktionen nach den Gleichungen 5-3 bis 5-6 ohne Einfluss eines Katalysators ablaufen, wie im Kapitel 2.4.4.5 erörtert. Erweiterte thermodynamische Grundlagen sind im Anhang C.2 und C.4 aufgeführt.





Die Modellierung dieses Reaktionsnetzwerkes im Rahmen dieser Arbeit geht auf die Arbeit von Maurer [471] zurück, der die Reaktionen mit aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstanten (vgl. Gl. A-9) modelliert. Das Modell von Maurer ist im Anhang E.5 aufgeführt.

Für die Anwendung des Modells von Maurer [471] zur Darstellung von Phasendiagrammen sowie Prozesssimulationen muss zwischen wahrer und pauschaler Zusammensetzung unterschieden werden. Die wahre Zusammensetzung x_i kennzeichnet die realen Stoffmengenanteile in der Lösung von Formaldehyd, Wasser, Methanol und der Oligomere im chemischen Gleichgewicht. Die pauschale Zusammensetzung $\tilde{x}_i$ liegt hingegen in der Ausgangsmischung aus FA, W und MeOH vor, bei der noch keine Reaktionen zu MG_n und HF_n stattgefunden haben. Wahre und pauschale Zusammensetzungen sind hinsichtlich der Reaktionsgleichungen durch Massenbilanzen gekoppelt, deren Berechnung nach Albert et al. [580] gemäß Gleichungen 5-11 bis 5-14 abläuft.

$$\tilde{x}_{\text{FA}} = \frac{1}{s} \left[x_{\text{FA}} + \sum_{i=1}^{\infty} (i \cdot x_{\text{MG}_i}) + \sum_{i=1}^{\infty} (i \cdot x_{\text{HF}_i}) \right] \quad \text{Gl. 5-11}$$

$$\tilde{x}_{\text{W}} = \frac{1}{s} \left[x_{\text{W}} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{\text{MG}_i} \right] \quad \text{Gl. 5-12}$$

$$\tilde{x}_{\text{MeOH}} = \frac{1}{s} \left[x_{\text{MeOH}} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{\text{HF}_i} \right] \quad \text{Gl. 5-13}$$

$$s = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} (i \cdot x_{\text{MG}_i}) + \sum_{i=1}^{\infty} (i \cdot x_{\text{HF}_i}) \quad \text{Gl. 5-14}$$

Um die pauschale Zusammensetzung bestimmen zu können, müssen aber vorerst die jeweiligen Aktivitätskoeffizienten bekannt sein. Maurer [471] verwendet hierfür die originale UNIFAC-Methode [474] (Gl. A-10 bis A-18 im Anhang C.3) und verknüpft diese außerdem mit dem erweiterten Raoult'schen Gesetz (siehe Gl. A-8 im Anhang C.3) zur Modellierung der Gasphase. Damit lassen sich schließlich die Phasengleichgewichte von FA-W und FA-MeOH ermitteln. Maurer [471] hat die benötigten Informationen für die UNIFAC-Methode auf Basis der Untersuchungen von Gmehling et al. [581] bestimmt. Die gewählte Stoffzerlegung in repräsentative Molekülgruppen sowie deren zugehörige Volumen- und Oberflächenparameter sind im Anhang E.5 (Tabelle A-31 und Tabelle A-32)

aufgeführt. Alle dazugehörigen Wechselwirkungsparameter Ψ_{ij} zwischen den Molekülgruppen sind ebenfalls im Anhang E.5 (Tabelle A-33) hinterlegt.

Die besondere Herausforderung bei der Modellierung der Phasengleichgewichte von FA-W und FA-MeOH liegt in der direkten gegensätzlichen Abhängigkeit zwischen dem verwendeten Modell von Maurer [471] und das UNIFAC-Verfahren. So benötigt die UNIFAC-Methode die Gleichgewichtszusammensetzung der Flüssigphase zur Vorhersage der Aktivitätskoeffizienten, während das Modell nach Maurer [471] wiederum die Aktivitätskoeffizienten verwendet, um über die gegebenen Korrelationen die Gleichgewichtszusammensetzung zu bestimmen. Demnach ist dieses Problem nur iterativ lösbar.

5.1.2.1 Numerischer Lösungsansatz von FA-Stoffsystemen in Microsoft Excel

Zur Verwendung des beschriebenen thermodynamischen Modells innerhalb der Prozesssimulation ist ein tieferes Verständnis der vorliegenden Phasengleichgewichte erforderlich. Wie sich die Oligomerbildung in Abhängigkeit des Formaldehydanteils und der Prozessbedingungen verhält, ist weitgehend unbekannt. Darüber hinaus lassen sich die Berechnungsroutinen hinter der Benutzeroberfläche von Aspen Plus® nicht ausreichend detailliert identifizieren, wodurch der Einfluss von Parameteranpassungen kaum nachvollziehbar und eine Validierung des Modells kaum möglich wäre. Daher wurde zur Darstellung der Phasengleichgewichte von FA-W und FA-MeOH die thermodynamische Modellierung zunächst mittels Microsoft Excel durchgeführt. Dafür wurden sämtliche Gleichungen der UNIFAC-Methode [474] (siehe Anhang C.4) zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in Microsoft Excel integriert und mit den Volumen-, Oberflächen- und Wechselwirkungsparametern der Molekülgruppen logisch verknüpft. Die von Maurer [471] gegebenen Korrelationen für die Gleichgewichtskonstanten (Gl. A-35 im Anhang E.5) und die von Albert et al. [580] gegebenen Massenbilanzen (Gl. 5-11 bis 5-14) zur Berechnung der pauschalen Zusammensetzung wurden ebenfalls in Microsoft Excel eingebettet.

Durch die Verknüpfung zwischen UNIFAC-Methode, die die Gleichgewichtszusammensetzung der Flüssigphase zur Vorhersage der Aktivitätskoeffizienten nutzt, und der Korrelation für die Gleichgewichtskonstanten, die wiederum mittels der Aktivitätskoeffizienten die Gleichgewichtszusammensetzung bestimmt, entsteht ein Zirkelbezug. Die Lösung dieses Iterationsproblems wird durch einen Algorithmus in Form eines Makros mit der Programmiersprache VBA (Visual Basic for Applications) in Microsoft Excel automatisiert. Der iterative Lösungsansatz inklusive Wahl der Startwerte, Anpassung des Abbruchkriteriums und Lösung von Konvergenzproblemen aufgrund instabiler Zielwerte ist im Anhang E.6 erklärt.

Maurer [471] schlägt eine maximale Kettenlänge von $n = 30$ vor. Mit dem in Anhang E.6 vorgestellten Algorithmus laufen die Iterationen bis zu einer Kettenlänge von $n = 12$ problemlos. Wie die Validierung des Modells in Kapitel 5.1.2.5 zeigt, genügen bereits Berechnungen von Kettenlängen mit $n = 10$, um experimentellen Daten sehr nahe zu kommen. Außerdem führt die Betrachtung von höheren Kettenlängen zu einem erheblich erhöhten Rechenaufwand. Aus diesen Gründen wurde schließlich $n = 10$ für die maximale Kettenlänge aller Oligomere festgelegt und für alle weiteren Betrachtungen angenommen.

5.1.2.2 Numerische Lösung der Phasengleichgewichte der FA-Stoffsysteme

Die numerische Lösung der Phasengleichgewichte dient unter anderem dem Verständnis des thermodynamischen Verhaltens der Stoffsysteme FA-W und FA-MeOH. Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 auf Seite 105 zeigen die Phasengleichgewichte für die Stoffsysteme FA-W und FA-MeOH des inklusive VBA-Algorithmus in Microsoft Excel implementierten Modells. Zur Validierung sind die experimentellen Literaturdaten dargestellt, die auch schon in Abbildung 2-7 und Abbildung 2-8 verwendet wurden. Die Abweichungen der mit Microsoft Excel berechneten zu den experimentellen Daten sind Tabelle 5-4 im Anhang E.7 aufgeführt.

Die mit Hilfe des in Microsoft Excel implementierten thermodynamischen Modells berechneten Phasengleichgewichte stimmen mit den experimentellen Literaturdaten sehr gut überein. Der Dampfdruck in den Stoffsystemen FA-W und FA-MeOH bleibt über einen weiten Stoffmengenbereich von FA gering und wird mit steigendem FA-Anteil sogar noch kleiner. Grund dafür sind die fortlaufenden Reaktionen von FA zu langkettigen Oligomeren, die einen niedrigeren Dampfdruck besitzen. Dies geschieht solange, bis sämtliches Wasser zu Methylenglykolen und Methanol zu Hemiformalen reagiert ist und im Gleichgewichtszustand nicht mehr vorliegt. Deshalb können die Oligomerisationsreaktionen in noch höher konzentrierten FA-Lösungen nicht mehr ablaufen, wodurch monomeres FA vorliegt. Dieses entweicht in die Gasphase, was den Dampfdruck deutlich erhöht. Ein azeotroper Punkt existiert für beide Stoffsysteme bei einem FA-Anteil von ca. 85 Mol.-%. Das System FA-W hat bei 90 °C und 70 °C außerdem weitere Azeotrope bei FA-Anteilen von 12 Mol.-% und 2 Mol.-%, was allerdings in Abbildung 5-2 nicht direkt erkennbar ist.

Die Vorgänge in wässrigen und methanolhaltigen Formaldehydlösungen lassen sich noch besser verdeutlichen, wenn die Gleichgewichtsverteilungen der Oligomere MG_n und HF_n näher betrachtet werden (vgl. Gleichgewichtsverteilung in den Flüssigphasen beider Stoffsysteme abhängig vom pauschalen FA-Anteil, dargestellt in Abbildung A-16 und Abbildung A-17 im Anhang E.7). Bei pauschalen FA-Anteilen von 0–90 Mol.-% liegt monomeres FA im entsprechenden Gleichgewichtszustand mit nur maximal 10 Mol.-% vor, während der restliche Anteil polymerisiert ist (vgl. Gleichgewichtsverteilungen in der Gasphase, dargestellt in Abbildung A-18 und Abbildung A-19 im Anhang E.7). Für einen FA-Anteil in der Ausgangsmischung von ca. 91 Mol.-% ist der gesamte Wasseranteil in den Oligomeren gebunden. Daher ist bei beiden Stoffsystemen der Anteil an MG_{10} bzw. HF_{10} im Gleichgewicht für diesen Fall maximal und erreicht Werte von über 60 Mol.-% (vgl. Abbildung A-16 und Abbildung A-17 im Anhang E.7).

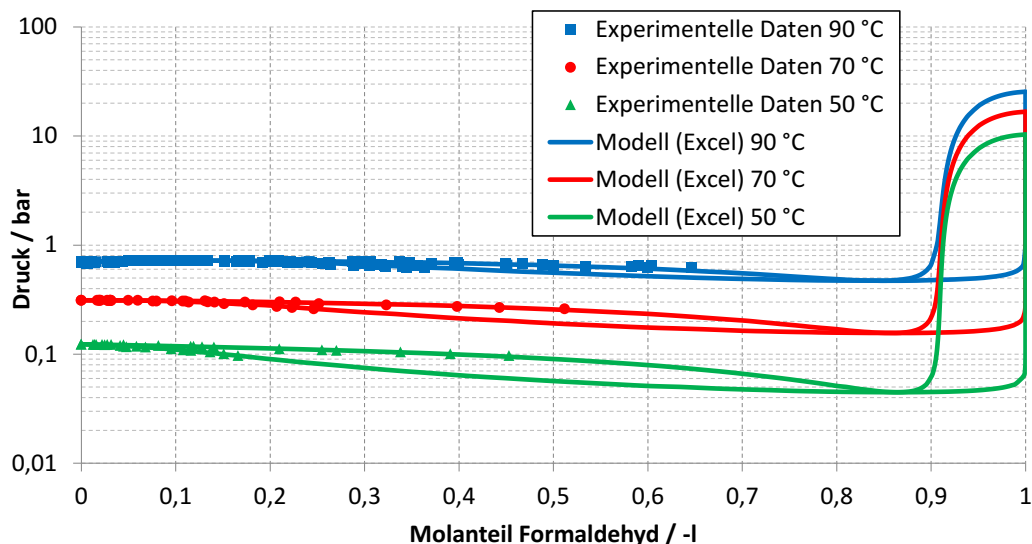


Abbildung 5-2: In Excel modelliertes Phasengleichgewicht des Stoffsystems FA-W für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [471, 482-484]

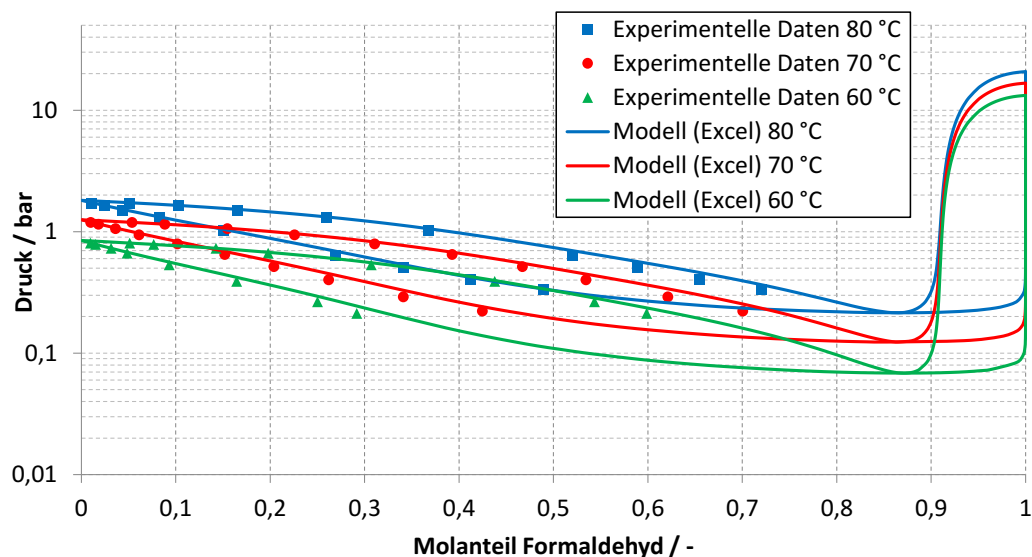


Abbildung 5-3: In Excel modelliertes Phasengleichgewicht des Stoffsystems FA-MeOH für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [484]

Generell werden so hohe FA-Anteile jedoch nicht betrachtet, da das Gleichgewicht andernfalls so stark auf der Seite der Oligomere liegt, dass diese als Feststoffe ausfallen. Dies geschieht laut Walker [430] bereits bei Formaldehydanteilen oberhalb von 30 Gew.-% (20 Mol.-%). Anhand der in Abbildung A-16, Abbildung A-17, Abbildung A-18 und Abbildung A-19 im Anhang E.7 dargestellten Gleich-

gewichtsverteilungen ist zu erkennen, dass die Entstehung von HF_1 im Stoffsystem FA-MeOH im Gleichgewicht deutlich stärker ist als diejenige von MG_1 im System FA-W. Deshalb wird bei der technischen Anwendung häufig Methanol zu wässrigen FA-Lösungen zugegeben, wodurch die Bildung von langkettigen Methylenglykolen mit hohen Schmelzpunkten unterdrückt wird [148, 430]. Das führt schließlich zur Stabilisierung der Oligomerisationsreaktionen und damit zu einem gehemmten Feststoffausfall. Allgemein wird die Bildung der Oligomere im Gleichgewicht durch hohe pauschale Formaldehydanteile und niedrige Temperaturen begünstigt [430]. Durch niedrige FA-Anteile und hohe Temperaturen verschieben sich die Gleichgewichtsreaktionen entsprechend in Richtung der Edukte (Formaldehyd, Wasser, Methanol) [430]. Die hier aufgeführten Informationen über das chemische und thermodynamische Verhalten FA-haltiger Stoffsysteme sind wichtig für die Verfahrensauslegungen im Kapitel 5.3.

5.1.2.3 Implementierung der FA-Stoffsysteme in Aspen Plus®

Nachdem das thermodynamische Verhalten FA-haltiger Stoffsysteme ergründet und die Phasengleichgewichte von FA-W und FA-MeOH modelliert und validiert wurden, erfolgt die Implementierung der Stoffdaten und des thermodynamischen Modells in die Prozesssimulationssoftware Aspen Plus®.

Die von Fredenslund et al. [474] entwickelte UNIFAC-Methode mit den zugehörigen Gleichungen (siehe Gl. A-10 bis A-18 im Anhang C.4) ist bereits in Aspen Plus® hinterlegt. Wie auch im Anhang C.4 näher beschrieben, ist UNIFAC eine Gruppenbeitragsmethode, die eine Zerlegung der Stoffe in Molekülgruppen vorsieht. Die Zerlegung von Wasser, Formaldehyd, Methanol sowie der Methylenglykole und Hemiformale hat Maurer [471] bereits durchgeführt (siehe Tabelle A-31 im Anhang E.5). Die entsprechenden Molekülgruppen können unmittelbar in das Programm implementiert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Molekülgruppen $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ und CH_2OH keine Standardgruppen der UNIFAC-Methode sind und daher neu definiert werden müssen. Die von Maurer [471] gegebenen Oberflächen-, Volumen- und Wechselwirkungsparameter (siehe Tabelle A-32 und Tabelle A-33 im Anhang E.5) werden anschließend in die dafür vorgesehenen Vorlagen in Aspen Plus® integriert.

Die Implementierung der Gleichgewichtskonstanten mit den entsprechenden Korrelationen ist deutlich aufwendiger als die Implementierung der UNIFAC-Parameter. Da die Oligomerisationsreaktionen auch ohne katalytischen Einfluss ablaufen, muss eine Möglichkeit gefunden werden, die Reaktionen in sämtlichen Bauteilen von Aspen Plus® zu realisieren und nicht nur in dafür vorgesehenen Modulen, wie Reaktoren oder Reaktivrektifikationskolonnen. Im Rahmen dieser Arbeit wird dafür die Vorlage für Elektrolytsysteme angewendet. Diese setzt die Korrelationsparameter der Gleichgewichtskonstanten als Eingangsgrößen voraus, wobei das Eingabeformat der Gleichung 5-15 entspricht.

$$\ln(K) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad \text{Gl. 5-15}$$

Für die Eingabe werden die Gleichgewichtskonstanten der Flüssigphasenreaktionen gewählt. Gleichung 5-15 ist allerdings mathematisch nicht konsistent mit den von Maurer [471] gegebenen Korrelationen (Gl. A-35 im Anhang E.5), da die jeweiligen Terme weder alle übereinstimmen noch

ineinander umgeformt werden können. Hinsichtlich der Korrelationsparameter (siehe Tabelle A-30 im Anhang E.5) können daher nur die Gleichgewichtskonstanten $K_{HF_2-10}^L$ direkt übertragen werden. Die Korrelationen für $K_{MG_1}^G$ und $K_{HF_1}^G$ haben zwar dieselben Formate, verlieren diese aber aufgrund der Umrechnung über die Dampfdruckgleichungen für die Flüssigphasen (siehe Gl. A-36 und Gl. A-37 in Anhang E.5). Um die fehlenden Gleichgewichtskonstanten ebenfalls in Aspen Plus® zu integrieren, müssen die Korrelationen von Maurer [471] in das Format von Gleichung 5-15 überführt werden. Die dafür nötige Parametrisierung der Korrelationen wurde mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung durchgeführt, welche auf der Methode der kleinsten Quadrate nach Gauss [582] basiert. Die Vorgehensweise ist im Anhang E 5.1 erklärt und Auffälligkeiten diskutiert.

Nach Implementierung aller notwendigen Parameter zur Verwendung des thermodynamischen Modells nach Maurer [471] in Aspen Plus® können die zugehörigen Phasengleichgewichte von FA-W und FA-MeOH dargestellt werden. Entgegen der von Maurer [471] angenommenen idealen Gasphase wird in Aspen Plus® die Redlich-Kwong (RK)-Zustandsgleichung für reale Gase [481] verwendet, um Phasengleichgewichte auch bei höheren Drücken modellieren zu können. Bei geringem Druck existieren für beide Methoden keine signifikanten Unterschiede (siehe Anhang C.3). Für alle weiteren Betrachtungen FA-haltiger Stoffsysteme im Rahmen dieser Arbeit wird stets das UNIFAC-Modell mit RK-Erweiterung (UNIFAC-RK) benutzt.

Die nach Implementierung des entwickelten thermodynamischen Modells mittels Aspen Plus® erzeugten Phasendiagramme von FA-W und FA-MeOH sind in Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 zusammen mit den experimentellen Literaturdaten [471, 482-484] dargestellt.

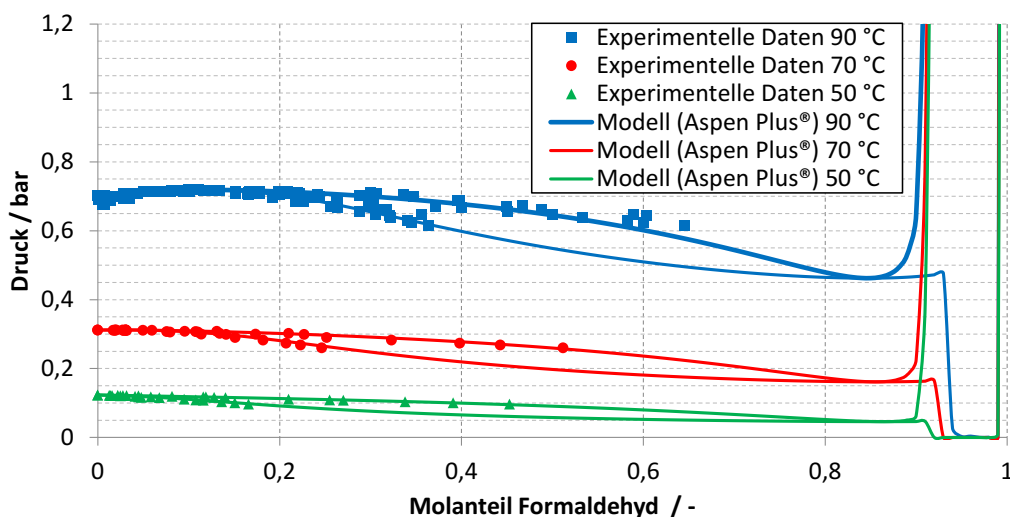


Abbildung 5-4: Phasendiagramm des Stoffsystems FA-W nach Aspen Plus® nach Implementierung des thermodynamischen Modells

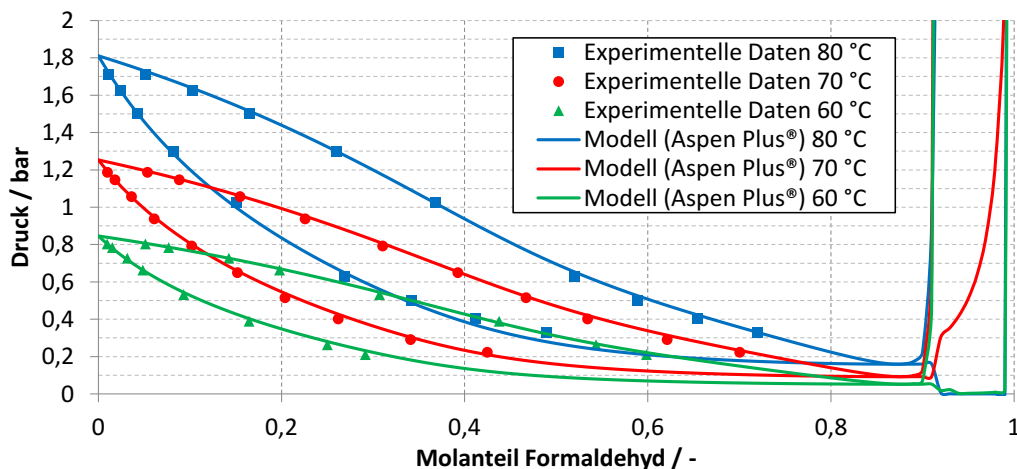


Abbildung 5-5: Phasendiagramm des Stoffsystems FA-MeOH nach Aspen Plus® nach Implementierung des thermodynamischen Modells

Die beiden Diagramme in Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 stimmen weitgehend mit den mittels Microsoft Excel erzeugten Diagrammen (Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3) überein. Die experimentellen Literaturdaten des Stoffsystems FA-MeOH können nach Implementierung des thermodynamischen Modells mittels Aspen Plus® sogar noch besser beschrieben werden als mit Microsoft Excel, was durch die geringfügige Anpassung der Korrelationsparameter (siehe Anhang E 5.1) erreicht wurde. Die Abweichungen zu den experimentellen Daten werden im Kapitel 5.1.2.5 untersucht.

5.1.2.4 Modellerweiterung: Trioxan, DME, OME_n

Die Stoffsysteme FA-W und FA-MeOH decken nur einen Teil von allen auftretenden Stoffsystemen ab, wenn auch den thermodynamisch gesehen weitaus komplexesten. Für die Prozesssimulationen der Teilprozesse der OME_n-Syntheserouten unter Verwendung des bisher beschriebenen thermodynamischen Modells fehlen noch die Modellierung der Phasengleichgewichte betreffend Trioxan, DME und OME_n.

Trioxan, Methylal und OME_n

Trioxan-, Methylal- und OME_n-enthaltende Stoffsysteme wurden bereits auf Basis von Maurer [471] untersucht und modelliert, wie die Literatur [482, 580, 583-591] aufzeigt. Diese Stoffsysteme weisen keine zusätzlichen spontanen Reaktionsmechanismen auf, weshalb nur die entsprechenden UNIFAC-Parameter ergänzt werden müssen.

Maurer [471] hat neben den wässrigen und methanolhaltigen FA-Lösungen auch Stoffsysteme mit Trioxan beschrieben. Trioxan wird nicht in Molekülgruppen zerlegt, sondern erhält die benötigten UNIFAC-Parameter als autonome Gruppe (CH₂O)₃. Da die UNIFAC-Parameter von Maurer [471] aber nur zum Teil gegeben sind, wurde Grützner [428] als Referenz gewählt, der alle benötigten Parameter hinsichtlich Trioxan basierend auf der Arbeit von Albert [587] bereitstellt. Methylal lässt sich ebenfalls als autonome Gruppe (C₃H₈O₂) analog zu Trioxan beschreiben. Die zugehörigen Parameter wurden

von Drunsel [464] (nach Kuhnert [592]) bezogen. Für die Darstellung von OME_n haben Schmitz et al. [591] eine zweite Oxymethylengruppe $(-\text{CH}_2\text{O}-)_{\text{OME}}$ eingeführt, welche der bereits vorhandenen Oxymethylengruppe $(-\text{CH}_2\text{O}-)$ ähnelt. Schmitz et al. [591] haben anhand experimenteller Daten lediglich die Wechselwirkungsparameter der neuen Gruppe mit Wasser und Methylal geändert. Alle gewählten UNIFAC-Parameter für Trioxan, Methylal und OME_n sind im Anhang E.5 in Tabelle A-31, Tabelle A-32 und Tabelle A-33 aufgeführt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass einige Wechselwirkungsparameter eigens durch temperaturabhängige Gleichungen korreliert wurden, deren Korrelationsparameter in Tabelle A-34 im Anhang E.5 gegeben sind. Die Temperaturabhängigkeit stellt allerdings ein Problem bei der Implementierung in Aspen Plus® dar, weil die Software keine Vorlage zur Eingabe solcher Parameter für die originale UNIFAC-Methode bietet. Aus diesem Grund wurden die Wechselwirkungsparameter auf skalare Werte reduziert (siehe Tabelle A-34 im Anhang E.5), indem eine Temperatur von 353,15 K angenommen wurde, die sich an den Temperaturniveaus der verschiedenen Syntheseschritte basierend auf den Arbeiten von Burger [419], Oestreich [431], Grützner [428] und Drunsel [440] orientiert. Der gewählte Wert lässt sich bei Bedarf anpassen, wobei dessen Einfluss relativ gering ist und die daraus resultierenden Abweichungen hinsichtlich der vorliegenden Temperaturbereiche somit vertretbar sind.

Regression fehlender UNIFAC-Parameter

Aspen Plus® besitzt ein integriertes Daten-Regressions-System mit dem unter anderem Stoffeigenschaften und binäre Gruppenparameter an experimentelle Daten angepasst werden können. Das Daten-Regressions-System wird in dieser Arbeit angewendet, um die noch fehlenden UNIFAC-Parameter zu bestimmen.

Regression fehlender UNIFAC-Parameter: Trioxan und Methylal

Für das Stoffsystem Trioxan-Methylal liegen die zugehörigen UNIFAC-Wechselwirkungsparameter nicht vor. Burger [419] hat das System unter Verwendung der NRTL-Methode beschrieben. Diese NRTL-Parameter sind in Tabelle A-36 im Anhang E.8 aufgeführt. Mithilfe dieser Daten wurden unter Verwendung des Daten-Regressions-Systems von Aspen Plus® die Wechselwirkungsparameter für die UNIFAC-Methode bestimmt, die ebenfalls in Tabelle A-36 hinterlegt sind. Abbildung 5-6 im zeigt, dass die Phasendiagramme berechnet mit den NRTL-Parametern von Burger [419] und berechnet mit den via Regression ermittelten UNIFAC-Parametern nahezu exakt übereinstimmen.

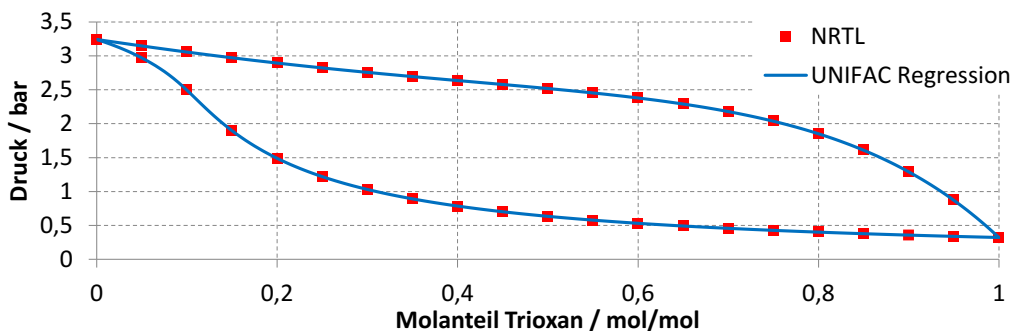


Abbildung 5-6: Phasendiagramm (p-xy) des Stoffsystems TRI-MA mit den Werten aus Tabelle A-36 (Anhang E.8) bei 80 °C

Regression fehlender UNIFAC-Parameter: Dimethylether

Die benötigten Stoffsysteme mit DME wurden in der Literatur bisher nur unzureichend untersucht und thermodynamisch modelliert, weshalb in dieser Arbeit zwei verschiedene Lösungsansätze betrachtet werden: die Zerlegung in vorhandene UNIFAC-Gruppen (CH_3O - und $-\text{CH}_3$) und die Verwendung einer autonomen UNIFAC-Gruppe ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Beide Lösungsansätze sind im Anhang E.8 näher erklärt und verglichen. Die Zerlegung in vorhandene UNIFAC-Gruppen hat den Vorteil, dass DME durch die bereits bestehenden UNIFAC-Parameter beschrieben werden kann und somit die Modellierung aller entsprechenden Stoffsysteme vorliegt. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass sich die experimentellen Daten dadurch teilweise nur unzureichend darstellen lassen. Für die Modellierung von DME als autonome UNIFAC-Gruppe sind weitere unbekannte UNIFAC-Parameter erforderlich, die aber durchaus an vorhandene Daten angepasst werden können. Die Datenlage reicht jedoch nicht aus, um alle auftretenden Stoffsysteme der OME_n -Syntheserouten berücksichtigen zu können. Die fehlenden UNIFAC-Parameter können daher noch nicht ergänzt werden und sind alle gleich null gesetzt, was nach der UNIFAC-Methode einer idealen Flüssigphase entspricht ($\gamma_i = 1$ in Gl. A-8 im Anhang C.3). Bei Prozesssimulationen wie der DME-Synthese aus Methanol, bei denen nicht die UNIFAC-Methode zum Einsatz kommt, wird das NRTL-Modell verwendet, da diese genauere Werte liefert als verschiedene UNIFAC-Varianten.

5.1.2.5 Validierung des Modells und der verwendeten Stoffdaten

Zur Validierung der verwendeten und teilweise manuell abgeschätzten Stoffdaten sowie des implementierten thermodynamischen Modells werden sowohl binäre und ternäre Phasendiagramme als auch qualitative Konzentrations- und Temperaturverläufe von Destillationskolonnen herangezogen.

Validierung über binäre Phasendiagramme

Die Phasengleichgewichte von FA-W, FA-MeOH sowie diejenigen mit DME wurden bereits in den Kapiteln 5.1.2.2 und 5.1.2.4 vorgestellt, diskutiert und mittels experimenteller Literaturdaten validiert. Die wichtigsten Phasengleichgewichte, welche sich zusätzlich aus dem entwickelten Modell ergeben und mit experimentellen Daten validiert werden können, sind in Abbildung 5-7 bis Abbildung 5-11 auf Seite 112 dargestellt.

Die Abweichungen zu experimentellen Daten [583, 588, 593-596] werden wie folgt ermittelt: Aufgrund der hohen Anzahl an experimentellen Daten werden die Abweichungen durch den Mittelwert $MRD_{p,T}$ der relativen Abweichungen des Drucks bzw. der Temperatur zusammengefasst (Gl. 5-16). Daraus wird die Standardabweichung $s_{p,T}$ der relativen Abweichungen berechnet (Gl. 5-17). Diese Größen wurden jeweils für die Tau- und Siedelinie der betrachteten Stoffsysteme ermittelt und sind in Tabelle 5-4 aufgeführt.

$$MRD_{p,T} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\left| \frac{p, T_{m_{exp.}} - p, T_{m_{Modell}}}{p, T_{m_{exp.}}} \right| \right) \quad \text{Gl. 5-16}$$

$$s_{p,T} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\left| \frac{p, T_{m_{exp.}} - p, T_{m_{Modell}}}{p, T_{m_{exp.}}} \right| - MRD_{p,T} \right)^2} \quad \text{Gl. 5-17}$$

Größere Unstimmigkeiten sind nur im Bereich pauschaler FA-Anteile > 85 Mol.-% der jeweiligen azeotropen Punkte (siehe Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5) erkennbar, in welchem die Dampfdrücke teilweise null bar betragen. Die Lösungsalgorithmen von Aspen Plus® scheinen hier Konvergenzprobleme zu haben. Dies ist jedoch akzeptabel, weil auf den OME_n-Syntheserouten FA-Anteile > 85 Mol.-% ohnehin nicht erreicht werden (vgl. Kapitel 5.1.2.2). Das Phasenverhalten für die Prozesssimulationen relevanten Zusammensetzungen wird hinreichend genau modelliert.

Die mit den Werkseinstellungen von Aspen Plus® berechneten Phasendiagramme für FA-W (Abbildung 2-7) und FA-MeOH (Abbildung 2-8) haben deutliche Abweichungen. Wie Tabelle 5-4 zeigt, können die experimentellen Literaturdaten der verschiedenen Stoffsysteme weitgehend von dem entwickelten Modell für Prozesssimulationen ausreichend gut vorhergesagt werden können. Auf die entsprechenden berechneten Phasengleichgewichte verglichen mit experimentellen Literaturdaten ist in Tabelle 5-4 verwiesen. Für das Stoffsystem Wasser-Methylal (W-OME₁) sind größere Abweichungen erkennbar, da dieses Stoffsystem eine Mischungslücke hat, dessen Modellierung weitaus komplexer ist. Die Stoffsysteme Wasser-Trioxan und Methanol-Methylal weisen jeweils einen azeotropen Punkt auf, wodurch die destillative Stofftrennung erschwert wird. Das Phasendiagramm des Stoffsystems Wasser-Methanol stimmt optimal mit den experimentellen Daten überein.

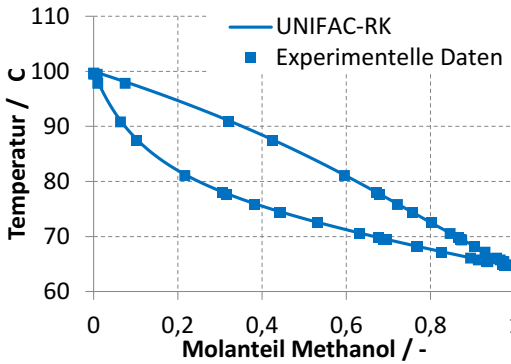


Abbildung 5-7: Phasengleichgewicht des Stoffsystems Wasser-Methanol für $p = 1,013$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [593]

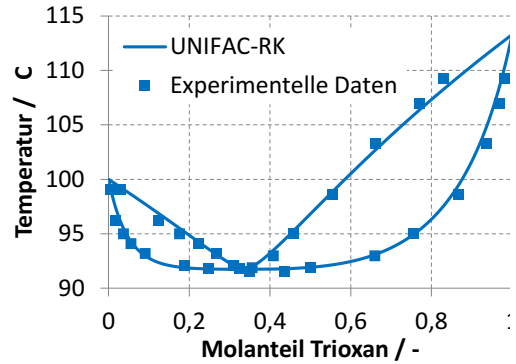


Abbildung 5-8: Phasengleichgewicht des Stoffsystems Wasser-Trioxan für $p = 1,0132$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [594]

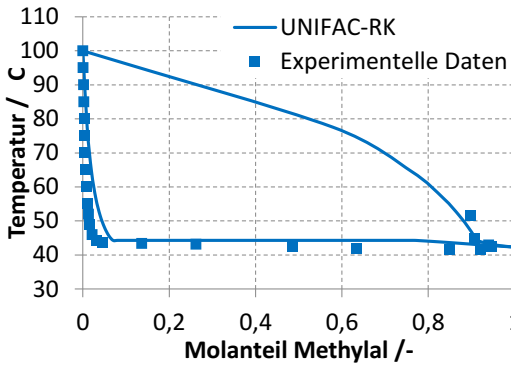


Abbildung 5-9: Phasengleichgewicht des Stoffsystems Wasser-Methylal für $p = 1,013$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [595, 596]

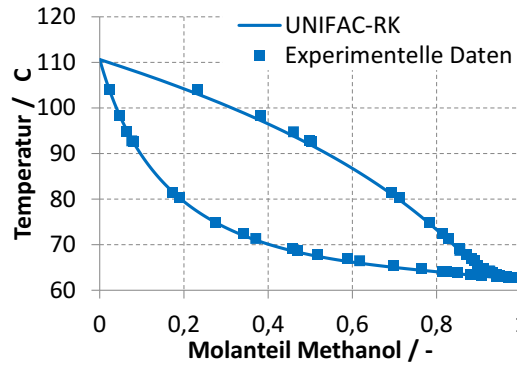


Abbildung 5-10: Phasengleichgewicht des Stoffsystems Methanol-Trioxan für $p = 0,933$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [583]

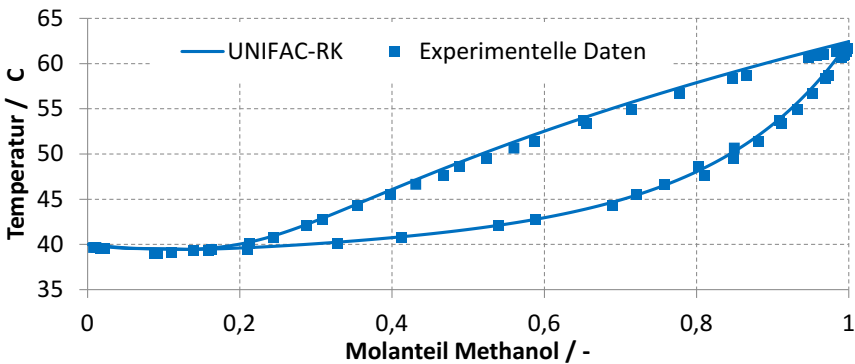


Abbildung 5-11: Phasengleichgewicht des Stoffsystems Methanol-Methylal für $p = 0,933$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [588]

Tabelle 5-4: Mittelwerte der relativen Abweichungen und Standardabweichungen der modellierten Phasengleichgewichte zu den experimentellen Daten [583, 588, 593-596]

Stoffsystem		Darstellung der Phasengleichgewichte mit exp. Daten	Siedelinie		Taulinie	
			MRD %	s %	MRD %	s %
FA-W Aspen Plus® mit UNIFAC-RK	90 °C	Abbildung 2-7	850	705	24	20
	70 °C		1273	1084	26	23
	50 °C		2258	1734	29	25
FA-W Excel nach Maurer [471]	90 °C	Abbildung 5-2	1,23	1,27	1,17	0,86
	70 °C		0,65	0,63	0,57	0,41
	50 °C		0,48	0,53	0,69	0,47
FA-W Aspen Plus® mit neuem Modell	90 °C	Abbildung 5-4	1,29	1,48	1,66	1,25
	70 °C		0,74	0,74	0,57	0,38
	50 °C		0,43	0,41	1,23	0,90
FA-MeOH Aspen Plus® mit UNIFAC-RK	80 °C	Abbildung 2-8	1617	1615	274	305
	70 °C		1635	1750	219	262
	60 °C		1318	1397	135	107
FA-MeOH Excel nach Maurer [471]	80 °C	Abbildung 5-3	6,43	5,35	3,40	2,73
	70 °C		6,30	5,63	6,34	4,47
	60 °C		3,36	3,88	5,45	5,35
FA-MeOH Aspen Plus® mit neuem Modell	80 °C	Abbildung 5-5	1,88	1,83	3,77	4,88
	70 °C		2,52	2,55	3,07	2,40
	60 °C		1,50	1,39	2,88	3,04
W-MeOH	1,013 bar	Abbildung 5-7	0,24	0,07	0,17	0,08
W-TRI	1,0132 bar	Abbildung 5-8	0,57	0,51	0,38	0,25
W-OME ₁	1,013 bar	Abbildung 5-9	18,06	14,95	-	-
MeOH-TRI	0,933 bar	Abbildung 5-10	0,40	0,21	0,49	0,30
MeOH-OME ₁	0,933 bar	Abbildung 5-11	0,89	0,51	1,00	0,41

Validierung über ternäre Phasendiagramme

Mit Hilfe des in Aspen Plus® implementierten Modells wird das aus der Literatur [429] bekannte ternäre reaktive Leichtsiederazeotrop des Stoffsystems FA-Wasser-Trioxan bei 1 bar (siehe Abbildung A-33 im Anhang E.17, links: ca. 71 Gew.-%_{pauschal}, 91 °C) korrekt vorhergesagt. Auch das in Abbildung A-39 im Anhang E.19 gezeigte ternäre Stoffsystem FA-Wasser-OME₃ kann mit Hilfe des entwickelten Modells qualitativ korrekt vorhergesagt werden.

Validierung über Konzentrations- und Temperaturverläufe in Destillationskolonnen: OME_n

Experimentell ermittelte Phasengleichgewichte von OME_n-haltigen Stoffsystemen sind nicht verfügbar und können daher nicht zur Validierung des entwickelten Modells verwendet werden. Zur Validierung eignen sich allerdings auch in der Literatur angegebene qualitative Konzentrations- und Temperaturverläufe in Destillationskolonnen. Dies ist ohne Phasendiagramme die einzige Möglichkeit zur Überprüfung der Simulationsqualität bei der Berechnung von Phasengleichgewichten in OME_n-haltigen Stoffsystemen. Zu Validierungszwecken wurde eine von Burger et al. [455] simulierte Destillationskolonne nachmodelliert. Dabei wurden Stufenzahl, Rücklaufverhältnis, Destillat/Zulauf-Verhältnis und weitere Einstellungsparameter aus der Literaturstelle [455] übernommen.

Abbildung 5-12 zeigt jeweils links die Temperatur- und Konzentrationsprofile berechnet mit dem in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Modell. Zum Vergleich sind jeweils rechts die Ergebnisse von Burger et al. [455]. Die Massenanteile von Trioxan, FA und höheren OME_n sind nicht dargestellt. Bei der Berechnung der Kolonnenprofile treten demnach nur geringe Abweichungen zwischen den in dieser Arbeit und den von Burger et al. [455] berechneten Ergebnissen auf. Das lässt darauf schließen, dass Stoffdaten, wie Verdampfungsenthalpien und Siedepunkte, korrekt vorhergesagt wurden.

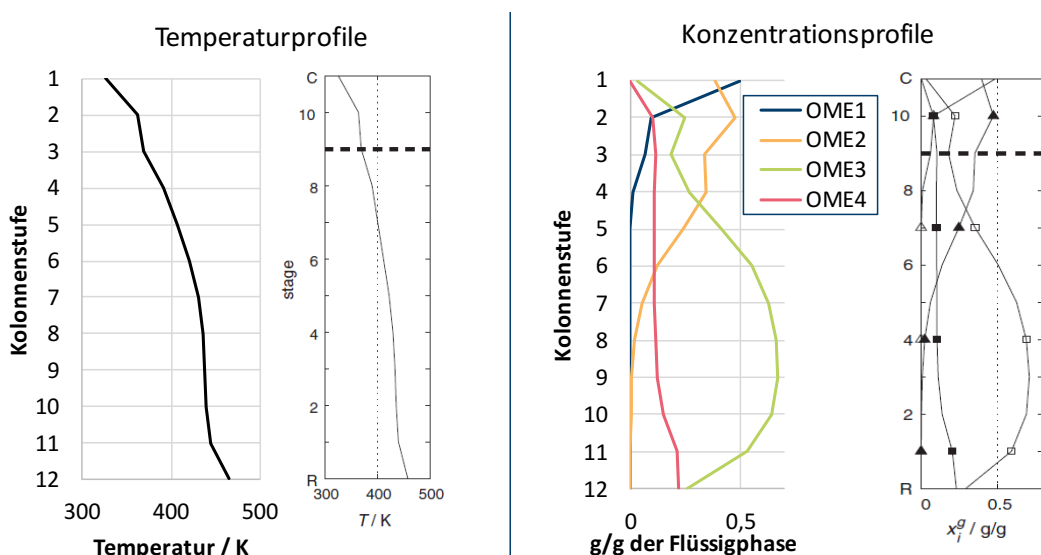


Abbildung 5-12: Temperatur- und Konzentrationsprofile der Nachmodellierung (jeweils links) einer aus der Literatur [455] bekannten Destillationskolonne (jeweils rechts; OME₁: helle Dreiecke, OME₂: dunkle Dreiecke, OME₃: helle Vierecke, OME₄: dunkle Vierecke; mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer: 4570810979756)

Validierung über Konzentrationsverläufe in Destillationskolonnen: Formalin

Die Trennung von Methanol aus wässrigen und methanolhaltigen Formaldehydlösungen in einer Destillationskolonne ist aufgrund der Oligomerisationsreaktionen sehr komplex und der Konzentrationsverlauf innerhalb der Kolonnen schwer einschätzbar. In Abbildung 5-13 sind links die

Ergebnisse von Destillationsergebnissen von FA-Lösungen im Labormaßstab von Ott et al. [472] gezeigt. Die leeren Punkte stellen hier die Massenanteile von Wasser, Methanol und Formaldehyd dar, die in der betrachteten Kolonne experimentell ermittelt wurden. Die ausgefüllten Punkte beschreiben Zusammensetzung des Zulaufs. Die Linien repräsentieren die von Ott et al. [472] modellierten pauschalen Zusammensetzungen. Demnach befindet sich der Zulauf auf einer Höhe von 2 Metern. Unterhalb des Zulaufs verringert sich der Massenanteil von Methanol über die Packungshöhe nur wenig. Oberhalb des Zulaufs steigt der entsprechende Massenanteil schnell an und erreicht einen Wert von ca. 85 Gew.-%. Am Kolonnensumpf entsteht eine Formaldehydlösung mit ca. 36 Gew.-% Formaldehyd, die nahezu frei von Methanol ist. In dieser Arbeit soll allerdings ein Massenanteil von 50 Gew.-% Formaldehyd erreicht werden, sowie eine hohe Rückgewinnung von Formaldehyd im Sumpf.

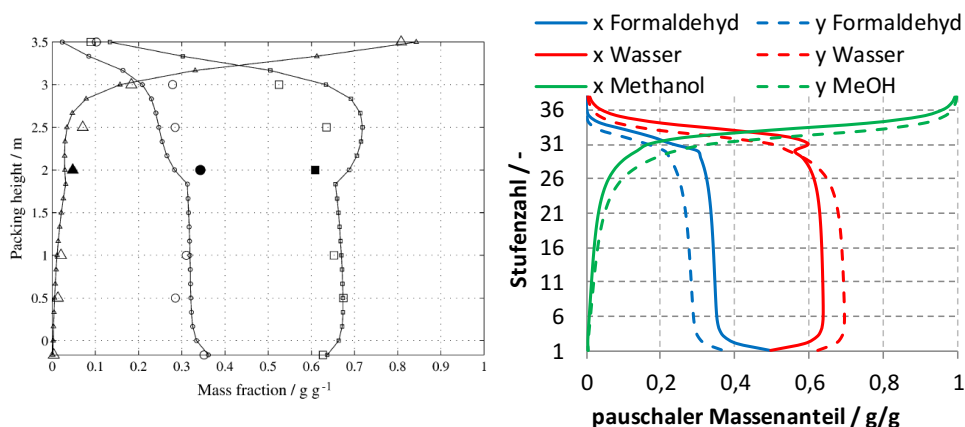


Abbildung 5-13: Konzentrationsverläufe der FA-Kolonnen aus Literatur [472] und Simulation (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer: 4570811213988)

Auch die von Ott et al. [472] berechnete Kolonne wurde nachmodelliert. Aspen Plus® liefert die wahre Stoffzusammensetzung auf jeder Stufe. Diese Zusammensetzungen wurden jeweils in die pauschalen Zusammensetzungen umgerechnet. Das Ergebnis ist rechts in Abbildung 5-13 dargestellt. Abbildung 5-13 zu Folge stimmen die berechneten Konzentrationsverläufe qualitativ weitgehend mit den Literaturwerten [472] überein. Der Zulauf auf Stufe 29 ist notwendig, um Methanol möglichst weitgehend aus der FA-Lösung entfernen zu können. Wie auch bei den Untersuchungen von Ott et al. [472] verringert sich unterhalb des Zulaufs der Anteil an Methanol nur geringfügig über die Höhe bzw. die Stufenzahl, weil in diesem Bereich ein hoher FA-Anteil vorliegt. Dieser führt dazu, dass Methanol zum größten Teil in oligomerer Form in der Flüssigphase gebunden ist, was die Trennung energieaufwändig macht.

Im Kapitel 5.1.2 wurden für die Simulation der OME_n-Syntheseverfahren in Aspen Plus® fehlende Stoffdaten generiert sowie ein thermodynamisches Modell entwickelt und in Microsoft Excel und Aspen Plus® implementiert. Sowohl die Stoffdaten als auch das thermodynamische Modell wurden mit Literaturmessdaten validiert. Das Modell berücksichtigt die Oligomerisationsreaktionen von formaldehydhaltigen Stoffsystemen und so können nun sämtliche Stoffsysteme der in Abbildung 2-5

dargestellten Routen zur Synthese von OME₃₋₅ in Aspen Plus® vollständig und für Prozesssimulationen hinreichend genau dargestellt werden. Damit ist die Grundvoraussetzung für die Auslegung und Simulation der entsprechenden Prozesse geschaffen. Die Stoffdaten und das thermodynamische Modell kommen im Kapitel 5.3 zum Einsatz. Im folgenden Kapitel 5.2 werden Stoffdaten zur Berücksichtigung von Wachsen bei Fischer-Tropsch-Verfahren generiert.

5.2 Stoffdaten für die Fischer-Tropsch-Synthese

Mit Verweis auf de Klerk [509, 597] und Dry [87] werden für die LTFT-Synthese an Co-Katalysatoren nur unverzweigte geradkettige Alkane mit der Summenformel C_nH_{2n+2} betrachtet. Die Stoffeigenschaften der Komponenten H₂, H₂O, CO₂, CO und C₁-C₂₉ werden aus der Aspen Plus®-Datenbank bezogen. Zur Beschreibung des überkritischen Verhaltens von H₂, CO₂ und CO wird das Henry-Gesetz verwendet. Eine übliche Vereinfachung ist die Akkumulation der C₃₆₊-Kohlenwasserstoffe zu C₃₆H₇₄ [156, 211, 598, 599]. In dieser Arbeit werden dagegen die C₃₀₊-Kohlenwasserstoffe in drei Gruppen von Pseudokomponenten aufgeteilt, wie in Tabelle 5-5 aufgeführt. Die thermodynamischen Eigenschaften werden von Aspen Plus® anhand der in Tabelle 5-5 aufgeführten vorgegebenen Daten mit Hilfe der API (American Petroleum Institut)-Methode geschätzt.

Tabelle 5-5: Eigenschaften der Pseudokomponenten für Wachsfraktionen [600]

Pseudokomponente	C ₃₀₋₃₅	C ₃₆₋₄₇	C ₄₈₊
Repräsentative Molekülstruktur	C ₃₂ H ₆₆	C ₄₁ H ₈₄	C ₆₁ H ₁₂₄
Molmasse in g/mol	454,9	572,2	861,7
Spezifisches Gewicht bei 60 °F (ca. 15,6 °C)	0,818	0,827	0,839
Normalsiedepunkt in °C	469,3	528,1	624,0

5.3 Verfahrenstechnische Auslegung und Simulation der Teilprozesse

Die Synthesen zu Alkoholen und Ethern basierend auf H₂ und CO₂ erfolgen durch Syntheserouten, die sich entsprechend dem Baukastenprinzip (siehe Kapitel 723.2.1) in Teilprozesse unterteilen lassen. Die Verfahrensauslegungen und Simulationen der Teilprozesse sind deshalb in den folgenden Kapiteln 5.3.1 bis 5.3.12 einzeln aufgeführt. Die Teilprozesse wurden zum Teil in drei im Rahmen dieser Dissertation betreuten Masterarbeiten [239, 550, 577] erarbeitet. Zu jedem Teilprozess wird eine allgemein Beschreibung, eine Beschreibung der Verfahrensauslegung und Simulation in Aspen Plus® und eine kurze Prozess- und Produktbewertung inkl. Auflistung der spezifischen Edukt- und Betriebsmittelbedarfe gegeben. Dabei stehen die Abkürzungen HD-Dampf, MD-Dampf und ND-Dampf für Hoch-, Mittel- und Niederdrucksattdampf.

Bei jedem Teilprozess sind auch die entsprechenden Reaktionsgleichungen mit Änderung der Gibbs-Energie ΔG sowie der Enthalpie ΔH für vollständigen Umsatz angegeben. Die Einheit der Werte ist kJ/mol. Die Werte für ΔG und ΔH sind mittels Aspen Plus® berechnet und sind, wie allgemein üblich, für Standardbedingungen (STP) und ideales Gas angegeben (ΔG_R^{STP} , ΔH_R^{STP}). Zusätzlich sind auch die Werte für die jeweilig relevanten Reaktionsbedingungen unter Berücksichtigung der Phase (gasförmig oder flüssig) und unter Verwendung eines geeigneten thermodynamischen Modells (siehe

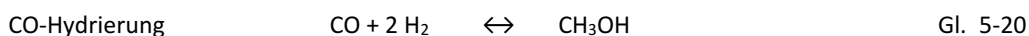
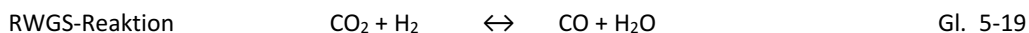
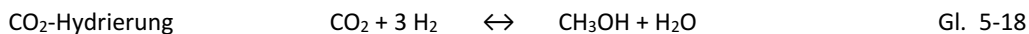
Anhang C.4) angegeben. Im Gegensatz zum idealen Gas berücksichtigen die thermodynamischen Modelle auch Mischungsentropien. Ist $\Delta H_R > 0$, so ist die Reaktion endotherm und nimmt thermische Energie auf. Ist $\Delta H_R < 0$, so ist die Reaktion exotherm, gibt also thermische Energie ab. Die Einheit von ΔH und ΔG ist stets kJ/mol.

Ist $\Delta G_R > 0$, läuft die Reaktion in Richtung der Edukte, der Umsatz im Gleichgewicht ist also geringer. Ist $\Delta G_R < 0$, läuft die Reaktion in Richtung der Produkte und im Gleichgewicht ist der Umsatz höher. Liegen die Werte für ΔG_R bei gerechnetem 100 %igen Umsatz nahe Null, ist der reale Umsatz in etwa 50 %. Für einen möglichst hohen Umsatz sollte ΔG_R demnach möglichst gering sein. Im thermodynamischen Gleichgewicht laufen Hin- und Rückreaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ab und ΔG_R ist minimal. Somit ist ΔG_R im Gleichgewicht zwar kleiner als bei vollständigem Umsatz, die im Folgenden angegebenen Werte für ΔG_R bei vollständigem Umsatz geben allerdings einen ersten Anhaltspunkt über potenzielle Gleichgewichtsumsätze.

Die Kombination der Teilprozesse zur Bilanzierung der Syntheserouten zu den in Tabelle 4-1 aufgeführten Zielprodukten erfolgt in den Kapiteln 5.4 und 5.5. Besonders bei den Syntheserouten zu OME₃₋₅ werden einige Teilprozesse detaillierter beschrieben, da sich in der verfahrenstechnischen Auslegung die Güte des entwickelten thermodynamischen Modells widerspiegelt. In verkürzter Form wurden die folgenden Verfahrensbeschreibungen bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift vorveröffentlicht [63].

5.3.1 Methanol aus H₂ und CO₂

Die wichtigsten Reaktionen des Umwandlungsschritts von H₂ und CO₂ zu Methanol sind die exothermen Hydrierungen von CO₂ (Gl. 5-18) und CO (Gl. 5-20) sowie die RWGS-Reaktion (Gl. 5-19) [601].



	Ideales Gas		Reaktionsbedingungen	
	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{Reaktorbed.}$	$\Delta H_R^{Reaktorbed.}$
Gl. 5-18	3,27	-49,53	4,90	-68,26
Gl. 5-19	28,51	41,16	-2,98	32,72
Gl. 5-20	-25,25	-90,69	-13,28	-105,10

250 °C, 80 bar, gasförmig; PSRK

Für den Reaktionsmechanismus existiert keine allgemein gültige Kinetik. Veröffentlicht sind hauptsächlich kinetische Modelle für den konventionellen CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Die erste und immer noch wichtige Kinetik wurde 1988 von Graaf et al. [602] veröffentlicht und 2016 mit anderen Kinetiken abgeglichen [603]. Im Jahr 2018 veröffentlichte Seidel et al. [604] ein sehr komplexes kinetisches Modell, das auch die Oberflächenreaktionen an den aktiven Zentren abbildet. Für andere außer dem konventionellen CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysator existieren derzeit keine verlässlichen thermodynamischen und kinetischen Modelle. Allerdings sind sowohl die CO₂-Hydrierung (Gl. 5-18)

und die CO-Hydrierung (Gl. 5-20) als auch die RWGS-Reaktion (Gl. 5-19) nach Woods [605, S. 195] nicht kinetisch sondern gleichgewichtsbestimmt. Auch Simulationen zeigten, dass besonders bei höheren Temperaturen die Kinetik der Methanolsynthese für den Gesamtreaktor weniger entscheidend ist und sich die Produktzusammensetzung am Reaktorausstritt nah am thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Hohe Drücke und niedrige Temperaturen verschieben das Gleichgewicht auf die Produktseite, hohe Temperaturen verbessern allerdings die Kinetik.

Da es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wird kein vollständiger Umsatz der Edukte H_2 und CO_2 erreicht. Zudem fallen CO und Wasser als unerwünschte Nebenprodukte an. Kommt ein konventioneller $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysator unter geeigneten Reaktionsbedingungen ($250^\circ C$, 80 bar [272]) zum Einsatz, werden weitere Nebenreaktionen weitestgehend unterdrückt [291]. Durch die Verwendung neuartiger Katalysatoren, wie In_2O_3 , kann die Selektivität bezüglich Methanol bei gleichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zu konventionellen $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren auf 100 % erhöht werden [292]. Daher wird die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Estern oder höheren Alkoholen bei der Verfahrensauslegung nicht berücksichtigt.

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Das Zielprodukt dieser Verfahrenssimulation ist Methanol (MeOH) mit einer Reinheit von > 99,9 Gew.-%. In der chemischen Industrie wird MeOH nach der IMPCA-Spezifikation [149] mit > 99,85 Gew.-% MeOH und < 0,1 Gew.-% Wasser verwendet. Das im Rahmen dieser Arbeit erarbeitete Verfahren zur Synthese von Methanol aus H₂ und CO₂ basiert auf dem von Otto [272] vorgeschlagenen Prozess und ist in Abbildung 5-14 dargestellt.

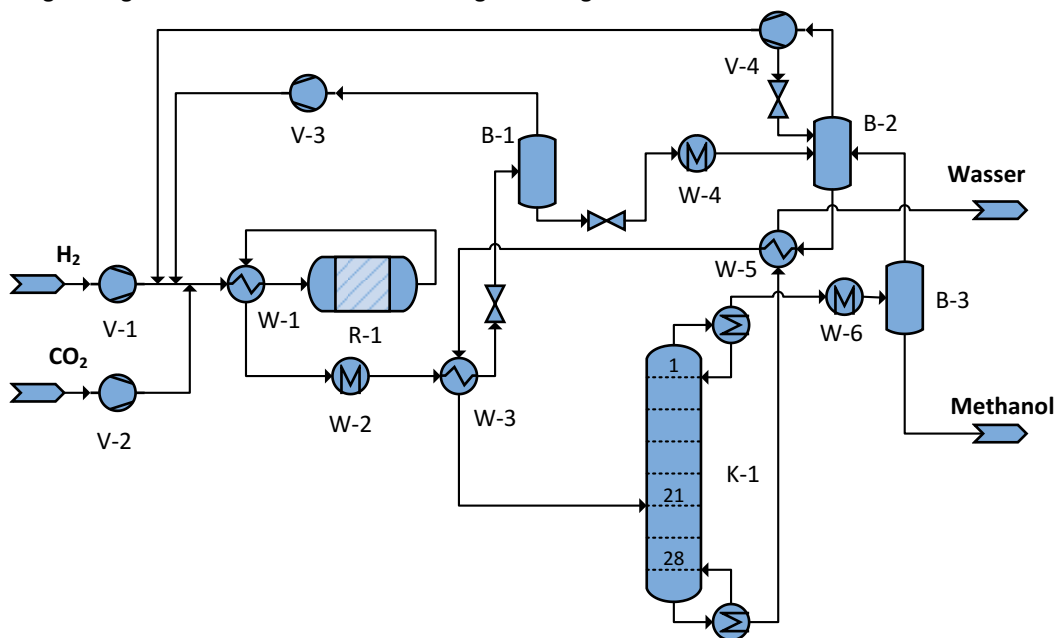


Abbildung 5-14: Verfahrensfließbild der Methanol-Synthese aus H_2 und CO_2

Der Prozess von Otto [272] wurde um einen Purge-Behälter (B-3) zur Erhöhung der Methanolreinheit erweitert. Die Wärmeintegration konnte ebenfalls verbessert werden. Im Anhang E.10 ist das Verfahrenskonzept näher beschrieben.

Da die Bildung von Nebenprodukten, wie typischerweise DME, Ethanol und Ameisensäure, begründet mit der Katalysatorauswahl und der hochreinen Edukte vernachlässigt wird, wird für die Aufbereitung des Rohmethanols lediglich eine Kolonne benötigt. Damit ähnelt die Produktaufreinigung den in der Literatur [44, 272, 273, 275, 282] vorgestellten Verfahrenskonzepten. Reale Anlagen zur Synthese von Methanol haben wegen möglicher Nebenprodukte 2–3 Destillationskolonnen zur Produktaufbereitung. Die Reaktorabwärme reicht dann in der Regel für die Energieversorgung der Destillationskolonnen nicht aus. Eine Verfahrensauslegung mit 2–3 Destillationskolonnen erfüllt lediglich die Aufgabe einer maximalen Qualitätssicherung. Im Zuge eines großskaligen Aufbaus von Methanol-Syntheseanlagen für PTL-Konzepte ist dieses Vorgehen aus ökonomischer Sicht nicht haltbar.

Prozess- und Produktbewertung

Das mit Hilfe des vorgestellten Verfahrens produzierte Methanol hat laut Simulation eine Reinheit von 99,9 Gew.-%. Tabelle A-38 im Anhang E.10 bietet eine Übersicht über alle Wärmequellen und -senken des Verfahrens. Dem Prozess muss kein Dampf zugeführt werden, da der Wärmeübertrager W-2 mehr Wärme abgibt als zur Sumpfheizung der Kolonne K-1 benötigt wird. Der Reboiler der Kolonne K-1 ist der einzige Verbraucher von thermischer Energie. Der Edukt- und Betriebsmittelbedarf des vorgestellten Verfahrens ist in Tabelle 5-6 aufgeführt.

Tabelle 5-6: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Methanol-Synthese aus H_2 und CO_2

Eduktbedarf		Betriebsmittelverbrauch					Nebenprodukte
H_2	CO_2	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{MEOH}		MJ/kg _{MEOH}					kg/kg _{MEOH}
0,189	1,373	0,556	0	-1,655	-0,093	0	0,562

Bei der Methanolsynthese würde sich ein höherer Eduktpipelinedruck auf Grund des hohen Reaktordrucks von 80 bar energiesparend bemerkbar machen. So wäre bei einem Pipelinedruck von 100 bar eine Drosselung nötig und die Kompressoren sowie deren Leistungsaufnahme würden entfallen, was dem Elektrizitätsbedarf von 0,556 MJ/kg_{MEOH} auf 0,104 MJ/kg_{MEOH} senken würde, wodurch der Anlagenwirkungsgrad η_A (Gl. 3-3) von 85,9 % auf 87,5 % angehoben werden könnte. Der Effizienzfaktor f (Gl. 3-4) würde von 0,976 auf 0,995 steigen.

5.3.2 DME aus Methanol

DME ist sowohl ein vielversprechender Elektrokraftstoff als auch ein Zwischenprodukt auf Syntheserouten zu Alkoholen und höheren Ethern. Daneben kann DME auch zur Herstellung von Olefinen dienen (siehe Kapitel 2.4.5.1). Als Zwischenprodukt ist der Zielwert der Reinheit 99,9 Gew.-% (vgl.

Kapitel 3.2.1). Für den Einsatz als Kraftstoff dagegen reicht nach ISO 16861 [384] eine Reinheit von > 98,5 Gew.-% DME mit < 0,05 Gew.-% Methanol und < 0,03 Gew.-% Wasser.

Wie von Pontzen et al. [291] berichtet, liegt die Selektivität bei nahezu 100 %, weshalb in der Simulation Nebenprodukte vernachlässigt werden. Der Produktstrom des Reaktors besteht demnach lediglich aus DME, Methanol und Wasser. Nach ISO 16861 [384] darf Kraftstoff-DME zusammen maximal 0,08 Gew.-% Wasser und Methanol enthalten, wodurch sich eine DME-Reinheit von > 99,92 Gew.-% ergibt. Weitere laut der ISO 16861 [384] zugelassene Verunreinigungen sind unter anderem CO₂ (< 0,1 Gew.-%) und CO (< 0,01 Gew.-%), welche allerdings für die säurekatalytische Dehydratisierung von Methanol (Gl. 5-21) keine Rolle spielen.

Dehydratisierung		2 CH ₃ OH		H ⁺ ↔	DME + H ₂ O	Gl. 5-21
Ideales Gas		Reaktionsbedingungen				
ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{Reaktorbed.}$	$\Delta H_R^{Reaktorbed.}$			
Gl. 5-21	-16,54	-23,57	-9,80	-19,70	380 °C, 15,5 bar, gasförmig; PSRK	

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Die Simulation wurde basierend auf den von Inclusive Science Engineering [606] und Otto [272] vorgeschlagenen Prozessen ausgelegt und durch angepasste Drücke in den Kolonnen sowie eine verbesserte Wärmeintegration optimiert. Daraus resultiert das in Abbildung A-24 im Anhang E.11 dargestellte Verfahrensfließbild, das im Anhang E.11 näher erläutert ist. Wie von Pontzen et al. [291] beschrieben, erfolgt der Reaktorbetrieb adiabatisch. Die Mischungslücke des ternären Stoffsystems (siehe Abbildung A-26) wird in der Kolonne zur DME-Abtrennung (K-1 in Abbildung A-24 im Anhang E.11) umgangen (siehe Konzentrationsverlauf in Abbildung A-25 im Anhang E.11). Eine nähere Beschreibung des Verfahrens befindet sich ebenfalls im Anhang E.11.

Prozess- und Produktbewertung

Das Produkt erfüllt die gewünschte DME-Reinheit von > 99,9 Gew.-% für Zwischenprodukte. Gleichzeitig werden auch die Reinheiten für Kraftstoff-DME nach ISO 16861 [384] eingehalten (< 0,05 Gew.-% Methanol und < 0,03 Gew.-% Wasser). Die Abwärme der DME-Synthese reicht nicht aus, um den Wärmebedarf des Verfahrens zu decken (siehe Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der DME-Synthese aus Methanol

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

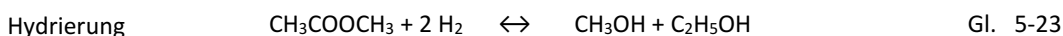
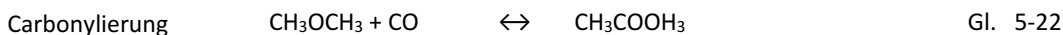
Rund 58 % der zugeführten Wärme werden zur Beheizung des Methanolverdampfers (W-3 in Abbildung A-24 im Anhang E.11) eingesetzt. Otto [272] berechnete für das Verfahren, an das das hier vorgestellte Verfahren angelehnt ist, für eine Produktreinheit von 99,5 Gew.-% einen thermischen und elektrischen Energieverbrauch von 3,3192 MJ_{th}/kg_{DME} und 0,00936 MJ_{el}/kg_{DME}. Wie Tabelle 5-7

zeigt, konnte der Prozess durch verbesserte Wärmeintegration und Anpassung der Betriebsdrücke der Kolonnen optimiert werden.

5.3.3 Ethanol aus DME, H₂ und CO₂

Das Zielprodukt soll der Norm EN 15376 [142] entsprechen und damit $\geq 98,7$ Gew.-% Ethanol, ≤ 1 Gew.-% Methanol und $\leq 0,3$ Gew.-% Wasser enthalten. Die Edukte sollen DME und Synthesegas sein. DME kann dabei aus dem in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Prozess mit einer Reinheit von $> 99,9$ Gew.-% bezogen werden.

Synthesegas muss innerhalb des Prozesses aus H₂ und CO₂ bereitgestellt werden, wofür ein RWGS-Reaktor zum Einsatz kommt. Der Einsatz des RWGS-Reaktors führt aus thermodynamischen Gründen zu Rückständen von CO₂ und CH₄ im Synthesegas. DME wird von der methanolbasierten Synthese (siehe Kapitel 5.3.2) gasförmig bei 45 °C und 10 bar bezogen, H₂ und CO₂ entsprechend Tabelle A-13 bei 25 °C und 30 bar. Im Ethanol-Reaktor werden zunächst CO und DME durch Carbonylierung zu Methylacetat umgesetzt (Gl.5-22). Methylacetat wird anschließend zu Methanol und Ethanol hydriert (Gl. 5-23):



	Ideales Gas		Reaktionsbedingungen	
	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$G_R^{\text{Reaktorbed.}}$	$\Delta H_R^{\text{Reaktorbed.}}$
Gl. 5-22	-74,25	-117,27	-28,35	33,30
Gl. 5-23	-5,97	-23,99	-31,22	-63,78

205 °C, 140 bar, flüssig; PSRK

Mögliche Nebenprodukte dieser Reaktionen sind CO₂ und Ethylacetat [316, 607]. Ein geeigneter bifunktioneller Katalysator für beide Reaktionen in einem Reaktor ist nach Lu et al. [316] die Kombination eines H-MOR-Zeolithen zur Carbonylierung mit einem Cu/ZnO-Katalysator zur anschließenden Hydrierung. Wegen des Azeotropes von Ethanol und Wasser sollte der Eduktstrom des Reaktors möglichst wasserfrei sein. Laut der EN 15376 soll der Wassergehalt im Kraftstoffethanol $\leq 0,3$ Gew.-% sein. Auch ohne Wasser hat das vorliegende Stoffsystem vier binäre Azeotrope: Methanol-Methylacetat, Methanol-Ethylacetat, Ethanol-Ethylacetat und DME-Ethanol. Das verwendete thermodynamische Modell PSRK bestimmt diese Azeotrope für die prozessanalytische Modellierung hinreichend genau. So werden beispielsweise die Zusammensetzung und die Temperatur des Ethanol-Ethylacetat-Azeotropes mit einer Abweichung von < 4 % bzw. < 1 % zu den Messdaten von Pavlicek et al. [608] vorhergesagt. Neben den Azeotropen ist ein weiterer Aspekt, dass die Siedepunkte von Ethanol und Ethylacetat sowie von Methanol und Methylacetat nah beieinander liegen. Beide Aspekte stellen eine Herausforderung für die destillative Aufreinigung dar. Deshalb sind seitens des Reaktors ein möglichst hoher DME-Umsatz und eine möglichst hohe Ethanol-Ausbeute anzustreben.

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Das entwickelte Verfahren ist in Abbildung 5-15 dargestellt. Das molare CO/DME-Verhältnis am Eingang des Reaktors wird über die Variation der eingespeisten CO₂ Stoffmenge auf 1 eingestellt. Das

molare H_2/CO -Verhältnis sollte mindestens 2 betragen. Nach Atsonios et al. [308] ist ein geeigneter Betriebspunkt für die Ethanol synthese aus DME, H_2 und CO ein Druck von 15 bar und eine Temperatur von 220 °C. Durch eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich Druck und Temperatur wurde mit 140 bar und 205 °C ein neuer Betriebspunkt ermittelt, bei welchem die Selektivität hinsichtlich Ethanol deutlich höher und die Anteile der Nebenprodukte Methylacetat und Ethylacetat deutlich geringer sind. Durch ein H_2/CO -Verhältnis im Eduktstrom von 2,8 konnte der Ethylacetat-Gehalt im Produktstrom des Reaktors weiter gesenkt werden. Der Umsatz von DME und CO beträgt bei diesem Betriebspunkt nahezu 100 %. Der Einfluss des Methans auf die Ethanol synthese wird in dieser Arbeit aufgrund mangelnder Datenlage vernachlässigt und Methan wird im Ethanol-Reaktor R-1 als inerte Komponente betrachtet. Die Reaktorkühlung erfolgt durch die Erzeugung von Mitteldrucksattdampf. Der Produktstrom des Reaktors enthält 51,7 Mol.-% (71,7 Gew.-%) Ethanol (siehe Tabelle A-40 im Anhang E.12).

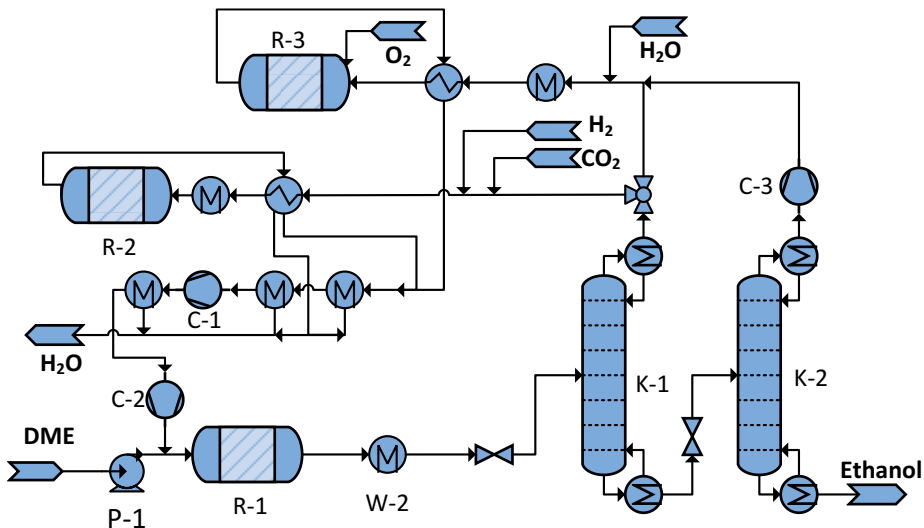


Abbildung 5-15: Verfahrensfließbild der Ethanol-Synthese aus DME, H_2 und CO_2

Ethanol wird mittels der beiden Destillationskolonnen K-1 und K-2 auf 98,7 Gew.-% aufkonzentriert. Die nicht umgesetzten Edukte und Nebenprodukte werden zum RWGS-Reaktor zurückgeführt bzw. mit Hilfe eines autothermen Reformers zu Synthesegas umgewandelt, welches wieder dem Eduktstrom des Reaktors R-1 zur Ethanol synthese zugeführt wird. Die Kolonne K-1, die den Produktstrom auf 93,7 Gew.-% Ethanol aufkonzentriert, benötigt im Kondensator eine Temperatur von knapp 2 °C, weshalb an dieser Stelle eine Kompressionskältemaschine (siehe Anhang E.9) zum Einsatz kommt. Zur Verschiebung des Ethanol-Ethylacetat-Azeotropes wird die Kolonne K-2 bei 1 bar betrieben. Die entsprechenden Phasendiagramme des Azeotropes bei 30 bar und bei 1 bar sind im Anhang E.12 (Abbildung A-27) dargestellt. Eine ergänzende detaillierte Verfahrensbeschreibung findet sich im Anhang E.12.

Prozess- und Produktbewertung

Die Wärmequellen und -senken des Verfahrens nach Wärmeintegration sind im Anhang E.12 (Tabelle A-41) aufgelistet. Wie Tabelle 5-8 zeigt, hat das Verfahren einen Bedarf an Hochdrucksattdampf, allerdings energetisch betrachtet auch einen 4-mal so hohen Überschuss an Mitteldrucksattdampf.

Tabelle 5-8: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Ethanolsynthese aus DME, H₂ und CO₂

Eduktbedarf			Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
H ₂	CO ₂	DME	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{EtOH}			MJ/kg _{EtOH}					kg/kg _{EtOH}
0,04	0,102	0,926	0,866	0,421	-1,774	-0,084	-2,435	0,114

Der O₂-Bedarf für die Reformierungsreaktionen beträgt 0,046 kg_{O2}/kg_{Ethanol} (0,066 mol_{O2}/mol_{EtOH}). Der chemische Umsetzungsgrad des Teilprozesses zu Ethanol ist unter Berücksichtigung der Edukte H₂ und DME 85,0 % und der Anlagenwirkungsgrad 81,6 %. Der Effizienzfaktor der hier vorgestellten Teilanlage ist damit 0,96.

Die Produktreinheit entspricht mit 98,7 Gew.-% Ethanol und den übrigen Anteilen der EN 15376 [142] für Kraftstoffethanol. Durch die Verunreinigung sinkt der Heizwert von 26,81 MJ/kg für reines Ethanol auf 26,76 MJ/kg. Für die weiteren Berechnungen, beispielsweise der Wirkungsgrade, wird der tatsächliche Wert von 26,76 MJ/kg verwendet. Durch Rückführungen sowie die Integration des Reformers verlassen den Prozess außer Wasser keine Nebenprodukte welches im RWGS-Reaktor gebildet wird.

5.3.4 1-Butanol aus Ethanol

Neben 1-Butanol durch die Aldolkondensation von Ethanol (Gl. 5-24) werden im Reaktor auch die Nebenprodukte Acetaldehyd (Gl. 5-25), Ethylacetat (Gl. 5-26) und Diethylether (Gl. 5-27) aus Ethanol gebildet [348]. Darüber hinaus reagiert Ethanol mit dem Nebenprodukt Acetaldehyd zu 1,1-Diethoxymethan (Gl. 5-28). Die Reaktionen finden in der Flüssigphase statt. Nach Riittonen et al. [348] werden nur geringe Mengen an Diethylether gebildet, weshalb diese Reaktion nach Gleichung 5-28 vernachlässigt werden kann.

1-Butanol	2 C ₂ H ₅ OH	↔	C ₄ H ₉ OH + H ₂ O	Gl. 5-24
Acetaldehyd	C ₂ H ₅ OH	↔	C ₂ H ₄ O + H ₂	Gl. 5-25
Ethylacetat	2 C ₂ H ₅ OH	↔	C ₄ H ₈ O ₂ + 2 H ₂	Gl. 5-26
Diethylether	2 C ₂ H ₅ OH	↔	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ + H ₂ O	Gl. 5-27
1,1-Diethoxyethan	C ₂ H ₄ O + 2 C ₂ H ₅ OH	↔	C ₆ H ₁₄ O ₂ + H ₂ O	Gl. 5-28
Ideales Gas			Reaktionsbedingungen	

	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$G_R^{Reaktorbed.}$	$\Delta H_R^{Reaktorbed.}$	
Gl. 5-24	-43,57	-47,02	-47,12	-62,24	
Gl. 5-25	30,05	63,95	35,70	82,14	
Gl. 5-26	7,70	25,40	32,25	60,61	220 °C, 70 bar, flüssig; PSRK
Gl. 5-27	-14,97	-24,02	-11,33	-21,32	
Gl. 5-28	228,50	187,40	223,23	215,27	

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Das entwickelte Verfahren ist in Abbildung 5-16 dargestellt.

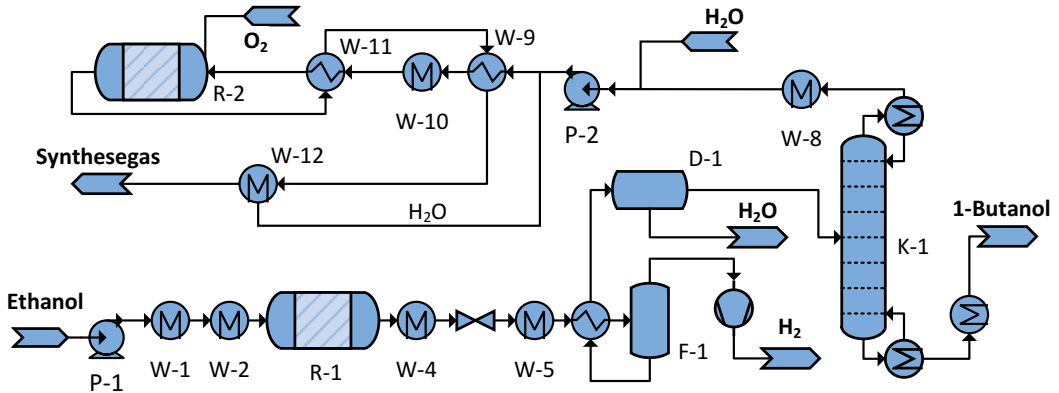


Abbildung 5-16: Verfahrensfliessbild der 1-Butanol-Synthese aus Ethanol

Die für die Prozesssimulationen verwendeten thermodynamischen Modelle sind SR-Polar und RKS-BM (siehe Anhang C.4). Für die Modellierung des Reaktors wird zur Implementierung der von Riittonen et al. [348] entwickelten Kinetik das *RPlug*-Reaktormodell von Aspen Plus® verwendet. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die von Riittonen et al. [348] dokumentierte Kinetik fehlerhaft ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte stammen aus einer persönlichen Korrespondenz mit dem Autor [609] und sind im Anhang E.13 aufgeführt. Als Betriebsparameter des Reaktors wurden wie bei den Experimenten von Riittonen et al. [348] 220 °C und 70 bar gewählt, um ein Verbleiben der Mischung im flüssigen Aggregatzustand zu gewährleisten. Die Raumgeschwindigkeit (LHSV) beträgt 4,3 h⁻¹ [340]. Zur Rückverwertung nicht rückführbarer Nebenprodukte kommt ein autothermer Reformer (R-2 in Abbildung 5-16) zum Einsatz. Die weiterführende Verfahrensbeschreibung ist im Anhang E.13 zu finden.

Prozess- und Produktbewertung

Mit 99,9 Gew.-% übertrifft die Reinheit des produzierten 1-Butanols den Wert von 99,8 Gew.-% im Sicherheitsdatenblatt für 1-Butanol der Carl Roth GmbH + Co KG [70]. In Tabelle 5-9 ist der Edukt- und Betriebsmittelbedarf des ausgelegten Verfahrens aufgelistet.

Tabelle 5-9: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der 1-Butanolsynthese aus Ethanol

Edukt- bedarf	Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte			
Ethanol	Elektrizität	HD Dampf	MD Dampf	ND Dampf	Kühl- wasser	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO
kg/kg _{1BuOH}	MJ/ kg _{1BuOH}					kg/ kg _{1BuOH}			
1,701	0,203	0,422	1,235	-0,730	-0,140	0,185	0,066	0,178	0,439

Der O₂-Bedarf für die Reformierungsreaktionen beträgt 0,171 kgO₂/kg_{1-BuOH} (0,396 molO₂/mol_{1-BuOH}). Die durch Reformierung der Nebenprodukte der Aldolkondensation gebildeten Nebenprodukte des Verfahrens H₂, CO₂ und CO werden als Edukte der Methanolsynthese zugeführt. Dies muss bei der Bilanzierung bzw. Verschaltung der Teilprozesse zu Syntheserouten beachtet werden. Das Ergebnis der entsprechenden Simulation ist in Kapitel 5.4 gegeben.

5.3.5 2-Butanol aus 1-Butanol

Wie Abbildung 4-3 (S. 93) zu entnehmen ist, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren zur Synthese von 2-Butanol aus 1-Butanol entwickelt und bewertet. Dabei wird 1-Butanol zunächst entsprechend der Gleichung 5-29 zu Buten dehydratisiert. Als Betriebsbedingungen des Reaktors eignen sich den Untersuchungen von Khan et al. [500] zu Folge 667 K und 100 bar. Unter diesen Bedingungen beträgt der Umsatz bezüglich 1-Butanol 99,9 % und die Selektivität zu Buten 99,9 %. Parallel zur Dehydratisierung (Gl. 5-29) findet eine Gleichgewichtsreaktion von 1-Butanol zu Dibutylether statt (Gl. 5-30), welches ebenfalls weiter zu Buten reagiert (Gl. 5-31). In einem nachfolgenden Reaktor wird Buten entsprechend Gleichung 5-32 zu 2-Butanol hydratisiert. Diese Reaktion erfolgt über die indirekte Hydratisierung [350] und ist Stand der Technik.



	Ideales Gas		Reaktionsbedingungen		
	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{\text{Reaktorbed.}}$	$\Delta H_R^{\text{Reaktorbed.}}$	
Gl. 5-29	-7,66	32,60	-31,80	38,39	394 °C, 100 bar, gasförmig; PSRK
Gl. 5-32	-8,64	-50,40	0,41	-33,07	200 °C, 100 bar, flüssig; PSRK

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Das ausgelegte Verfahren ist in Abbildung A-28 im Anhang E.14 dargestellt. Der Reaktor R-1 zur Dehydratisierung des 1-Butanols zu Buten (Gl. 5-29) wird auf Grundlage der Untersuchungen von Khan et al. [500] mit 667 K und 100 bar ausgelegt. Zur Reaktormodellierung wird das Aspen Plus®-RPlug-Modell verwendet, in das die Kinetik nach Khan et al. [500] implementiert wird. Die Kinetik ist

im Anhang E.14 dokumentiert. Wegen der positiven Reaktionsenthalpie ist der Reaktor endotherm bei 667 K, eine Beheizung mit Hochdrucksattdampf ist demnach nicht möglich. Zur Bereitstellung der Wärme wird an dieser Stelle ein H₂-Brenner eingesetzt. Nähere Erklärungen zur Modellierung des H₂-Brenners sind im Anhang E 14.1 aufgeführt.

Der Produktstrom des Reaktors setzt sich zu 50 Mol.-% aus Buten und zu 50 Mol.-% aus Wasser zusammen. Nach Wärmerückgewinnung durch Abkühlung wird der Stoffstrom in den Reaktor R-2 geleitet, in dem exotherm die Hydratisierung zu 2-Butanol nach Gleichung 5-32 erfolgt. Die Hydratisierung ist industrieller Stand der Technik (vgl. Kapitel 2.4.3.5) Der Reaktor wird näherungsweise mit dem *RGibbs*-Reaktormodell beschrieben, wobei vereinfacht anstelle der indirekten Hydratisierung von einer direkten Hydratisierung ausgegangen wird. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt bei 100 bar und 200 °C vollständig auf der Produktseite, so dass ein Umsatz und eine Selektivität von 100 % erreicht wird.

Prozess- und Produktbewertung

Mit dem vorgestellten Verfahren wird 2-Butanol mit einer Reinheit 100 Gew.-% von produziert. Tabelle 5-10 zeigt den Edukt- und Betriebsmittelbedarf des hier vorgestellten Verfahrens.

Tabelle 5-10: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der 2-Butanol-Synthese aus 1-Butanol

Edukte		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
1-Butanol	H ₂	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	-
kg/kg _{2BuOH}		MJ/ kg _{2BuOH}					-
1	0,007	0,023	0,264	-0,778	-0,176	0	-

Im Wasserstoff-Brenner werden für die Wärmebereitstellung für die Dehydratisierung von 1-Butanol zu Buten 0,00721 kg_{H2}/kg_{2-Butanol} (0,265 mol_{H2}/mol_{2-Butanol}) eingesetzt. Zum Vergleich ist für die Bereitstellung den benötigten 1-Butanols 0,38346 kg_{H2}/kg_{2-Butanol} benötigt, falls das 1-Butanol mit den entsprechenden im Kapitel 5.3 vorgestellten Verfahren hergestellt wird.

5.3.6 iso-Oktanol aus 1-Butanol

Die Synthese von iso-Oktanol bzw. 1-Ethylhexanol erfolgt im Rahmen dieser Arbeit über die Aldolkondensation ausgehend von Butanol. Diese Synthese ist getrennt in zwei Reaktionsschritten oder direkt in einem Reaktionsschritt möglich, wobei die Aldolkondensation von iso-Oktanol aus Butanol in zwei Reaktoren Stand der Technik ist. Die Direktsynthese aus Butanol hat ein TRL von 4. Butanol liegt allerdings bei der im Kapitel 4.4 selektierten Syntheseroute nicht vor. Da deshalb 1-Butanol als Edukt vorliegt, muss zunächst die Dehydrierung zu Butanol (Gl. 5-33) erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Direktsynthese modelliert, da diese nach Patanker und Yadav [264] das Potential aufweist, die Produktionskosten, im Vergleich zum industriellen Standard der Synthese in zwei Reaktionsschritten, zu reduzieren. Iso-Oktanol wird demnach aus 1-Butanol durch Dehydrierung (Gl. 5-33), Aldolkondensation (Gl. 5-34) und Hydrierung (Gl. 5-35)

hergestellt, wobei Aldolkondensation und Hydrierung parallel in einem Reaktor durchgeführt werden. Zusätzlich werden die Nebenprodukte Buttersäure (Gl. 5-36), Buttersäure-N-Butylester (Gl. 5-37) und 1-Butanol (Gl. 5-38) gebildet [264, 366].

Butanal	C_4H_9OH	$\leftrightarrow$	$C_4H_8O + H_2$	Gl. 5-33
iso-Oktanal (ungesättigt)	$C_4H_8O + C_4H_8O$	$\leftrightarrow$	$C_8H_{13}OH + H_2O$	Gl. 5-34
iso-Oktanol	$C_8H_{13}OH + 2 H_2$	$\leftrightarrow$	$C_8H_{17}OH$	Gl. 5-35
Buttersäure	$C_4H_8O + H_2O$	$\leftrightarrow$	$C_4H_8O_2 + H_2$	Gl. 5-36
Buttersäure-N-Butylester	$C_4H_8O + C_4H_8O_2 + H_2$	$\leftrightarrow$	$C_8H_{16}O_2 + H_2O$	Gl. 5-37
1-Butanol	$C_4H_8O + H_2$	$\leftrightarrow$	C_4H_9OH	Gl. 5-38

	Ideales Gas		Reaktionsbedingungen		
	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{Reaktorbed.}$	$\Delta H_R^{Reaktorbed.}$	
Gl. 5-33	35,90	68,90	-8,49	74,28	400 °C, 1 bar, gasförmig; PSRK
Gl. 5-34	-103,60	-129,02	-117,94	-179,49	
Gl. 5-35	-14,27	-65,70	-252,51	-63,68	
Gl. 5-36	-16,63	-27,78	4,72	8,16	50 °C, 1 bar, flüssig; PSRK
Gl. 5-37	-47,87	-84,72	-72,37	-104,04	
Gl. 5-38	-35,90	-68,90	-64,82	-88,10	

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Das ausgelegte Verfahren ist in Abbildung 5-17 dargestellt.

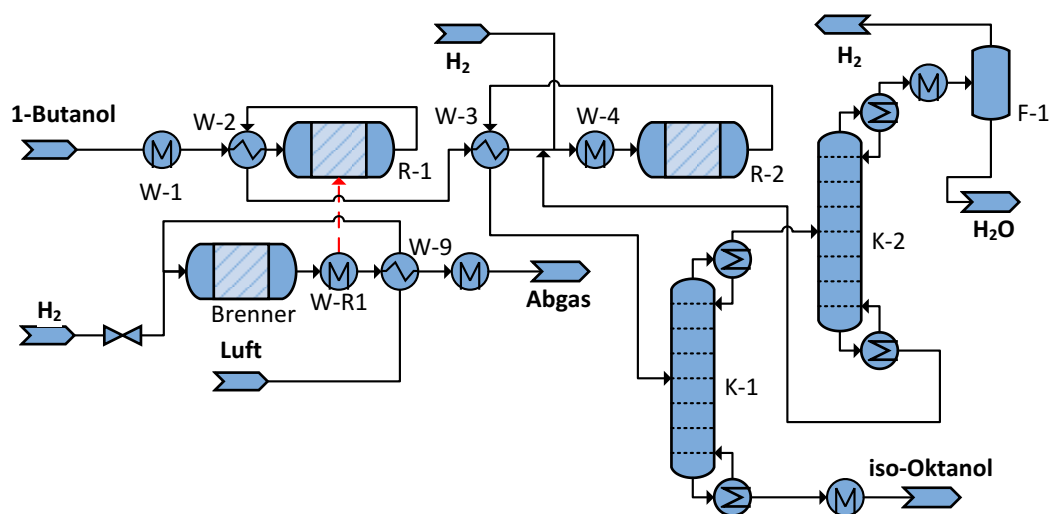


Abbildung 5-17: Verfahrensfliessbild der iso-Oktanolsynthese aus Butanol

Aus dem in Kapitel 5.3.4 vorgestellten Prozess wird 1-Butanol mit 118 °C und 1 bar übergeben. Ein optimaler Betriebspunkt für den Reaktor R-1 zur Dehydrierung von 1-Butanol zu Butanal (Gl. 5-33) ist nach Raizada et al. [365] 400 °C und 1 atm, was im Rahmen dieser Arbeit mittels Sensitivitätsanalysen verifiziert wurde. Höhere Drücke führen zu schlechteren Selektivitäten. Zur Modellierung des Reaktors R-1 wird ein *RGibbs*-Reaktormodell verwendet. Mit diesem Modell wird durch Minimierung der Gibbs'schen Energie ein Umsatz von 90,6 % ermittelt, was nah an dem Wert von Raizada et al. [365] mit 89,94 % liegt. Raizada et al. [365] berichten zudem, dass der Gehalt an Nebenprodukten < 1 Gew.-% ist. Die Selektivität im entwickelten Modell hinsichtlich Butanal beträgt deshalb 100 %, so dass der Produktstrom des Reaktors aus 47,5 Mol.-% Butanal, 5 Mol.-% Butanol und 47,5 Mol.-% H₂ besteht. Da die Reaktion nach Gleichung 5-33 endotherm ist und der Reaktor R-1 bei hohen Temperaturen gefahren wird und zusätzliche CO₂-Emissionen vermieden werden sollen, wird für die Wärmebereitstellung ein H₂-Brenner verwendet. Nähere Erklärungen zur Modellierung des Wasserstoff-Brenners sind im Anhang E 14.1 aufgeführt. Im Anschluss wird das Butanal im Reaktor R-2 durch die Aldolkondensation zum ungesättigten Aldehyd iso-Oktanal (2-Ethyl-2-hexenal) umgesetzt (Gl. 5-34) und anschließend zu iso-Oktanol hydriert (Gl. 5-35). Die Stoffmenge an durch die Dehydrierung (Gl. 5-33) entstandenen H₂ entspricht der Stoffmenge, welche für die Hydrierung zu iso-Oktanol (Gl. 5-35) benötigt wird, sodass eine stöchiometrische Reaktion kein zusätzliches H₂ erfordert. Auch dieser Reaktor wird mit einem *RGibbs*-Reaktormodell dargestellt. Die optimalen Reaktionsbedingungen für den Reaktor R-2 werden mittels Sensitivitätsanalysen ermittelt. Nach dem Prinzip von Le Chatelier erhöhen niedrige Temperaturen und hohe Drücke die Selektivität hinsichtlich iso-Oktanol, wobei zu berücksichtigen ist, dass die anschließende Auftrennung bei niedrigen Drücken energieeffizienter ist. Auch sinkt der Butanal-Umsatz mit steigender Temperatur. Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen wird der Reaktor R-2 bei 50 °C und 1 atm betrieben. Bei diesen Bedingungen ist der Reaktor exotherm. Die Selektivität hinsichtlich Iso-Oktanol beträgt bei 1 atm immer noch 80 % und der Umsatz bezüglich Butanal über 99,99 %. Dem Reaktoreingang wird ein zusätzlicher H₂-Strom am Reaktoreingang zugeführt, der so geregelt ist, dass das molare H₂/(Butanal + 2 · ungesättigtes Iso-Oktanal)-Verhältnis 1 beträgt.

Der Produktstrom am Reaktorausgang besteht aus 39,7 Mol.-% (76,2 Gew.-%) iso-Oktanol, 6,8 Mol.-% Iso-Oktanal, 3 ppb Butanal, 3 ppm Buttersäure, 45 ppb Buttersäure-N-Butylester, 39,8 Mol.-% H₂O, 88 ppm Butanol und 13,6 Mol.-% H₂. Bei einem Druck von 1 atm hat dieses Gemisch acht binäre Azeotrope, welche im Anhang E.15 (Tabelle A-43) aufgeführt sind. Die Destillationskolonne zu Abtrennung des iso-Oktanols (K-1 in Abbildung 5-17) wird so betrieben, dass 99,9 Mol.-% des iso-Oktanols aus dem Produktstrom des Reaktors mit einer Reinheit von 99,7 Mol.-% abgetrennt werden. Aus dem Kopfstrom der Destillationskolonne K-1 werden mit einer zweiten Destillationskolonne (K-2 in Abbildung 5-17) Nebenprodukte abgetrennt und dem Reaktor R-2 zur Aldolkondensation zurückgeführt. Dieser Strom besteht zu 99,4 Gew.-% aus iso-Oktanal. Mittels kyrogener Trennung im Behälter F-1 (entsprechende Verfahrensbeschreibung siehe Anhang E.9) wird H₂ aus dem Kopfstrom der Destillationskolonne K-2, sodass das Abwasser des Prozesses eine Reinheit von 99,7 Gew.-% hat. Das abgetrennte H₂ wird ebenfalls dem Reaktor R-2 zur Aldolkondensation zugeführt.

Prozess- und Produktbewertung

Das mit Hilfe des vorgestellten Verfahrens produzierte iso-Oktanol hat laut Simulation eine Reinheit von 99,7 Gew.-% (99,7 Mol.-%). Zum Vergleich wird von der Chemiefirma Oxea für 2-Ethylhexanol (entspricht iso-Oktanol) eine Produktkonzentration von > 99,5 % angegeben [71]. Tabelle 5-11 fasst den notwendigen Edukt- und Betriebsmittelbedarf der iso-Oktanol-Synthese aus 1-Butanol zusammen. Der aufgeführte Bedarf an Hochdrucksattdampf von 5,211 MJ/kg_{OkOH} entspricht 4,98 MJ/l_{DE} und wird für den Betrieb der Destillationskolonne zur Abtrennung des Zielprodukts benötigt. Bei einer Stufenzahl von 50 hat diese Destillationskolonne mit 1,79 ein niedriges Destillat-Rücklaufverhältnis und ist damit energieeffizient.

Tabelle 5-11: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der iso-Oktanol-Synthese aus 1-Butanol

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
1-Butanol	H ₂	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{OkOH}		MJ/ kg _{OkOH}					kg/kg _{OkOH}
1,139	0,009	0,064	5,211	2,200	-1,383	0,351	0,138

Liegt Butanal anstelle von 1-Butanol vor, beispielsweise durch Hydroformylierung von Propen, so würde der H₂-Bedarf durch Wegfallen des H₂-Brenners von 0,0092 kg_{H2}/kg_{OkOH} auf 0,0006 kg_{H2}/kg_{OkOH} sinken. Dadurch würden für die Syntheseroute ausgehend von H₂ und CO₂ zu iso-Oktanol (siehe Abbildung 4-3) der chemische Umsetzungsgrad η_{LHV} (Gl. 3-2) von 70,2 % auf 71,8 % und der Power-to-Fuel-Wirkungsgrad η_{PTL} (Gl. 3-5) von 42,0 % auf 42,8 % steigen. Allerdings müsste dem Prozess zusätzlicher Wasserstoff für die Reaktion nach Gleichung 5-35 zugeführt werden. Propen wiederum kann beispielsweise durch Dehydratisierung von Propanol oder mit Hilfe des MTO- bzw. DTO-Prozesses gewonnen werden. Letzterer ist im Rahmen des PTL-Konzepts verfahrenstechnisch einfacher bereitzustellen.

5.3.7 Formaldehyd aus Methanol

Im Rahmen der in dieser Arbeit betrachteten Syntheserouten ist Formaldehyd (FA) in Form wässriger und methanolhaltiger Lösungen (Formalin) ein Zwischenprodukt auf den in Abbildung 2-5 (Kapitel 2.4.4.4) dargestellten OME₃₋₅-Syntheserouten. Für die Trioxan-Synthese sollte das Formalin frei von Methanol sein (vgl. Kapitel 5.3.8). Wie in Abbildung 2-5 dargestellt, wird Formalin auch für die OME₃₋₅-Synthese via Route A sowie OME₁-Synthese eingesetzt. Da auch Methanol als Edukt in diesen Prozessen verwendet wird, ist die Abtrennung des Methanols aus dem Roh-Formalin nicht nötig. Wässrige FA-Lösungen werden deshalb in dieser Arbeit abhängig vom Methanolgehalt als Formalin I bzw. Formalin II bezeichnet (vgl. Abbildung 2-5 und Tabelle 5-12). Formalin II ist frei von Methanol, Formalin I dagegen enthält einen pauschalen Methanolanteil von 18,6 Gew.-%.

Im konventionellen Silberkontaktverfahren wird Methanol durch endotherme Dehydrierung (Gl. 5-39) sowie die parallel ablaufende Oxidation (Gl. 5-41) zu Formaldehyd umgesetzt. Der IUPAC-Name von Formaldehyd (Trivialname) ist Methanal. Die ablaufenden Reaktionen wurden von Panzer und Emig [610] wie folgt beschrieben:

Dehydrierung	CH_3OH	$\rightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	Gl. 5-39
Hydrierung	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\rightarrow$	CH_3OH	Gl. 5-40
Oxydehydrierung	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\leftrightarrow$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Gl. 5-41
Totaloxidation	$\text{CH}_3\text{OH} + 1 \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\leftrightarrow$	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Gl. 5-42

	Ideales Gas		Reaktionsbedingungen		
	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{\text{Reaktorbed.}}$	$\Delta H_R^{\text{Reaktorbed.}}$	
Gl. 5-39	52,63	85,33	-19,73	92,05	630 °C, 1 bar, gasförmig; PSRK
Gl. 5-40	-52,63	-85,33	19,73	-92,05	
Gl. 5-41	-176,14	-156,67	-217,82	-155,35	
Gl. 5-42	-689,57	-676,46	-720,34	-673,22	

Mit H_2 , CO_2 und Wasser fallen in den Hauptreaktionen zwangsläufig Nebenprodukte an. Weitere mögliche Nebenreaktionen wie die Bildung von Ameisensäure werden bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zwischen 590 °C und 650 °C weitestgehend unterdrückt [148]. In den durchgeführten Simulationen findet die Reaktion in diesem Temperaturbereich statt, weshalb nur die Reaktionen nach Gleichung 5-39 bis Gleichung 5-42 berücksichtigt werden. Insgesamt verläuft die FA-Synthese stark exotherm, da die Oxidation von Methanol deutlich mehr Wärme freisetzt als die endotherme Dehydrierung benötigt. Als Katalysatoren kommen flache Silberkristallbetten oder dünnlagige Silbergitter zum Einsatz, welche eine sehr kurze Kontaktzeit ermöglichen [148]. Unmittelbar nach dem Kontakt wird die Reaktionsmischung abgeschreckt, wobei die Abwärme zur Dampferzeugung genutzt wird. Die Modellierung der Reaktionen erfolgt mit Hilfe der von Panzer und Emig [610] vorgeschlagenen Kinetik (siehe Anhang E.16). Die Verwendung einer Kinetik ist für die Simulation der FA-Synthese wichtig, da sich das Reaktorprodukt nicht im chemischen Gleichgewicht befinden soll, wie Sensitivitätsanalysen zeigen (siehe Abbildung A-30 und Abbildung A-31 im Anhang E.16).

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Das Simulationsmodell der Formaldehydsynthese wurde basierend auf dem Silberkontaktverfahren mit unvollständigem Methanolumsatz des Chemieunternehmens ICI (Imperial Chemical Industries) entwickelt, dessen technische Umsetzung von Reuss et al [148] sowie von Chauvel und Levebre [611] beschrieben wurde, und ist in Abbildung 5-18 dargestellt.

Zur Beschreibung der Reaktionen wird das von Panzer und Emig [610] gegebenen kinetische Modell (siehe Anhang E.16) verwendet. Mithilfe des kinetischen Modells werden Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um den Prozess zu optimieren und geeignete Betriebsparameter zu finden. Dabei steigt mit zunehmendem $\text{O}_2/\text{Methanol}$ -Verhältnis zwar der Methanolumsatz, allerdings sinkt auch die Selektivität bezüglich FA (siehe Abbildung A-30 im Anhang E.16). Hintergrund ist, dass ein höherer O_2 -Gehalt Oxidationsreaktionen (Gl. 5-41 und Gl. 5-42) begünstigt. Bei 600 °C ist bei einer unterstöchiometrischen Stoffmengenverhältnis $n_{\text{O}_2}/n_{\text{MeOH}} = 0,25$ die FA-Ausbeute maximal.

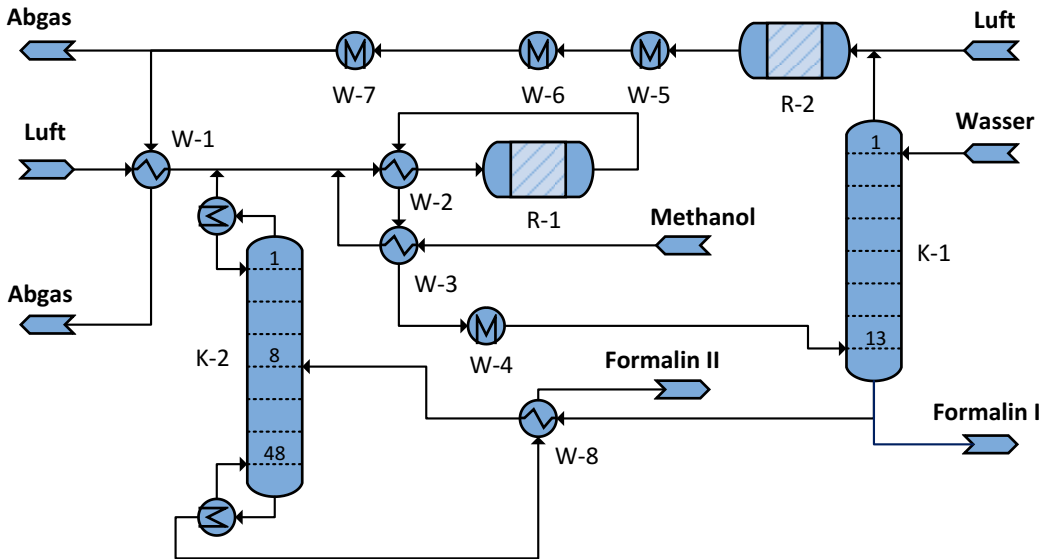


Abbildung 5-18: Verfahrensfliessbild der Formalin-Synthese aus Methanol

In einer weiteren Sensitivitätsanalyse wird die optimal eingesetzte Katalysatormasse bestimmt (siehe Abbildung A-31 im Anhang E.16). Beim für die Simulation gewählten Katalysatoreinsatz haben liegen im Reaktorprodukt ein minimaler Methanol- und maximaler FA-Anteil vor. Eine detailliertere Ausführung der Optimierung der Betriebsparameter sowie eine detaillierte Verfahrensbeschreibung anhand des Verfahrensfliessbildes (Abbildung 5-18) ist im Anhang E.16 zu finden.

Besonderheiten des im Rahmen dieser Arbeit ausgelegten Prozesses sind unter anderem die Prozessvariationen zur Synthese von FA-Lösungen mit unterschiedlichem FA-Anteil (Formalin I und II), wodurch im Fall der Synthese von Formalin I die Prozessökonomie gegenüber dem Standardverfahren verbessert wurde. Darüber hinaus konnte der Absorber K-1 durch die Integration von Abwasserströmen anderer Teilprozesse der OME₃₋₅-Syntheserouten B und C optimiert werden.

Prozess- und Produktbewertung

In Tabelle 5-12 sind die pauschalen und in Abbildung 5-19 sowie in Abbildung 5-20 die tatsächlichen Zusammensetzungen bei 60 °C und 1 bar in Gew.-% und Mol.-% von Formalin I und Formalin II aufgeführt. Da Formalin II kein Methanol enthält, entstehen keine HF_n. Der tatsächliche Wasseranteil ist in Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20 nicht dargestellt und beträgt bei Formalin I 34,2 Gew.-% (66,8 Mol.-%) und bei Formalin II 34,9 Gew.-% (69,8 Mol.-%). Tabelle 5-12 zeigt zudem die im Absorber K-1 verwendete Waschflüssigkeit bzw. Absorbens in Abhängigkeit der OME-Syntheserouten aus Abbildung 2-5.

Tabelle 5-12: Produkte der Formalinsynthese und eingesetzte Waschflüssigkeit

Produkt	Pauschale Zusammensetzung / Gew.-%			Route	Waschflüssigkeit (Absorbens)
	Formaldehyd	Wasser	Methanol		
Formalin I a	40,7	40,7	18,6	A	Frischwasser
Formalin I b	40,7	40,7	18,6	B	Methylal-Abwasser (5 Gew.-% FA)
Formalin II	50,0	50,0	0,0	B, C	Trioxan-Abwasser (1 Gew.-% FA)

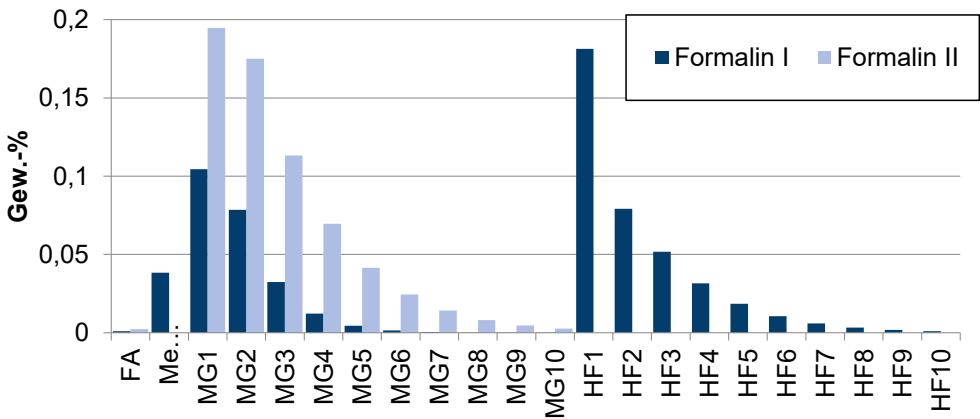


Abbildung 5-19: Tatsächliche Zusammensetzung in Gew.-% von Formalin I und Formalin II bei 1 bar und 60 °C

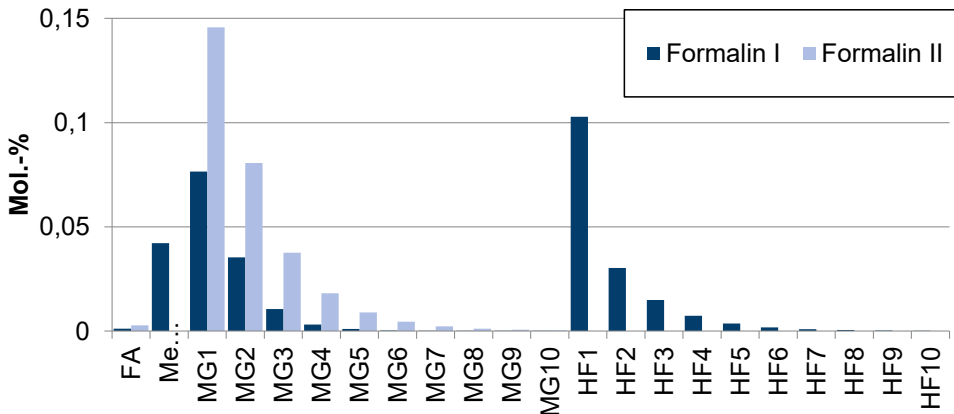


Abbildung 5-20: Tatsächliche Zusammensetzung in Mol.-% von Formalin I und Formalin II bei 1 bar und 60 °C

Der gesamte Prozess läuft bei atmosphärischem Druck ab, weshalb der Energiebedarf zur Förderung einzelner Medien in den Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt wird. Da Druckverluste

allgemein vernachlässigt wurden, enthält das Verfahren keine Pumpen oder Verdichter, weshalb in Tabelle 5-13 kein elektrischer Energiebedarf aufgeführt ist.

Aufgrund der Oxidationsreaktionen in Reaktor R-1 und Brenner R-2 (siehe Abbildung 5-18) können bei der Formaldehydsynthese große Dampfmengen gewonnen werden, welche zur Bereitstellung von Prozesswärme in anderen Prozessen der OME₃₋₅-Syntheserouten eingesetzt werden können. Thermische Energie wird ausschließlich zur destillativen Rückgewinnung von Methanol und damit innerhalb der Formaldehydsynthese nur bei der Herstellung von Formalin II benötigt. Der Energieaufwand ist wegen des hohen Rücklaufverhältnisses von 18,1 vergleichsweise hoch (siehe Tabelle 5-13). Diese Trennaufgabe (Spalte K-2 in Abbildung 5-18) ist aufgrund der Oligomerisationsreaktionen sehr komplex und das Verhalten der Stoffzusammensetzung innerhalb der Destillationskolonne ist schwer einschätzbar. Zur Einschätzung wurden daher die Untersuchungen von Ott et al. [472] herangezogen. Beim Vergleich decken sich die berechneten pauschalen Konzentrationsverläufe qualitativ weitgehend mit den Literaturwerten (Abbildung 5-13 in Kapitel 5.1.2.5).

Die Verwendung von Methylal-Abwasser als Waschflüssigkeit (Absorbens) im Absorber K-1 bringt geringere Methanolgehalte im Restgas (engl.: tail gas) mit sich, was auch die erzeugte Dampfmenge in den Dampferzeugern W-5 bis W-7 reduziert. Tabelle 5-13 zeigt unter anderem, dass auch der spezifische Methanolbedarf bei der Synthese von Formalin I b durch den Einsatz von Methylal-Abwasser als Waschflüssigkeit geringer ist als bei Synthese von Formalin I a, bei der Frischwasser als Waschmittel eingesetzt wird.

Tabelle 5-13: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Formalinsynthese

Produkt	Eduktbedarf	Betriebsmittelbedarf				
		Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser
	Methanol					
	kg/kg _{FA}	MJ/kg _{FA}				
Formalin I a	0,763	-	-4,147	-0,264	-0,174	-
Formalin I b	0,740	-	-3,949	-0,256	-0,168	-
Formalin II	0,706	-	-5,050	-0,322	4,680	-

Durch Modifikationen des Restgasbrenners R-2 lässt sich die Dampferzeugung insgesamt noch steigern. Die erzeugte Menge an Hochdrucksattdampf kann beispielsweise um rund 5 % erhöht werden, wenn das Restgas-Luft-Gemisch vor dem Eintritt in den Brenner B-2 mit Abgas bis auf 100 °C vorgewärmt wird (nicht in Abbildung 5-18 dargestellt). Durch die Vorwärmung wird die Verbrennungstemperatur angehoben, was allerdings auch in einer erhöhten Stickoxidbildung resultiert. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit von einer weiteren Optimierung des Restgasbrenners R-2 abgesehen.

5.3.8 Trioxan aus Formalin

Trioxan (siehe Abbildung 2-4) wird in wässrigen FA-Lösungen (Formalin) durch den mittels Schwefelsäure homogen katalysierten Ringschluss von linearem Methylenglykol der Kettenlänge $n = 3$ gebildet [428, S. 16]:

$\text{MG}_3 \xrightleftharpoons{H^+} \text{Trioxan} + \text{H}_2\text{O}$					Gl. 5-43
Ideales Gas		Reaktionsbedingungen			
ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{\text{Reaktorbed.}}$	$\Delta H_R^{\text{Reaktorbed.}}$		
Gl. 5-43	-56,71	-6,61	-45,19	-10,73	90 °C, 1 bar, flüssig; UNIFAC

Das zur Synthese von Trioxan eingesetzte Formalin II enthält pauschal 50 Gew.-% FA und sollte kein Methanol enthalten, damit FA vollständig in Form von Methylenglykolen (MG_n) vorliegt [428]. Um sicherzustellen, dass die im Feed enthaltene FA-Menge mit der schwerflüchtigen Schwefelsäure in Kontakt treten kann, sollte sich FA vollständig in der Flüssigphase befinden. Nachteilig für die Gewinnung von Trioxan ist, dass das Gleichgewicht der Reaktion nach Gleichung 5-43 sehr weit auf der Eduktseite liegt. Ein weiterer Nachteil des katalysierten Ringschlusses aus MG_3 ist, dass MG_3 in der tatsächlichen Zusammensetzung des Reaktoreduktstroms der bei der Reaktortemperatur von 90 °C der Simulation zu Folge nur zu 11,31 Gew.-% (3,79 Mol.-%) vorliegt, wie in Abbildung 5-21 zu erkennen. Zum Vergleich ist der tatsächliche Anteil von MG_3 in Formalin II bei 90 °C und 1 bar im Gleichgewicht 11,37 Gew.-% (3,76 Mol.-%). Bei 60 °C ist der molare MG_3 -Anteil im Formalin II mit 3,76 Mol.-% (vgl. Abbildung 5-19) höher. Um den MG_3 -Anteil und die TRI-Bildung zu erhöhen, ist diesen thermodynamischen Analysen zu Folge eine möglichst niedrige Reaktortemperatur anzustreben. Bei atmosphärischem Druck wird eine Reaktortemperatur von 90 °C gewählt, wodurch die Teilverdampfung von Formalin II verhindert werden kann (siehe Abbildung 5-2: Der pauschale Formaldehydanteil von 50 Gew.-% entspricht 37,5 Mol.-%.). Bei 90 °C ist die Bildung von Nebenprodukten, wie Ameisensäure oder Methylformiat, stark gehemmt [428, S. 140] und wird daher in der Simulation vernachlässigt.

Zur Bestimmung des Reaktorprodukts wird die Lage des Gleichgewichtes über die stoffmengenbezogene Gleichgewichtskonstante der Reaktion ermittelt. Für die gewählte Reaktortemperatur von 90 °C wurde die Gleichgewichtskonstante auf Grundlage der Messungen von Grützner [428, S. 136] und Maiwald et al. [612] zu $K_x = 0,13$ abgeschätzt. In Abwesenheit eines sauren Katalysators greift Trioxan nicht mehr in die Oligomerisierungsreaktionen nach Gleichung 5-6 (siehe Kapitel 5.1.2) ein und kann als chemisch stabil angesehen werden [429].

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Wie in Kapitel 4.2 herausgestellt, wird für die Synthese von Trioxan aus Formalin der von Grützner [428] vorgeschlagene Prozess empfohlen und im Rahmen dieser Arbeit simuliert, optimiert und analysiert. Zur Steigerung der Trennwirkung wurde die Verschaltung der Kolonnen geändert. Zudem wurde die Anzahl der von Grützner [428] angegebenen theoretischen Trennstufen einiger Kolonnen in geringem Umfang erhöht. Die Rücklaufverhältnisse wurden ebenfalls angepasst. Zudem wurden die Betriebsdrücke einzelner Kolonnen erhöht, um die Kondensatoren der Kolonnen als Dampferzeuger nutzen zu können. Das resultierende Verfahrensfließbild ist im Anhang E.17 in Abbildung A-32 dargestellt. Im Anhang E.17 ist zudem eine detaillierte Verfahrensbeschreibung zu finden, aus der unter anderem die Güte des entwickelten thermodynamischen Modells hervorgeht.

Bei der Simulation dieses Verfahrens treten in Aspen Plus® aufgrund der sehr großen Rückführströme und der ablaufenden Oligomerisierungsreaktionen starke Konvergenzprobleme auf. Grützner [428,

S. 46] spricht sogar von „nicht zu behebenden Konvergenzproblemen“ bei der Verwendung von Aspen Plus®. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Simulation der TRI-Synthese inklusive Rückführströmen allerdings gelungen.

Zur Prozesssimulation wurden die von Grützner [428, S. 151] bei der Simulation mit dem Aspen Plus®-ähnlichen firmeninternen Simulationsprogramm Chemasim der BASF ebenfalls angewendeten Vereinfachungen getroffen. Ein signifikanter Einfluss der getroffenen Vereinfachungen auf die Energiebilanz der TRI-Synthese ist nicht zu erwarten. Die Abtrennung von Trioxan aus Formalinlösungen gestaltet sich sehr komplex, da sich das ternäre System Formaldehyd-Wasser-Trioxan azeotrop verhält, wie in Abbildung A-33 im Anhang E.17 zu erkennen. Für das Verfahren zur TRI-Synthese ist neben dem ternären Leichtsiederazeotrop (91,3 °C, 1 bar) auch das im binären System Formaldehyd-Wasser auftretende Azeotrop (98,6 °C, 1 bar) von Relevanz, da neben Trioxan auch das Koppelprodukt Wasser in reiner Form ausgeschleust werden muss. Die korrekte Vorhersage der ternären Azeotrope unterstützt die Validierung des in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Modells (siehe Kapitel 5.1.2.5).

Neben der neuen Verschaltung der Kolonnen ist auch die Druckanpassung der Kolonnen im Rahmen der Druckwechsel-Rektifikation zur Überwindung der Azeotrope eine Besonderheit des im Anhang E.17 beschriebenen Verfahrens. So konnten die Kondensatortemperaturen in den beiden Kolonnen mit Betriebsdrücken > 1 bar auf 135 °C angehoben werden, was die Wärmerückgewinnung durch Erzeugung von Niederdrucksattdampf ermöglicht.

Wie aus Gleichung 5-43 hervorgeht, entsteht bei der TRI-Synthese als Nebenprodukt Wasser. Das aus dem Prozess abgetrennte Wasser hat eine Reinheit von 98,99 Gew.-% und enthält noch 0,968 Gew.-% MG₁, also molekular gebundenes FA. Die Verschaltung der Teilprozesse auf einer Syntheseroute (siehe Kapitel 3.2.1) ermöglicht in diesem Fall die Nutzung des Abwassers der TRI-Synthese als Waschmittel bei der Formalin II-Synthese, wie bereits in Kapitel 5.3.7 beschrieben.

Prozess- und Produktbewertung

Berechnet mit Hilfe der Reaktorabwärme beträgt die Reaktionsenthalpie der TRI-Bildung nach Gleichung 5-43 bei 90 °C und 1 bar inklusive Einstellung des thermodynamischen Reaktionsgleichgewichts des Reaktoraustrittsgemischs für das beschriebene Verfahren -17,93 kJ/mol_{TRI}. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion nach Gleichung 5-43 beträgt bei Realbedingungen (1 bar, 90 °C, UNIFAC) -10,73 kJ/mol. Dieser Wert ist geringer als die von Woods [605, S. 224] angegebenen Werte für katalysierte Polymerisationsreaktionen in der Flüssigphase von -55 kJ/mol_{Monomer} bis -95 kJ/mol_{Monomer}.

Die Produktreinheit des Trioxans beträgt 99,98 Gew.-% und liegt damit über der geforderten Reinheit von 99,9 Gew.-%. Grützner [428, S. 158] gibt für die von ihm entwickelten Verfahrensvarianten ohne die Integration von Abwärme eine aufsummierte Verdampferleistung von 18,1 MW bzw. 18,2 MW pro 1000 kg/h Trioxan an, was umgerechnet 65,2 MJ/kg_{Trioxan} bzw. 65,5 MJ/kg_{Trioxan} entspricht. Das in dieser Arbeit ausgelegte Verfahren benötigt ohne Wärmeintegration 65,3 MJ/kg_{Trioxan} und liegt damit zwischen den Angaben von Grützner [428, S. 158]. Daraus geht hervor, dass neben den Azeotropen auch die Eigenschaften der implementierten Stoffe (in diesem Fall: MG_n; vgl. Kapitel 5.1.1.2), wie

Siedetemperaturen und Verdampfungsenthalpien, vom entwickelten thermodynamischen Modell korrekt vorhergesagt werden.

Der hohe thermische Energiebedarf liegt an dem niedrigen Trioxananteil im Reaktorprodukt von 1,65 Gew.-%, welcher destillativ aufkonzentriert werden muss. In Abbildung 5-21 ist die Edukt- sowie Produktzusammensetzung des modellierten Reaktors dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Zusammensetzung von Formalin II bei der Reaktortemperatur von 90 °C dargestellt. Der tatsächliche Wasseranteil ist nicht dargestellt. Dieser beträgt am Reaktoreintritt und -austritt 35,87 Gew.-% und 36,12 Gew.-%. Bei 90 °C sind im Formalin II 36,03 Gew.-% Wasser nicht molekular gebunden, liegen also tatsächlich vor. Da kein Methanol im Prozess vorhanden ist, werden auch keine HF_n gebildet.

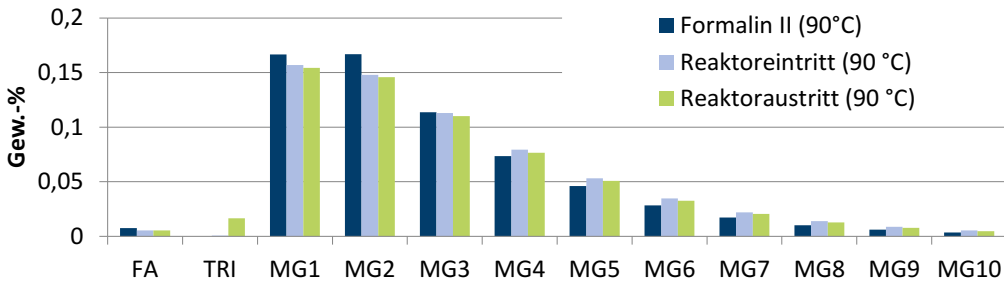


Abbildung 5-21: Zusammensetzung am Reaktoreintritt und -austritt der Trioxansynthese

In den Kondensatoren zweier Kolonnen (siehe Abbildung A-32: K-3 und K-4 im Anhang E.17) kann durch Dampferzeugung 47 % der eingesetzten Wärme in Form von Niederdrucksattdampf zurückgewonnen werden (siehe Tabelle A-47 im Anhang E.17). Dadurch ergibt sich ein Niederdrucksattdampfüberschuss, wie in Tabelle 5-14 aufgeführt.

Tabelle 5-14: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Trioxansynthese

Eduktbedarf	Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{TRI}	MJ/kg _{TRI}					kg/kg _{TRI}
2,016	0,006	15,620	18,913	- 2,035	-	1,016

Wie aus Tabelle 5-14 hervorgeht, ist die Trioxansynthese trotz der weiteren Optimierung des bereits innovativen destillativen Verfahrens von Grützner [428] ein sehr energieintensives Verfahren. Der hohe Energiebedarf ist neben den großen Umlaufströmen, welche aus der unvorteilhaften Gleichgewichtslage der Reaktion 5-43 resultieren, auch auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei der Gewinnung der beiden Sumpfprodukte sehr große Feedanteile über den Kopf der Kolonne abgezogen werden müssen.

5.3.9 OME₁ aus Methanol und Formalin

In methanolhaltigen FA-Lösungen erfolgt die Bildung von Methylal (OME₁) durch die säurekatalysierte Reaktion (Gl. 5-44) von Methanol und dem Hemiformal der Kettenlänge $n = 1$ (HF₁) unter der Abspaltung von Wasser [440, 464, 613].

		CH ₃ OH + HF ₁		$\xrightleftharpoons{H^+}$	OME ₁ + H ₂ O	Gl. 5-44
		Ideales Gas			Reaktionsbedingungen	
		ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{Reaktorbed.}$	$\Delta H_R^{Reaktorbed.}$	
Gl. 5-44		-16,59	-27,57	-12,31	-25,41	60 °C, 2 bar, flüssig; UNIFAC

HF₁ liegt in der FA-Lösung als instabiles Molekül vor (siehe Kapitel 2.4.4.5) und bildet sich spontan durch die Reaktion von Methanol und FA. Durch einen großen Methanolüberschuss sowie geeignete Reaktionsbedingungen (60 °C, 2 bar) wird die Bildung von langkettigen OME_n unterbunden [440, S. 15].

Für die Beschreibung der Kinetik der Reaktion entwickelten Drunsel et al. [464] einen aktivitätsbasierten Ansatz. Dieser Ansatz kommt auch im Rahmen der Verfahrensauslegung in dieser Arbeit zum Einsatz und ist im Anhang E.18 beschrieben. Nach Implementierung der Kinetik in Aspen Plus® wurde selbige mit experimentellen Daten [440] mittels einer Sensitivitätsanalyse auf Richtigkeit überprüft. Die Kinetiken wurden von Drunsel et al. [464] mit Hilfe eines rohrförmigen Festbettreaktors ermittelt.

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Die Methylalsynthese wurde in Anlehnung an das patentierte [441] von Drunsel [440] beschriebene Verfahren ausgelegt. Dabei kommt wegen des azeotropen Punkts des Stoffsystems Methanol-OME₁ (siehe Abbildung A-35 im Anhang E.18) eine Druckwechselrektifikation zum Einsatz. Das Verfahrensbild der Prozesssimulation ist ebenfalls in im Anhang E.18 zusammen mit einer detaillierten Verfahrensbeschreibung dargestellt. Im Anhang E.18 ist zudem eine Beschreibung des Verfahrens zu finden. Die Edukte sind Methanol und Formalin I. Das Nebenprodukt Wasser muss abgetrennt werden.

Trotz der Konvergenzschwierigkeiten wurde bei der Auftrennung des Reaktorprodukts in den Kolonnen K-1 und K-3 der FA-Gehalt (< 1 Gew.-%) und die damit einhergehenden Oligomerisationsreaktionen beachtet. Dank dieser detaillierten Simulation wurde eine Optimierungsmöglichkeit für den der OME₁-Synthese vorgeschalteten Prozess zur Herstellung von Formalin I identifiziert (siehe Kapitel 5.3.7). Zudem ist die Wärmeintegration gegenüber dem vorgeschlagenen Verfahren verbessert. Da der Seitenabzug der Kolonne K-1 in einer weiteren Kolonne (K-3) in Methanol und Wasser aufgetrennt wird, wurde im Rahmen der Verfahrensanalyse auch eine Verfahrensvariante mit Trennwandkolonne modelliert. Wegen der sehr komplexen technischen Umsetzung und weil keine nennenswerte Einsparung an Prozesswärme erzielt wurde, wird von dieser Verfahrensvariante abgesehen. Bei der Verschaltung der Teilprozesse ergibt sich im Rahmen dieser Arbeit die Besonderheit, dass die Sumpfströme der Kolonnen K-1 und K-3, die ausschließlich aus Wasser und einer geringen Formaldehydmenge bestehen, als Waschflüssigkeit (Absorbens) in der FA-Synthese

(siehe Abschnitt 5.3.7) eingesetzt werden. Methylal wird im Wärmeübertrager W-3 zur Wärmerückgewinnung auf 50 °C abgekühlt und würde bei einer technischen Umsetzung anschließend bei dieser Temperatur in einem isolierten Tank gespeichert.

Prozess- und Produktbewertung

Am Sumpf der Kolonne K-2 (siehe Abbildung A-34 im Anhang E.18) fällt Methylal mit einer Reinheit von 99,9 Gew.-% an und erfüllt damit die geforderte Reinheit für Zwischenprodukte (vgl. 3.2.1). Der sich mit Hilfe der Verfahrenssimulation berechnete Edukt- und Betriebsmittelbedarf ist in Tabelle 5-15 aufgeführt.

Tabelle 5-15: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME₁-Synthese aus MeOH und Formalin I

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
MeOH	FA I	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{OME1}		MJ/kg _{OME1}					kg/kg _{OME3-5}
0,612	1,109	0,002	0	0	10,626	-3,981	0,721

Trotz Verwendung einer zusätzlichen Kolonne und Verzicht auf die Reaktivrektifikation liegt der in Tabelle 5-15 aufgeführte Energiebedarf im Bereich der von Drunsel [440, S. 71] angegebenen Werte von 8,66 MJ/kg_{OME1} für die Verdampferleistung (berechnet aus (427 + 160) kW pro 244 kg_{OME1}/h) und 0,0096 MJ/kg_{OME1} für den Elektrizitätsbedarf (berechnet aus 0,65 kW pro 244 kg_{OME1}/h).

5.3.10 OME₃₋₅ aus Methanol und Formalin

In methanolhaltigen FA-Lösungen laufen die säurekatalysierten Reaktionen von Methanol und Hemiformalen (HF_n) unterschiedlicher Kettenlängen n ab, wobei OME_n unter Abspaltung von Wasser nach Gleichung 5-45 gebildet werden [444]:

		CH ₃ OH + HF _n		$\xrightleftharpoons{H^+}$	OME _n + H ₂ O	Gl. 5-45
		Ideales Gas		Reaktionsbedingungen		
		ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{Reaktorbed.}$	$\Delta H_R^{Reaktorbed.}$	
Gl. 5-45 (n=1)		-16,59	-27,57	-12,31	-25,14	
Gl. 5-45 (n=2)		-25,91	-21,44	-23,42	-17,43	
Gl. 5-45 (n=3)		-25,91	-21,44	-22,94	-30,90	70 °C, 3 bar, flüssig; UNIFAC
Gl. 5-45 (n=4)		-25,91	-21,44	-22,16	-55,27	
Gl. 5-45 (n=5)		-25,91	-21,44	-21,02	-85,14	

Neben den Reaktionen gemäß Gleichung 5-45 wird von Schmitz et al. [447] auch der Kettenwachstumsmechanismus durch monomere Formaldehydbausteine gemäß Gleichung 5-8 (siehe Kapitel 5.1.2) vorgeschlagen. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur Beschreibung der Thermodynamik der OME₃₋₅-Syntheserouten basiert hingegen auf einem Mechanismus, bei welchem das

Kettenwachstum von Hemiformalen über kurzkettige Oligomere verläuft (siehe auch Abbildung 2-6). Daher kann das Gleichgewicht der OME_n-Synthese in methanolhaltigen FA-Lösungen allein durch die Reaktionen nach Gleichung 5-45 adäquat beschrieben werden, was zudem das Konvergenzverhalten in Aspen Plus® deutlich verbessert. Zum Vergleich wurde ein Reaktor in Aspen Plus® als Gleichgewichtsreaktormodell (Aspen Plus®-Reaktormodell *REquil*) simuliert, dessen Auslegung auf der von Schmitz et al. [447] unter Einbeziehung der Reaktionen nach Gleichung 5-8 berechneten Produktverteilung basiert. Im Modell von Schmitz et al. [447] wird das Kettenwachstum der Hemiformale ebenfalls über monomere Formaldehydbausteine beschrieben. Bei Gegenüberstellung der Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen von Schmitz et al. [447] ist eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Modellierungsansätzen ersichtlich (siehe Abbildung A-37 im Anhang E.19).

Aufgrund der geringen Anteile des Zielproduktes OME₃₋₅ sind in einem geschlossenen Verfahren große Rückführströme zu erwarten, welche das Konvergenzverhalten der Simulation besonders in Kombination mit der Vielzahl an ablaufenden chemischen Reaktionen beeinträchtigen. Zur Simulation eines Verfahrens in Aspen Plus® ist es aus Gründen der Konvergenz daher zweckmäßig, das chemische Gleichgewicht der OME_n-Synthese in methanolhaltigen Formaldehydlösungen über die Reaktionen nach Gleichung 5-45 zu berechnen.

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Bei Auslegung des Verfahrens zur OME_n-Synthese aus Methanol und Formalin I wird angenommen, dass sich im Reaktor das chemische Gleichgewicht einstellt. Für den Syntheseschritt ist die Abtrennung der gewünschten OME₃₋₅ aus dem komplexen Reaktorausstrittsgemisch daher von zentraler Bedeutung. Das von Schmitz et al. [447] vorgeschlagene und von der OME Technologies GmbH patentierte [451, 452] Verfahren ist im Anhang E.19 ausführlich erklärt und diskutiert. Aus der Diskussion geht hervor, dass dieses Verfahren zwar vielversprechend ist, allerdings vergleichsweise energieaufwändige Prozessschritte bei der Eduktbereitstellung voraussetzt. Als Edukt wird bei dem von Schmitz et al. [447] vorgestellten Verfahren eine methanolhaltige und nur leicht wässrige FA-Lösung (0–0,2 Gew.-% Wasser) eingesetzt. Herstellungsbedingt fallen FA-Lösungen allerdings mit hohen Wassergehalten (vgl. Kapitel 2.4.4.4) an und müssten erst in aufwändigen Zwischenschritten aufkonzentriert werden. Das macht zwar das von Schmitz et al. [447] vorgeschlagene Verfahrenskonzept für den Teilprozess energieeffizienter, die Syntheseroute als Ganzes gestaltet sich jedoch energieintensiver. Daher wurde das Verfahren im Rahmen dieser Arbeit erweitert, sodass Formalin I (siehe Kapitel 5.3.7) und Methanol als Edukte eingesetzt werden können. Das resultierende Verfahrensbild ist in Abbildung 5-22 dargestellt.

Wie aus der Verfahrensbeschreibung im Anhang E.19 hervorgeht, sind die Besonderheiten des entwickelten Verfahrens die Installation eines weiteren Molsiebs, eine bessere Wärmeintegration, geänderte Verschaltung der Rückführungen und eine veränderte destillative Trennung. Die Ermittlung des Wärmebedarfs für die Molsieb-Regeneration in den Adsorbern A-1 und A-2 ist im Anhang E.20 vorgestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgelegten Molsiebe werden mit heißer Luft (235 °C) regeneriert. Ob der O₂-Gehalt der Luft oxidativen Einfluss auf die Molsiebe hat, kann nicht bewertet werden. Dies müsste bei einer technischen Umsetzung geprüft werden. Hier könnte

womöglich eine N₂-Anreicherung mittels Membranverfahren auf beispielsweise 90 Vol.-% Abhilfe schaffen.

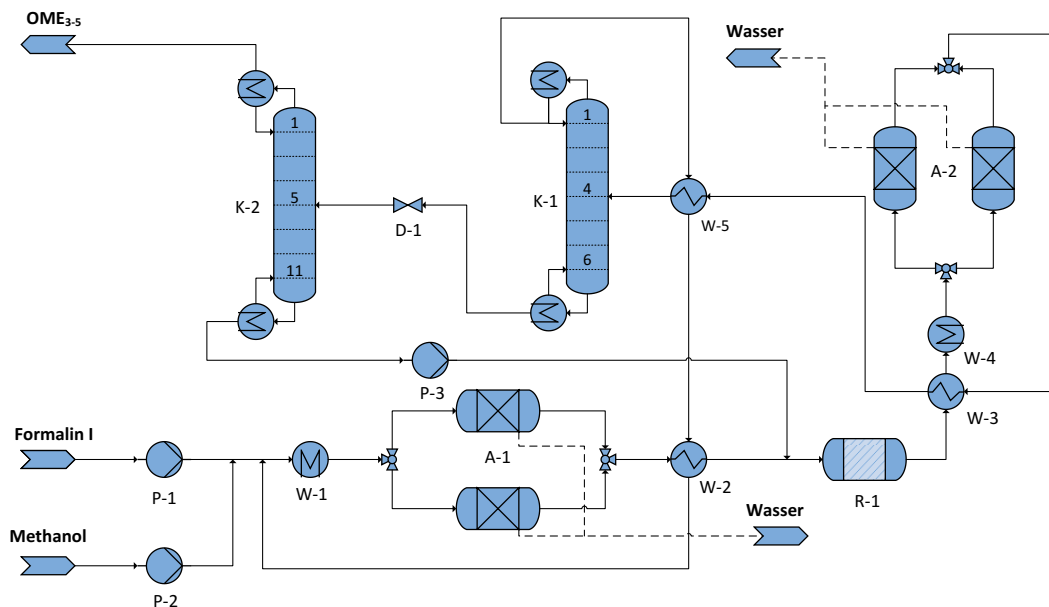


Abbildung 5-22: Verfahrensfließbild der OME-Synthese aus Methanol und Formalin I

Prozess- und Produktbewertung

Der gesamte Edukt- und Betriebsmittelbedarf des ausgelegten Verfahrens ist in Tabelle 5-16 zusammengefasst und berücksichtigt neben der in Anhang E.20 erläuterten Molsieb-Regeneration auch die im Anhang E.19 (Abbildung 5-22) nicht dargestellte Umlaufpumpe zur Vakuumherzeugung (siehe Anhang E.22).

Tabelle 5-16: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME₃₋₅-Synthese aus MeOH und Formalin I

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
MeOH	FA I	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{OME3-5}		MJ/kg _{OME3-5}					kg/kg _{OME3-5}
0,1	1,73	0,039	21,188	0	- 0,238	-0,717	0,83

Im Vergleich mit bis zu diesem Punkt vorgestellten Verfahren hat der Teilprozess zur Synthese von OME₃₋₅-Synthese aus Formalin und Methanol den mit Abstand den höchsten Betriebsmittelbedarf an Hochdrucksattdampf, wie in Tabelle 5-16 aufgeführt. Dieser Hochdrucksattdampf wird dabei zu etwa 70 % für die Kolonnen und zu etwa 30 % für die Adsorberregeneration benötigt (vgl. Tabelle A-49 im Anhang E.20). Tabelle 5-17 zeigt die sich einstellende Produktzusammensetzung sowie den sich ergebende Heizwert des simulierten Prozesses.

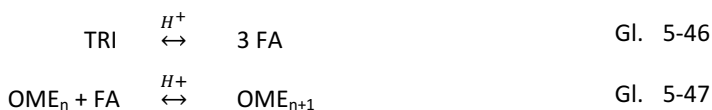
Tabelle 5-17: Produktzusammensetzung der Synthese von OME₃₋₅ aus Methanol und Formalin

	OME ₂	OME ₃	OME ₄	OME ₅	OME ₆	Heizwert MJ/kg
Gew.-%	0,56	49,35	33,64	16,42	0,03	19,22 (QVALNET)

Die in Tabelle 5-17 werden im Kapitel 5.5 mit den entsprechenden Werten der anderen Syntheseprozesse zu OME₃₋₅ sowie Literaturwerten und der vorliegenden Lieferspezifikation (Prüfbericht) der ASG [422] gegenübergestellt.

5.3.11 OME₃₋₅ aus OME₁ und Trioxan

Burger et al. [454] benennen für den Syntheseschritt von Trioxan und OME₁ zu OME₃₋₅ folgende Reaktionsgleichungen in saurer Umgebung:



	Ideales Gas		Reaktionsbedingungen	
	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{Reaktorbed.}$	$\Delta H_R^{Reaktorbed.}$
Gl. 5-46	7,24	117,98	17,35	103,87
Gl. 5-47 (n=1)	4,09	-38,25	-2,59	-33,65
Gl. 5-47 (n=2)	13,41	-44,38	9,30	-45,89
Gl. 5-47 (n=3)	13,41	-44,38	9,27	-53,58
Gl. 5-47 (n=4)	13,41	-44,38	9,34	-56,97

70 °C, 1 bar, flüssig; UNIFAC

OME_n mit $n > 1$ entstehen durch Insertion von monomerem FA (Gl. 5-47), welches über den katalytischen Aufbruch von Trioxan (Gl. 5-46) in situ bereitgestellt wird. Bei diesem Reaktionsmechanismus handelt es sich um eine modellhafte Vorstellung, da die tatsächliche Reaktion vermutlich über den Ringbruch von Trioxan und dessen anschließende Einlagerung in ein OME_n-Molekül erfolgt [465]. Für die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts der OME_n-Synthese aus OME₁ und Trioxan ist der Reaktionsmechanismus jedoch geeignet [454]. In Abwesenheit monomerer FA-Bausteine stehen OME_n unterschiedlicher Kettenlängen n miteinander im chemischen Gleichgewicht. Dieser Mechanismus wird im Kapitel 5.3.12 nochmals aufgegriffen und erläutert. Die Edukte müssen wasserfrei sein, um die Hydrolyse der OME_n in saurer Umgebung (Gl. 5-41) zu unterbinden. Wie auch von Burger et al. [455] so vorgestellt, wird die OME_n-Synthese aus OME₁ und Trioxan isotherm bei 70 °C durchgeführt.

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Das in dieser Arbeit simulierte und optimierte Verfahren zur OME₃₋₅-Synthese aus Methylal und Trioxan wurde von Burger et al. [455] vorgeschlagen. Zur Überprüfung der Eignung des in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Modells für die Berechnung von OME-haltigen Stoffsystemen wurde das Verfahren nach Burger et al. [455] mit Aspen Plus® simuliert, um mögliche Schwachstellen des Modells zu identifizieren. Das von Burger et al. [455] vorgeschlagene Prozess-

fließbild ist in abgewandelter Form in Abbildung A-40 im Anhang E.21 dargestellt. Die berechneten Konzentrations- und Temperaturprofile in den Kolonnen untermauern die Validierung des entwickelten thermodynamischen Modells (siehe Kapitel 5.1.2.5).

Da das aus OME_n, Trioxan und FA bestehende Stoffsystem weder Wasser noch Methanol enthält, treten keine Oligomerisierungsreaktionen des FA auf. Zudem können OME_n unterschiedlicher Kettenlängen *n* auf destillativem Wege gut voneinander getrennt werden, da es sich gemäß um Mitglieder einer homologen Reihe mit weit voneinander entfernt liegenden Siedepunkten handelt (vgl. Tabelle A-8 im Anhang B.7). Thermodynamische Limitierungen, wie beispielsweise Azeotrope, treten nicht auf [455]. Das simulierte Verfahren ist im Anhang E.21 detailliert beschrieben.

Da zu den aus OME₃₋₅ bestehenden Kraftstoffen keine quantifizierten Reinheitsanforderungen existieren, werden die Prozesse zur OME-Synthese in dieser Arbeit so ausgelegt, dass die gewünschten OME₃₋₅ mit einem Anteil von über 99 Gew.-% im Produktstrom vorliegen. Als Verunreinigungen werden OME₂ und OME₆ zugelassen, deren Gehalte im Produktstrom über die Trennvorgänge in den Kolonnen (K-1 und K-2 in Abbildung A-40 im Anhang E.21) eingestellt werden. Hohe Gehalte an OME₂ werden im Gegensatz zu hohen Gehalten an OME₆ bei einer geringeren Verdampferleistung erreicht und haben zudem einen größeren Anteil an OME₃ zur Folge. Analog steigt mit dem Gehalt an OME₆ auch der Anteil an OME₅ im Produkt an, während der Gehalt an OME₂ sinkt, wenn größere Moleküle mehr über Kopf abgezogen werden. Da die spezifischen Heizwerte der OME_n mit steigender Kettenlänge abnehmen (siehe Tabelle A-25 im Anhang D.6), ist auch der Heizwert des Produktes von der Fahrweise der beiden Kolonnen K-1 und K-2 abhängig.

Aufgrund der hohen Normalsiedepunkte der OME mit Kettenlängen von $n \geq 5$ muss die destillative Trennung von OME₅ und OME₆ in der (in Kolonne K-2 in Abbildung A-40 im Anhang E.21) im Vakuum stattfinden, da sich OME_n bei Temperaturen von über 250 °C zersetzen [455]. Bei absoluten Drücken von weniger als 1 bar nehmen die Siedetemperaturen Werte an, die unter dem Normalsiedepunkt liegen. In dieser Arbeit wird die maximal erlaubte Temperatur auf 240 °C anstelle 250 °C [455] festgelegt, um den Verdampfer der Kolonne K-2 bei einer Temperaturdifferenz von 10 K mit Hochdrucksattdampf beheizen zu können. Die Vakuumkolonne K-2 wird von Burger et al. [455] zwar vorgeschlagen, auf die Vakuumherzeugung selbst gehen die Autoren jedoch nicht ein. Bei der in dieser Arbeit entwickelten Verfahrensvariante wird die Kolonne K-2 bei 0,28 bar betrieben. Um den Produktabzug zu gewährleisten, wird die konservative Annahme getroffen, dass ein Druck von 0,2 bar (absolut) erzeugt werden muss. Zur Bestimmung der für die Vakuumherzeugung erforderlichen Energiemenge wird in dieser Arbeit ein mögliches Vakuumsystem entworfen und ausgelegt. In herkömmlichen kontinuierlich betriebenen Vakuumkolonnen wird in der Regel Wasserdampf als Treibmittel verwendet [614]. Übertragen auf den vorliegenden Fall würde sich die anschließende Trennung von Wasser und OME₃₋₅ jedoch energetisch sehr aufwändig gestalten, da Gemische aus Wasser und OME₃₋₅ Azeotrope haben [447]. Das ausgelegte Vakuumsystem ist in Abbildung A-42 dargestellt und im Anhang E.23 beschrieben. Die technische Ausführung des dargestellten Systems ist laut Hersteller [615] möglich.

Prozess- und Produktbewertung

Der Energiebedarf des optimierten Verfahrens ist zusammengefasst in Tabelle 5-18 aufgeführt. Die Wärmezufuhr und -abfuhr der einzelnen Kolonnen ist im siehe Anhang E.21 (Tabelle A-51) aufgeführt.

Tabelle 5-18: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME₃₋₅-Synthese aus OME₁ und TRI

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
OME ₁	TRI	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	-
kg/kg _{OME3-5}		MJ/kg _{OME3-5}					kg/kg _{OME3-5}
0,489	0,511	0,039	1,052	0	- 0,087	-0,577	-

Die via Sattedampferzeugung zurückgewonnene Wärme wird prozessintern nicht benötigt, wodurch sich ein Überschuss an Niederdrucksattdampf ergibt. Elektrische Energie wird nahezu ausschließlich für die Erzeugung des Vakuums in der Kolonne K-2 benötigt. Tabelle 5-19 zeigt die sich einstellende Produktzusammensetzung sowie den sich ergebende Heizwert des Produkts.

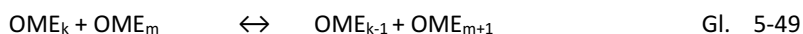
Tabelle 5-19: Produktzusammensetzung der Synthese von OME₃₋₅ aus OME₁ und Trioxan

	OME ₂	OME ₃	OME ₄	OME ₅	OME ₆	Heizwert / MJ/kg
Gew.-%	0,54	42,27	39,14	17,65	0,40	19,17 (QVALNET)

Die in Tabelle 5-19 werden im Kapitel 5.5 mit den entsprechenden Werten der anderen Syntheseprozesse zu OME₃₋₅ sowie Literaturwerten und der vorliegenden Lieferspezifikation (Prüfbericht) der ASG [422] gegenübergestellt.

5.3.12 OME₃₋₅ aus DME und Trioxan

Die katalytische Umsetzung von DME und Trioxan wird durch den Ringbruch eines Trioxanmoleküls und dessen anschließende Einlagerung in ein DME-Molekül initiiert, wobei OME₃ gebildet wird (Gl. 5-48) [468]. Anschließend entsteht der Annahme von Haltenort et al. [468] zu Folge durch nachfolgende Transacetalisierungsreaktionen nach Gleichung 5-49 ein Gemisch aus OME_n mit verschiedenen Kettenlängen.



	Ideales Gas		Reaktionsbedingungen		80 °C, 17 bar, flüssig; UNIFAC
	ΔG_R^{STP}	ΔH_R^{STP}	$\Delta G_R^{\text{Reaktorbed.}}$	$\Delta H_R^{\text{Reaktorbed.}}$	
Gl. 5-48	21,42	-12,70	15,22	-14,14	
Gl. 5-49 (z.B.: k=3,m=3)	0,00	0,00	-0,02	-6,65	
Gl. 5-49 (z.B.: k=3,m=4)	0,00	0,00	0,03	-10,17	

In der Literatur existieren bezüglich dieser Reaktionen keine Angaben zur Lage des chemischen Gleichgewichtes, reaktionskinetische Parameter sind ebenfalls nicht verfügbar.

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

In der Literatur existiert kein Verfahrensvorschlag für die OME₃₋₅-Synthese aus DME und Trioxan. In Anlehnung an das in Kapitel 5.3.11 vorgestellte Verfahren zur Synthese von OME₃₋₅ aus OME₁ und Trioxan wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig ein Prozess entwickelt, mit dem dieser Syntheseschritt umgesetzt werden kann. Nichtideales oder azeotropes Verhalten ist in dem vorliegenden Stoffsystem nicht zu erwarten, da es sich um Vertreter einer homologen Reihe handelt.

Abbildung 5-23 zeigt das entwickelte Verfahrenskonzept. Eine weiterführende Verfahrensbeschreibung als im Folgenden aufgeführt ist im Anhang E.23 zu finden. Für die Simulation werden basierend auf den Laboruntersuchungen von Haltenort et al. [468] Pseudogleichgewichtskonstanten für den Reaktionsmechanismus ermittelt. Die entsprechende Vorgehensweise ist ebenfalls im Anhang E.23 beschrieben.

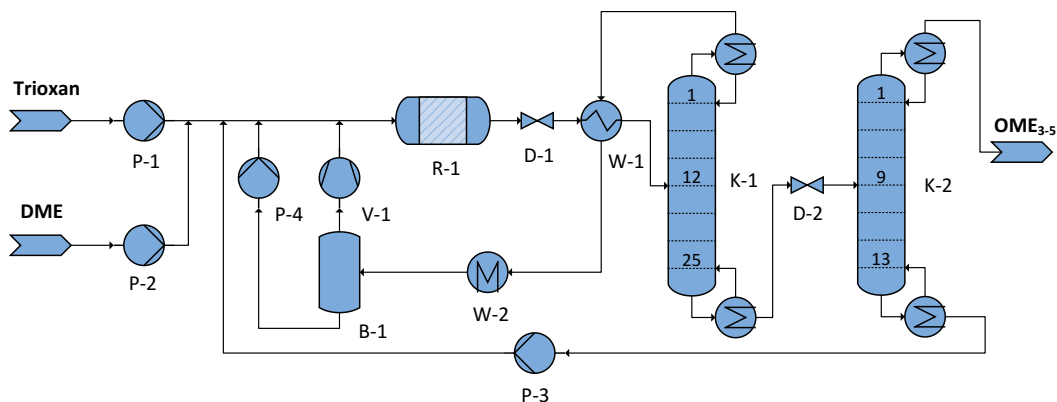


Abbildung 5-23: Verfahrensfließbild der Synthese von OME₃₋₅ aus DME und TRI

Mit den ermittelten Pseudogleichgewichtskonstanten ergibt sich unter identischen Randbedingungen eine mit den Messwerten von Haltenort et al. [468] vergleichbare Produktverteilung. Zur Modellierung des Synthesereaktors wird in dieser Arbeit ein Gleichgewichtsreaktormodell (Aspen Plus®-Modell *REquil*) eingesetzt, um die möglichen Produktverteilungen der Laborversuche [468] darzustellen. Auf diesem Weg wird ein Pseudogleichgewicht erhalten, welches nicht als reales Gleichgewicht aufgefasst werden darf. Zur Abschätzung der Produktverteilung in einem geschlossenen Verfahren ist diese Methode jedoch als legitim einzustufen.

In der Simulation wird das Pseudogleichgewicht der Reaktionen nach Gleichung 5-48 bei 80 °C berechnet, um am Austritt des Synthesereaktors eine validierte Produktverteilung zu erhalten. Bei 80 °C wird die größte Ausbeute an OME₃₋₅ erzielt, da bei höheren Temperaturen bevorzugt OME₁₋₂ gebildet werden und das unerwünschte Nebenprodukt Methylformiat vermehrt anfällt [468]. Eine nähere Beschreibung der Vorgehensweise findet sich im Anhang E.23.

Prozess- und Produktbewertung

Die im Rahmen dieser Arbeit simulierte Verfahrensvariante kann als eine Art „Best Case“ der OME-Synthese aus DME und Trioxan angesehen werden, da die Trennung in den Kolonnen durch das Auftreten unvorhergesehener thermodynamischer Effekte tendenziell eher erschwert als erleichtert werden würde. Der gesamte Edukt- und Betriebsmittelbedarf des entwickelten Verfahrens ist in Tabelle 5-20 zusammengefasst und berücksichtigt auch die im Verfahrensfliessbild nicht dargestellte Umlaufpumpe zur Vakuumerzeugung (siehe Anhang E.22), welche gemeinsam mit dem Verdichter den Großteil der benötigten elektrischen Energie verbraucht.

Tabelle 5-20: Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME₃₋₅-Synthese aus DME und TRI

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
DME	TRI	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	-
kg/kg _{OME3-5}		MJ/kg _{OME3-5}					kg/kg _{OME3-5}
0,295	0,705	0,101	1,239	0	-0,104	-1,135	-

Tabelle 5-21 zeigt die sich einstellende Produktzusammensetzung sowie den sich ergebende Heizwert des Produkts. Die in Tabelle 5-21 werden im Kapitel 5.5 mit den entsprechenden Werten der anderen Syntheseprozesse zu OME₃₋₅ sowie Literaturwerten und der vorliegenden Lieferspezifikation (Prüfbericht) der ASG [422] gegenübergestellt.

Tabelle 5-21: Produktzusammensetzung der Synthese von OME₃₋₅ aus DME und Trioxan

	OME ₂	OME ₃	OME ₄	OME ₅	OME ₆	Heizwert MJ/kg
Gew.-%	0,41	44,95	32,83	21,41	0,40	19,16 (QVALNET)

5.4 Energetische Bilanzierung der Syntheserouten zu Alkoholen

Abbildung 4-3 im Kapitel 4.4 zeigt die mit Hilfe von Literaturdaten für die gegenüberstellende Bewertung selektierten Syntheserouten zu höheren Alkoholen. Basierend auf der Erkenntnis aus den Prozesssimulationen ergeben sich die in Abbildung 5-24 dargestellten Rückführungen zur Rückverwertung der Nebenprodukte durch Reformierung bei den Synthesen von Ethanol (aus DME, H₂ und CO₂; siehe Kapitel 5.3.3) und 1-Butanol (aus Ethanol; siehe Kapitel 5.3.4).

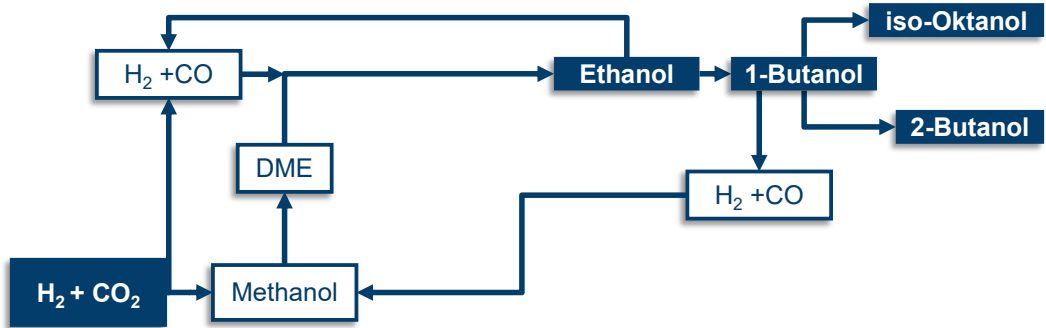


Abbildung 5-24: Syntheserouten zu höheren Alkoholen inkl. Nebenproduktverwertung

Bei der Synthese von Ethanol erfolgt die Rückführung des Produkts der Reformierung innerhalb des Teilprozesses. Bei der Synthese von 1-Butanol erfolgt die Rückführung dagegen über den Teilprozess hinaus an den Anfang der Syntheseroute. Dadurch ändert sich die Eduktzusammensetzung der Methanolsynthese, was Auswirkungen auf die Energiebilanz des Prozesses hat, da die CO_2 -Hydrierung (Gl. 5-18) zum Teil durch die CO -Hydrierung (Gl. 5-20) ersetzt wird. Letztere hat eine höhere Reaktionsenthalpie. Zudem verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht in Richtung der Produkte und aus dem Prozess muss weniger Wasser abgeführt werden, was die Trennkolonnen (siehe Verfahrensfliessbild im Anhang E.10) entlastet. Für die Modellierung der Rückführung des Reformierprodukts aus der 1-Butanol-Synthese innerhalb der Syntheseroute wurde in dem Kapitel 5.3.1 vorgestellten Verfahren zur Synthese von Methanol ein zusätzlicher Eduktstrom implementiert, der bilanziell dem Rückführstrom entspricht. Durch die Rückführung des $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ -haltigen Gases aus dem 1-Butanol-Verfahren ergeben sich für die Methanol-Synthese die in Tabelle 5-22 aufgeführten Edukt- und Betriebsmittelbedarfe.

Tabelle 5-22: Edukt- und Betriebsmittel der Methanol-Synthese aus H_2 , CO_2 und Rückführgas der 1-Butanol-Synthese

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
H_2	CO_2	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{MEOH}		MJ/kg _{MEOH}					kg/kg _{MEOH}
0,144	0,977	0,531	-	-1,955	0,060	-	0,433

Beim Vergleich der Prozessdaten der Methanol-Synthese aus H_2 , CO_2 und Rückführgas der 1-Butanol-Synthese (Tabelle 5-22) mit den Prozessdaten der Methanol-Synthese aus H_2 und CO_2 (siehe Tabelle 5-6 im Kapitel 5.3.1) wird der verringerte spezifische Edukt- und Betriebsmittelbedarf sowie die verringerte Menge am Nebenprodukt Wasser deutlich. So ist beispielsweise der Überschuss an Mitteldrucksattdampf pro kg_{MEOH} um 18 % gestiegen, was mit der höheren Reaktorabwärme durch CO -Hydrierung zu erklären ist.

Die Bilanzierungen, also die Verschaltungen der Teilprozesse zu Syntheserouten, erfolgen anhand der stofflichen und energetischen Aufwendungen zur Synthese vom energetischen Äquivalent eines Liters konventionellen Diesels (35,9 MJ/l_{DE} [536, p. 13]; für Erklärung siehe Anhang C.6). Die entsprechenden Umrechnungsfaktoren sind Tabelle 5-23 aufgeführt. Die angegebenen Werte sind mit den Heizwerten der tatsächlichen Zusammensetzungen ermittelt.

Tabelle 5-23: Masse der Alkohole pro energetischem Äquivalent eines Liters konventionellem Diesels

	Methanol	Ethanol	1-Butanol	2-Butanol	iso-Oktanol
kg/l_{DE}	1,802	1,341	1,085	1,088	0,956

In Tabelle 5-24 sind die Ergebnisse der Zusammenlegung der entsprechenden Teilprozesse zu den in Abbildung 5-24 dargestellten Syntheserouten zu höheren Alkoholen aufgeführt. Für die Syntheserouten zu 1-Butanol, 2-Butanol und iso-Oktanol wurden die in Tabelle 5-22 aufgeführten Werte berücksichtigt. Aufgeführt sind die Edukt- und Energiebedarfe zur Synthese von einem l_{DE} des entsprechenden Alkohols ausgehend von H₂ und CO₂.

Tabelle 5-24: Edukt- und Energiebedarf zur Synthese von 1 l_{DE}: Alkohole

	H₂ kg	CO₂ kg	Elektrizität MJ	HD-Dampf MJ	MD-Dampf MJ	ND-Dampf MJ	Kühl- wasser MJ
Methanol	0,340	2,476	1,001	-	-2,983	-0,167	-
Ethanol	0,380	2,511	2,128	0,564	-2,478	-0,982	-3,267
1-Butanol	0,416	2,512	3,089	1,234	-3,225	-1,779	-4,645
2-Butanol	0,425	2,519	3,124	1,525	-4,081	-1,975	-4,659
iso-Oktanol	0,426	2,520	3,161	6,218	-1,134	-3,106	-4,996

5.5 Energetische Bilanzierung der Syntheserouten zu Ethern

Auf Basis der detaillierten Simulationen der Teilprozesse und der auf diesem Weg ermittelten Massen- und Energiebilanzen werden die in Abbildung 2-5 dargestellten vollständigen OME₃₋₅-Syntheserouten A, B und C hinsichtlich der Produktströme und Betriebsmittel bilanziert. Den Verfahren zur OME₃₋₅-Synthese kann dabei keine charakteristische Produktzusammensetzung zugeordnet werden. Die Zusammensetzung ergibt sich vielmehr aus den zugelassenen Verunreinigungen. In dieser Arbeit werden die Verfahren zur OME₃₋₅-Synthese so ausgelegt, dass OME₂ und OME₆ ungefähr zu gleichen Anteilen im Zielprodukt enthalten sind. Tabelle 5-25 zeigt die sich aus den Simulationen der verschiedenen Syntheserouten ergebenden Produktzusammensetzungen. Die Heizwerte sind mit Hilfe der Aspen Plus®-Funktion QVALNET berechnet. Der Wert für OME₆ wurde durch Regression der Werte von OME₃, OME₄ und OME₅ (vgl. Tabelle A-25 im Anhang D.6) zu 18 MJ/kg bestimmt. Wie Tabelle 5-25 zeigt, sind die Produkte der in dieser Arbeit ausgelegten OME₃₋₅-Syntheserouten sowohl ähnlich zu den Lieferspezifikationen der ASG mbH [422] als auch zu in der

Literatur angegebenen Produktzusammensetzungen. DME und OME₁ haben mit Reinheiten von 99,9 Gew.-% und laut der Aspen Datenbank Heizwerte von 28,84 MJ/kg bzw. 23,65 MJ/kg (siehe Tabelle A-25 im Anhang D.6).

Tabelle 5-25: Produktzusammensetzung der simulierten OME₃₋₅-Synthesen und Literaturvergleich

	Kapitel	OME ₂ Gew.-%	OME ₃ Gew.-%	OME ₄ Gew.-%	OME ₅ Gew.-%	OME ₆ Gew.-%	Heizwert MJ/kg
Anteil im Produkt via Route A	5.3.10	0,56	49,35	33,64	16,42	0,03	19,22 (QVALNET)
Anteil im Produkt via Route B	5.3.11	0,54	42,27	39,14	17,65	0,40	19,17 (QVALNET)
Anteil im Produkt via Route C	5.3.12	0,41	44,95	32,83	21,41	0,40	19,16 (QVALNET)
Lieferspezifikation ¹² der ASG [422]	-	0,14	46,85	29,23	16,54	5,50	19,26
Burger et al. [455]	-	0	42,69	33,25	24,06	0	18,95 (berechnet)
Schmitz et al. [420]	-	0	42,73	33,85	22,42	1,00	19,14 (berechnet)

Bilanzierung und Bewertung erfolgen anhand der stofflichen und energetischen Aufwendungen zur Synthese vom energetischen Äquivalent eines Liters konventionellen Diesels (35,9 MJ/l_{DE} [536, p. 13]; siehe Anhang C.6). Die entsprechenden Umrechnungsfaktoren sind Tabelle 5-26 aufgeführt.

Tabelle 5-26: Masse der Ether pro energetischem Äquivalent eines Liters konventionellem Diesels

	DME	OME ₁	OME ₃₋₅ via Route A	OME ₃₋₅ via Route B	OME ₃₋₅ via Route C
kg/l _{DE}	1,245	1,518	1,868	1,873	1,873

Tabelle 5-27 zeigt zusammengefasst die erforderlichen stofflichen und energetischen Aufwendungen zur Synthese von Methanol, DME, OME₁ und OME₃₋₅. Die Werte sind das Ergebnis der Bilanzierung der Syntheserouten durch Verknüpfung der Teilprozesse zu vollständigen Syntheserouten. Zur Wärmeintegration wurden die bei gleichem Druckniveau anfallenden und benötigten Dampfmengen routenintern verrechnet, wie in Kapitel 3.2.2.2 erklärt.

Für die OME₁-Synthese via Methanol und Formalin berechnen Bongartz et al. [555] nach idealer Wärmeintegration via Pinch-Analyse einen Wärmebedarf von 1,46 MJ_{80 °C}/kg_{OME1}. Würde der in Tabelle 5-27 aufgeführte Hoch- und Mitteldrucksattdampf zur Deckung des Bedarfs an Niederdrucksattdampf eingesetzt, so ergibt sich ein Wärmebedarf 3,27 MJ_{125 °C}/kg_{OME1}. Für die OME₃₋₅-Syntheseroute B berechnen Burre et al. [556] nach idealer Wärmeintegration der gesamten Syntheseroute via Pinch-Analyse einen zusätzlichen Dampfbedarf von 17,94 MJ/kg_{OME3-5}. Die höheren Wärmebedarfe

¹² Die Angaben in den Lieferspezifikationen sind in Flächenprozenten, die aber sehr nah an den Gewichtsprozenten liegen. Messmethode: Flammenionisationsdetektor in Verbindung mit Gaschromatographen (FID-GC).

sind auf die strikte Einhaltung der Verwendung der festgelegten Betriebsmittel (Tabelle 3-1) zurückzuführen, was näher an der technischen Umsetzbarkeit ist als die ideale Wärmeintegration.

Tabelle 5-27: Edukt- und Energiebedarf zur Synthese von 1 DE: Methanol und Ether

Synthese-Route zu	H ₂ kg/l _{DE}	CO ₂ kg/l _{DE}	Elektrizität MJ/l _{DE}	HD-Dampf MJ/l _{DE}	MD-Dampf MJ/l _{DE}	ND-Dampf MJ/l _{DE}	Kühlwasser MJ/l _{DE}
Methanol	0,340	2,476	1,002	0	-2,984	-0,168	0
DME	0,327	2,379	0,969	0	-0,422	-0,872	0
OME₁	0,410	2,987	1,212	-6,646	-4,031	15,642	-3,981
OME₃₋₅ A	0,500	3,640	1,546	26,175	-5,240	-1,253	-1,338
OME₃₋₅ B	0,505	3,673	1,567	3,164	12,793	16,232	-4,726
OME₃₋₅ C	0,500	3,637	1,672	9,499	20,815	9,017	-2,127

Wie Tabelle 5-27 zeigt, besitzt die OME₃₋₅-Syntheseroute A im Gegensatz zu den Routen B und C einen Überschuss an Mittel- und Niederdrucksattdampf, welcher aufgrund seines geringeren Temperaturniveaus nicht zur Deckung eines vergleichsweise hohen Hochdruckdampfbedarfes eingesetzt werden kann. Bei der Methylalsynthese können die überschüssigen Hoch- und Mitteldrucksattdampfmengen aufgrund ihres höheren Temperaturniveaus zur Reduzierung des Niederdruckdampfbedarfes verwendet werden. In einem Verbundstandort wäre es allerdings günstiger, den exergetisch höherwertigen Hoch- und Mitteldruckdampf in das Dampfnetz abzugeben und dafür Niederdruckdampf zu beziehen. Für die Synthese von Methanol und DME wird keine externe Zufuhr an thermischer Energie benötigt. Dank der routeninternen Wärmeintegration wird der Wärmebedarf der DME-Synthese durch überschüssigen Dampf der Methanolsynthese vollständig gedeckt. Aus der Exothermie der Reaktionen resultiert auf beiden Routen ein Sattdampfüberschuss. Da sich durch Sattdampfüberschuss kein direkter Vorteil für die Syntheseprozesse ergibt, wird dieser bei der Kennzahlberechnung in Kapitel 7.1 berücksichtigt. Ein direkter Benefit würde sich erst ergeben, wenn der Überschusssattdampf beispielsweise für die Regeneration des mit CO₂ beladenen Waschmittels einer Rauchgaswäsche eingesetzt wird.

Für den in Tabelle 5-27 gelisteten Hochdrucksattdampfbedarf der OME₃₋₅-Syntheseroute C ist zu 29 % die Wasserabtrennung durch Molekularsiebe verantwortlich, wobei der Gesamtbedarf an Hochdrucksattdampf zu 34 % durch prozessübergreifende Wärmeintegration der Reaktorabwärme des Formalin-Synthese gedeckt wird. Analog gilt dies für Route B, bei der der bei den Formalin-Synthesen (FA 1b und FA II) produzierte Hochdrucksattdampf 92 % des Bedarfs an Hochdrucksattdampf der Trioxan-Synthese deckt. Weiteres Potenzial zur Wärmerückgewinnung auf der OME₃₋₅ Syntheseroute C liegt in der Kondensation des aus den Adsorberbetten ausgetriebenen Wasserdampfs. Größeres Potenzial wird allerdings an dieser Stelle bei der Wahl einer anderen Technologie gesehen, beispielsweise durch den Einsatz von Dünnschichtverdampfern, wie von Held et al. [539] Anfang 2019 vorgeschlagen. Diese arbeiten in einem niedrigeren Temperaturbereich als die von Schmitz et al. [447] für den entsprechenden Prozess vorgeschlagenen und beim in der vorliegenden Arbeit

vorgestellten Verfahrenskonzept eingesetzten Molekularsiebe. So könnte die überschüssige Niedertemperaturabwärme der OME₃₋₅ Syntheseroute C routenintern effizienter verwendet werden. Von den OME₃₋₅-Syntheserouten A, B und C besitzt die Route A deshalb größte Optimierungspotenzial.

5.6 Auslegung und Analyse von Chemieanlagen zur Kohlenwasserstoffsynthese

Für die Synthese von synthetischem Diesel, Kerosin und Benzin aus H₂ und CO₂ wurden das Fischer-Tropsch-Verfahren sowie das Methanol-to-Gasoline-Verfahren herangezogen. Auf die verfahrenstechnische Auslegung sowie Analyse beider Verfahren wird im Folgenden eingegangen.

5.6.1 Kohlenwasserstoffe via Fischer-Tropsch-Verfahren

Zielprodukte des FT-Verfahrens sind Dieselkraftstoff nach EN 15940 [108] (siehe Tabelle 2-1 im Kapitel 2.2.2) und Kerosin nach ASTM D7566 (FT-SPK) [160] (siehe Tabelle 2-6 im Kapitel 2.2.4). Eine Besonderheit des im Rahmen dieser Arbeit ausgelegten Prozesses im Gegensatz zum konventionellen FT-Verfahren ist das Edukt. An das Verfahren werden zudem die Anforderungen gestellt, dass kein CO₂ emittiert wird und keine weiteren Produkte, wie Gase oder Wachse produziert werden. Hintergründe sind die geringen Marktwerte der Gase und, dass der Absatz im Kraftstoffmarkt den Absatz für Wachs im Markt für Chemierohstoffe deutlich übersteigt.

Herausforderungen für den in dieser Arbeit entwickelten Prozess sind damit die Verwertung von Nebenprodukten sowie die notwendige Bereitstellung an thermischer Energie bei einer Temperatur von etwa 900 °C für den RWGS-Reaktor. Auch der Verdampfer der Destillation benötigt Temperaturen über 240 °C und kann deshalb nicht mit für diese Arbeit definierten Hochdrucksattdampf betrieben werden. Da eine Feuerung zusätzliche CO₂-Emissionen bewirkt, wird davon abgesehen. Eine Möglichkeit ist die elektrische Vorheizung der Edukte des RWGS-Reaktors auf 1000 °C, wie von der Sunfire GmbH bereits demonstriert [50].

Für die Auslegung des Verfahrens wurden die Bücher „Fischer-Tropsch Refining“ von de Klerk [509], „Handbook of Petroleum Refining Processes“ von Meyers [616] und „Fischer-Tropsch Technology“ von Dry und Steynberg [236] und speziell für die Auslegung der Trägerdampfdestillation wurde das Buch „Distillation design and control using Aspen simulation“ von Luyben [548] verwendet. Die Trägerdampfdestillation wird auf Grund der Komplexität [548]¹³ in vielen veröffentlichten Simulationen von FT-Prozessen nicht oder nur ansatzweise bzw. vereinfacht betrachtet, ist aber von entscheidender Bedeutung, da sie einerseits einen thermischen Energiebedarf hat und andererseits für die Produktqualität verantwortlich ist.

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Abbildung 5-25 zeigt das Blockfließbild des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzepts für ein Fischer-Tropsch-Verfahren. Auf die einzelnen Verfahrensschritte wird im Anhang E 24.1 bis E 24.4 detailliert eingegangen. Eine Auflistung wichtiger Auslegungsparameter findet sich in Tabelle A-53 im

¹³ „A petroleum fractionator, such as a pipe still or cat fractionator, is almost overwhelmingly complex“, Luyben

Anhang E.24. Weitere Informationen zur RWGS- und zur Reformer-Technologie finden sich im Anhang B.10 und B.11. Abbildung A-46 im Anhang E.24 zeigt ein detaillierteres Verfahrensfliessbild. Zur Maximierung des Gehalts an Mitteldestillaten wurde das Niedertemperatur-FT-Verfahren mit Co-Katalysatoren gewählt.

Das in Abbildung 5-25 dargestellte Verfahren besteht aus einem RWGS-Reaktor, einem Reformer, einem FT-Reaktor, einem Hydrocracker und einer Kolonne zur atmosphärischen Trägerdampfdestillation mit Wasserdampf als Schlepp- bzw. Treibmittel. Reale Blasensäulenreaktoren haben sowohl einen gasförmigen als auch einen flüssigen Reaktorausstrittsstrom [515]. Da das *RStoic*-Modell zur Simulation des FT-Reaktors nur einen Austrittsstrom hat, wird dieser im direkten Anschluss isobar und isotherm in die Gas- und Flüssigphase aufgetrennt. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird die Flüssigphase, die zu 81 Gew.-% aus C_{18+} -Kohlenwasserstoffen besteht, zum Hydrocracker geleitet. Die weitere Produkttrennung direkt hinter dem FT-Reaktor erfolgt schrittweise durch isobare Kondensation durch Abkühlung. In Dekantern wird dabei die unterschiedliche Dichte sowie Polarität der Kohlenwasserstoffe gegenüber Wasser genutzt, um letzteres abzutrennen. Die erste Abkühlung ist auf 80 °C. Die dabei entstehende Flüssigphase wird in der Literatur als „hot condensate“ bezeichnet. Zur Vermeidung von Feststoffausfall wird die Temperatur der wachsreichen Stoffströme immer über 70 °C gehalten, wie von Meyers [616] empfohlen. Die Kondensatströme der ersten und zweiten Abkühlungsstufen enthalten kaum C_{18+} -Kohlenwasserstoffe und werden nach Wasserabscheidung direkt zur Destillation geleitet.

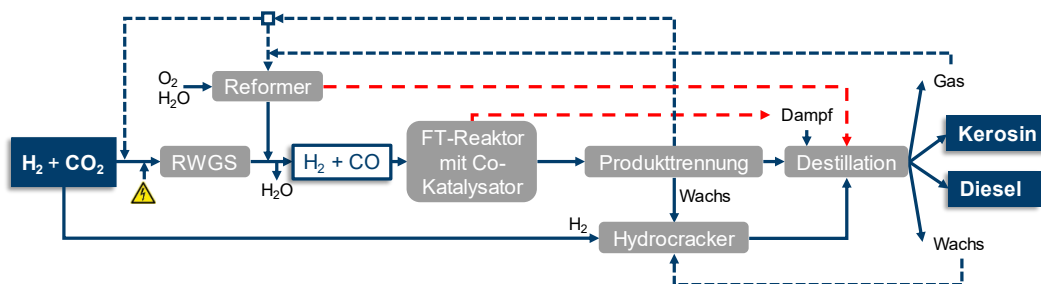


Abbildung 5-25: Blockflussbild des entwickelten Fischer-Tropsch-Verfahrens

Im Fall des in Abbildung 5-25 dargestellten Verfahrens erfolgt die Synthesegasbereitstellung für den FT-Reaktor mit Hilfe eines RWGS-Reaktors sowie eines Reformers. Insbesondere der Einsatz des Reformers zur Rückverwertung der C-Fractionen, die zu kurz sind, um der Kerosinfraction zugeordnet zu werden, ist eine Optimierung gegenüber bekannten Prozessen. Im Reformer werden diese C-Fractionen unter Einsatz von O_2 und H_2O zu Synthesegas (H_2/CO) reformiert. Die Rückführung der durch Abkühlung aus dem FT-Produktstrom abgetrennten kurzen Kohlenwasserstoffe zum RWGS-Reaktor ist typisch für FT-Verfahren mit Co-Katalysatoren [224]. Beim in Abbildung 5-25 dargestellten Verfahren werden diese Gase teilweise zum Reformer geleitet, was die Beheizung des RWGS-Reaktors entlastet. Um Feuerung zu vermeiden, wird der Eduktstrom des RWGS-Reaktors elektrisch auf maximal 1000 °C beheizt.

Die Produkte des RWGS-Reaktors und des Reformers werden zusammengeführt und nach Wasserabtrennung dem FT-Reaktor zugeführt. Die Einstellung des exakten H_2/CO -Verhältnisses im

Eduktstrom des FT-Reaktors erfolgt über die Einstellung des H_2/CO_2 -Verhältnisses im Eduktstrom für die Gesamtanlage. Die Wasserabtrennung zwischen RWGS- und FT-Reaktor ist eigentlich typisch für Prozesse mit wasseranfälligen Fe-Katalysatoren, dient dagegen hier zur Verringerung des Volumens des FT-Reaktors. Der autotherme Reformier wird durch eine erhöhte O_2 -Zugabe exotherm betrieben, um die thermische Leistung, die der Verdampfer der Destillationskolonne benötigt, bereitzustellen (siehe Abbildung 5-25: gestrichelter roter Pfeil).

Durch zusätzliche Verwertung der destillativ abgetrennten Wachse im Hydrocracker sind paraffinisches Kerosin und paraffinischer Diesel die einzigen Produkte des Verfahrens. Von weiteren Prozessschritten nach der Destillation zur Steigerung der Produktqualität wird im Rahmen der Simulation abgesehen. Bei den Anlagen von Shell beispielsweise kommen Prozesse zur Hydroisomerisation zur Verbesserung der Kälteeigenschaften der Kraftstoffe zum Einsatz [58].

Bei der Modellierung des Fischer-Tropsch-Verfahrens kommen drei verschiedene thermodynamische Modelle zum Einsatz: RKS-BM, BK-10 und NRTL-RK (siehe Tabelle A-53 im Anhang E.24). Erläuterungen zu den Modellen sind im Anhang C.4 aufgeführt. Die detaillierten Beschreibungen zur Modellierung der Synthesegasbereitstellung, des Fischer-Tropsch Reaktors, des Hydrocrackers und der Destillation sind ebenfalls im Anhang E.24 zu finden.

Prozess- und Produktbewertung

Mit diesem Verfahrenskonzept sind Diesel und Kerosin die einzigen Produkte und die Anlage produziert kein zusätzliches CO_2 und benötigt keine zusätzliche externe Wärmezufuhr. Damit erfüllt das Verfahrenskonzept die zuvor gestellten Anforderungen. Der gesamte Edukt- und Betriebsmittelbedarf des entwickelten Verfahrens ist in Tabelle 5-28 zusammengefasst. Auffällig ist der hohe Sattedampfüberschuss. Bezogen auf das eingesetzte CO_2 fallen 4,66 MJ/kg $_{CO_2}$ Mitteldrucksattedampf und 1,91 MJ/kg $_{CO_2}$ Niederdrucksattedampf an. Tabelle A-54 im Anhang E.24 zeigt genauer die einzelnen Wärmequellen und -senken des FT-Verfahrens nach interner Wärmeintegration.

Tabelle 5-28: Edukt- und Betriebsmittelbedarf des FT-Verfahrens

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukte
H_2	CO_2	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{FT-Produkt}		MJ/kg _{FT-Produkt}					kg/kg _{FT-Produkt}
0,480	3,056	1,091	0	-14,248	-5,829	-0,42	2,950

Der Einsatz von Blasensäulenreaktoren ermöglicht höhere CO -Umsätze, wodurch Rückführströme reduziert werden. Dadurch wird die elektrische Heizung des Eduktstroms für den RWGS-Reaktor entlastet und zudem die Methanbildung durch den RWGS-Reaktor reduziert.

Neben weiteren Verfahrenskonzepten stellt König [156] ein Verfahrenskonzept für ein LTFT-Verfahren mit Co-Katalysator und vorgeschaltetem RWGS-Reaktor zur Synthesegasbereitstellung aus H_2 und CO_2 vor, welches ähnlich dem in diesem Kapitel vorgestellten Verfahrenskonzept ist. Der in Tabelle 5-29 aufgeführte Vergleich zeigt, dass die Kennzahlen des in diesem Kapitel vorgestellten FT-Verfahrens mit RWGS-Reaktor und Reformier sehr ähnlich zu denen der effizientesten Verfahrens-

variante (Oxyfuel) von König [156] sind. Hierbei ist anzumerken, dass das von König [156] vorgestellte Verfahren mit 24,5 Gew.-% Rohbenzin, 72,5 Gew.-% Kerosin und 3 Gew.-% Mitteldestillaten auf eine andere Produktverteilung abzielt.

Mit Hilfe des vorgestellten Verfahrens wird H_2 und CO_2 zu 62 Gew.-% synthetischem Diesel und 38 Gew.-% synthetischem Kerosin umgesetzt. Außer Wasser entstehen keine weiteren Nebenprodukte. Die Produktverteilung bzw. -aufteilung lässt sich durch Einstellung des Reaktors ändern, wobei die übrigen Anlagenkomponenten entsprechend auch angepasst werden müssen.

Tabelle 5-29: Vergleich der Kennzahlen des FT-Verfahrens mit Literatur

	η_{LHV} (Gl. 3-2)	f (Gl. 3-4)	η_{PTL} (Gl. 3-5)	kg CO_2 /kgProdukt	kg H_2 /kgProdukt
König [156] ($\eta_{H_2} = 0,67$)					
PEM+RWGS (Ref.)	72,0	-	46,9	3,85	0,51
PEM+RWGS (Oxyfuel)	73,8	-	48,1	3,11	0,50
diese Arbeit					
mit $\eta_{H_2} = 0,67$	76,5	0,981	48,5	3,056	0,48
(mit $\eta_{H_2} = 0,7$)	(76,5)	(0,981)	(50,6)	(3,056)	0,48

Tabelle 5-30 stellt die erreichten Produktqualitäten den gestellten Anforderungen aus den entsprechenden Normen gegenüber und zeigt, dass die Anforderungen erfüllt werden. Die Heizwerte und die Cetanzahl sind mittels der Aspen Plus® Komponenteneigenschaften (Property Sets) QVALNET und CETANENO ermittelt. Die genauen Produktverteilungen der Kerosin- und Dieselfraktion aus der FT-Synthese sind im Anhang E 24.4 (Tabelle A-56) aufgeführt. Die Heizwerte der Produkte des hier vorgestellten Verfahrens liegen leicht über denen konventioneller Kraftstoffe, liegen allerdings im typischen Bereich von FT-Kraftstoffen (vgl. Tabelle A-26 im Anhang D.6). Grund ist der hohe Paraffingehalt.

Tabelle 5-30: Produkte der Fischer-Tropsch-Simulation

Eigenschaft	Einheit	Diesel (paraffinisch, EN 15940)	syn. Diesel (Simulation)	Kerosin (FT-SPK, ASTM D7566)	syn. Kerosin (Simulation)
Heizwert (LHV)	MJ/kg	-	43,87	-	44,20
Cetanzahl	-	≥ 70	116,4	-	-
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	765–800	777,8	730–770	739,5
Aromaten gesamt	Gew.-%	$\leq 1,1$	0	$\leq 0,5$	0
Destillation					
10 Vol.-% verdampft	°C	-	-	≤ 205	166
T90-T10	K	-	-	≥ 22	52,5
95 Vol.-% verdampft	°C	≤ 360 °C	333,8	-	-
Siedeende	°C	-	-	300	-
Gefrierpunkt	°C	-	-	-40 (-47 für Jet A-1)	k.A.

Die durchschnittlichen Kohlenstofflängen der Moleküle des synthetischen Diesels und Kerosins sind $C_{16,7}$ bzw. $C_{10,5}$ (vgl. Abbildung A-48 im Anhang E 24.4). Die Cetanzahl wird mit Hilfe des Aspen Physical Property Systems abgeschätzt. Für n-Hexadecan ($C_{16}H_{34}$), was nach Definition eine Cetanzahl von 100 hat [87], wird hiermit eine Cetanzahl von 109,2 abgeschätzt. Demnach sei davon auszugehen, dass die tatsächliche Cetanzahl des synthetischen Diesels geringer ist als der in Tabelle 5-30 angegebene Wert. Für die Beimischung des synthetischen Kerosin zu Jet A- bzw. Jet A-1-Kerosin ist der Gefrierpunkt wichtig. Zwar erfolgt keine weitere Produktveredelung, beispielsweise durch Isomerisierung, die geringe Dichte durch den höheren Anteil kürzerer Kohlenwasserstoffe sollte dem Feststoffausfall jedoch entgegenwirken.

5.6.2 Kohlenwasserstoffe via Methanol-to-Gasoline-Verfahren

Zielprodukt des MTG-Verfahrens ist synthetisches Benzin, welches zur Gewährleistung der Drop-in-Fähigkeit die konventionelle Norm EN 228 [92] für Ottokraftstoffe (siehe Tabelle 2-2 im Kapitel 2.2.3) erfüllen muss. Siedeverlauf, Dampfdruck und Klopffestigkeit sind dabei die wichtigsten Qualitätskriterien [120]. Der Durolgehalt im Reaktorprodukt sollte unter 1 Vol.-% liegen, damit auf Anlagenkomponenten zur Reduzierung des Durol-Gehalts verzichtet werden kann [529]. Die Verschaltung einer Methanol-Synthese mit der MTG-Technologie ist bereits bekannt [175, 283, 529].

Verfahrensauslegung in Aspen Plus®

Abbildung 5-26 zeigt das Blockfließbild des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzepts für ein MTG-Verfahren mit gekoppelter Methanolsynthese.

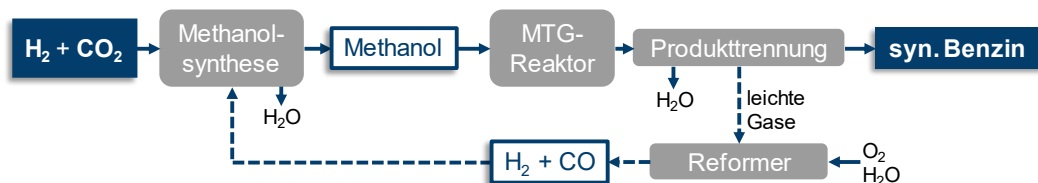


Abbildung 5-26: Blockfließbild des entwickelten MTG-Verfahrens

Wie schon beim FT-Verfahren (Kapitel 5.6.1) werden auch bei der Auslegung des MTG-Verfahrens im Rahmen dieser Arbeit leichte Kohlenwasserstoffe, die nicht der Fraktion des Zielprodukts entsprechen, reformiert und anschließend als Synthesegas zurückgeführt. Die Rückführung erfolgt dabei zur Methanol-Synthese, deren konventionelle $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme sich für die Umsetzung von $H_2/CO/CO_2$ eignen.

Das im Rahmen dieser Arbeit ausgelegte Verfahrenskonzept ist in Abbildung 5-27 dargestellt. Eine ergänzende Verfahrensbeschreibung zu der hier aufgeführten ist im Anhang E.25 zu finden. Die Synthese von Methanol ist sehr ähnlich dem in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Verfahren. Für den MTG-Reaktor fällt die Wahl zwischen konventionellem Festbettreaktor und innovativen Wirbelschichtreaktor auf letzteren, da so für die technische Umsetzung mehr Regelmöglichkeiten gegeben sind,

die Produktaufbereitung vereinfacht wird und zudem ein höherer Umsatz zu erwarten ist (vgl. Kapitel 2.4.5.3).

Der MTG-Prozess wurde basierend auf dem NREL-Report von Phillips et al. [529] ausgelegt. Der Bericht liefert eine für die Simulation hinreichend genaue Produktverteilung eines Wirbelschichtreaktors. Diese Produktverteilung wird zur Berücksichtigung des – wenn auch geringen – Wasser- und CO_2 -Gehalts angepasst, wobei die Verteilung der Kohlenwasserstoffe konstant bleibt. Wie auch Phillips et al. [529], wird von einem 100 %igen Methanolumsatz ausgegangen. Chemische Umwandlungsprozesse zur Produktaufbereitung (engl.: de-ethanizer, stabilizer, alkylation) werden deshalb vernachlässigt, sodass der Prozess ähnlich zu der in Wesseling (siehe z.B. Literatur [617]) von 1982–1985 betriebenen Demonstrationsanlage ist. Der Wirbelschichtreaktor wird durch das Aspen Plus®-Reaktormodell *RYield* beschrieben, wobei die von Phillips et al. [529] veröffentlichte Produktverteilung vorgegeben wird. Phillips et al. [529] haben die Anzahl der Komponenten im Produkt durch Zusammenfassung von Isomeren und Komponenten mit sehr ähnlichen Stoffverhalten von 51 auf 26 reduziert. Mit einer vollständigen Umwandlung des Methanols enthält der resultierende Produktstrom 47,1 Gew.-% Kohlenwasserstoffe sowie das Nebenprodukt Wasser [529]. Nach Abkühlung via Sattedampferzeugung sowie Luftkühlung und 99,8 %iger Wasserentfernung erfolgt die destillative Produkttrennung zwischen Benzinfraktion und der Fraktion leichter Gase, wobei der Zielwert der Destillation ein Dampfdruck der Benzinfraktion von 60 kPa (bei 37,8 °C, vgl. Tabelle 2-2) ist. Die Destillation erfolgt dabei beim Reaktordruck von 12,8 bar [618]. Der Kopfstrom dieser Destillationskolonne wird zur Rückverwertung der Nebenprodukte zum Reformier geleitet.

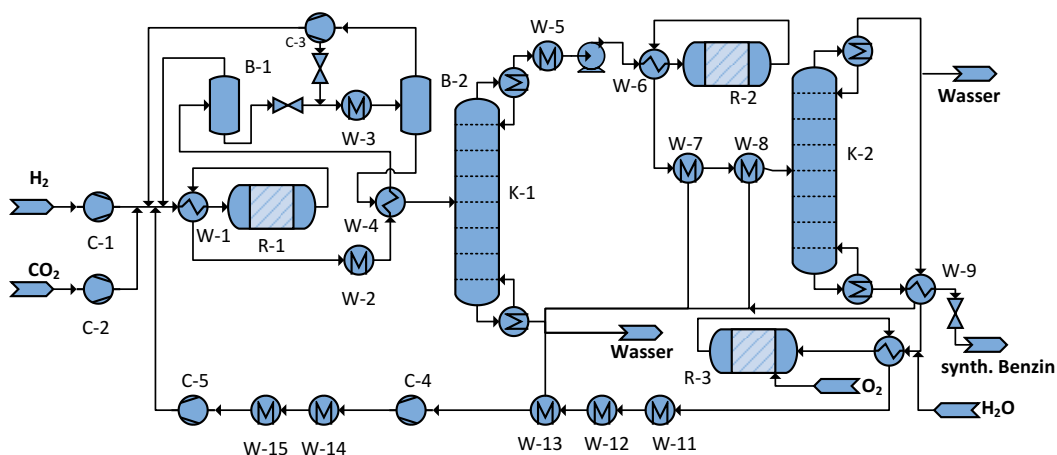


Abbildung 5-27: Fließbild des MTG-Verfahrens basierend auf H_2 und CO_2

Da der Wärmebedarf beider Destillationseinheiten durch Reaktorabwärme gedeckt wird und das Verfahren ansonsten keinen Wärmebedarf hat, wird der Reformier autotherm gefahren. Der autotherme Reformier (ATR) ist analog zu dem des FT-Verfahrens (Kapitel 5.6.1) ausgelegt und ist ebenfalls im Anhang E.25 beschrieben. Wegen einer sonst zu hohen adiabaten Verbrennungstemperatur in der POX-Zone (POX = partielle Oxidation) müsste der ATR in einer technischen Anwendung zweistufig

gefahren werden (siehe Anhang E.25). Die maximal auftretende Temperatur durch POX ist dabei 1087 °C. Aus thermodynamischen Gründen enthält der Rückführstrom 11,7 Gew.-% (9,8 Mol.-%) und der Reaktoreintritt 0,49 Gew.-% (0,32 Mol.-%) CH₄. Den Ergebnissen von Samimi et al. [619] zu Folge verhält sich Methan im Methanolreaktor inert. Allerdings würde sich Methan innerhalb des Methanolprozesses anreichern. Deshalb ist bei einer technischen Umsetzung ein Purge im Rückführstrom der Edukte innerhalb des Methanolprozesses notwendig. Das so abgeführte Prozessgas kann ebenfalls zum ATR geleitet werden. D

Wird die O₂-Zufuhr in den ATR so erhöht, dass sich anstelle von 900 °C eine Austrittstemperatur von 950 °C einstellt, kann der CH₄-Gehalt im Rückführstrom auf 6,2 Gew.-% (5,0 Mol.-%) gesenkt werden. Entsprechend würde auch der CH₄-Gehalt im Edukt des Methanolreaktors auf 0,27 Gew.-% (0,18 Mol.-%) sinken. Allerdings würde das im einstufigen ATR-Betrieb eine adiabate Verbrennungstemperatur von 1356 °C (1145 °C im zweistufigen Betrieb) bedingen, was an dieser Stelle für die technische Umsetzung als zu hoch angesehen wird (vgl. Anhang E.25).

Prozess- und Produktbewertung

Tabelle 5-31 zeigt den Edukt- und Betriebsmittelbedarf des vorgestellten MTG-Verfahrens ausgehend von H₂ und CO₂. Das Nebenprodukt Wasser wird sowohl mit Methanol- als auch im MTG-Reaktor gebildet.

Tabelle 5-31: Edukt- und Betriebsmittelbedarf des MTG-Verfahrens ausgehend von H₂ und CO₂

Eduktbedarf		Betriebsmittelbedarf					Nebenprodukt
H ₂	CO ₂	Elektrizität	HD-Dampf	MD-Dampf	ND-Dampf	Kühlwasser	Wasser
kg/kg _{Produkt}		MJ/kg _{Produkt}					kg/kg _{Produkt}
0,403	2,874	1,333	-2,430	-3,868	-0,312	0	2,411

Unter der Voraussetzung eines Dampfdrucks von 60 kPa zur Gewährleistung der Produktqualität zählen 81,2 Gew.-% des wasserfreien Reaktorprodukts zur Benzinfraktion. Hauptbestandteile dieses Kraftstoffs sind n-Pentan (19,3 Gew.-%), n-Hexan (18,8 Gew.-%), 1,2,4-Trimethylbenzol (9,7 Gew.-%) und Xylene (8,5 Gew.-%) und n-Heptan (8,0 Gew.-%), wie im Anhang E.25 (Tabelle A-58) aufgeführt. Eine Erhöhung des erlaubten Dampfdruck des Produkts würde den Anteil kurzkettiger Kohlenwasserstoffe im Kraftstoff erhöhen. Durch Erhöhung des erlaubten Dampfdrucks auf 80 kPa erhöht sich der Anteil der Benzinfraktion auf 84,5 Gew.-%. Verglichen mit den in Tabelle 2-10 im Kapitel 2.4.5.3 aufgeführten Fraktionsanteilen liegt dieser Wert im unteren Bereich. Demzufolge kann die Ausbeute an dieser Stelle noch erhöht werden. Dadurch würde der zu reformierende Stoffstrom verringert, wodurch die Effizienz des Prozesses steigt.

Tabelle 5-32 zeigt die von der Simulation ausgegebene Produktqualität verglichen mit den Anforderungen aus der konventionellen Norm für Ottokraftstoffe (EN 228) [92] und der Produktqualitäten laut dem NREL-Report [529] sowie aktuellen (Stand 2017) Produktqualitäten von ExxonMobil [175] für MTG-Produkte. Den Simulationen zu Folge erfüllt der Siedeverlauf des MTG-

Kraftstoffs die Empfehlungen der WWFC Kategorie 5 für Ottokraftstoffe für besonders fortschrittliche Emissionsnormen.

Tabelle 5-32: Produktqualität der MTG-Simulation

Eigenschaft	Einheit	konventionelles Benzin (EN 228) [92]	MTG-Benzin von ExxonMobil [175]	synthetisches Benzin (Simulation)
Heizwert (LHV)	MJ/kg	-	-	43,49
Oktanzahl (RON)	-	≥ 95	92	-
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	720–775	-	640
Siedeende	°C	210	-	184
Dampfdruck bei 37,8 °C	kPa	45–100	-	60
Paraffingehalt	Vol.-%	-	53	36,82
Cycloparaffingehalt	Vol.-%	-	9	0
Olefingehalt	Vol.-%	≤ 18	12	19,95
Benzolgehalt	Vol.-%	≤ 1	0,3	1,65
Aromatengehalt	Vol.-%	≤ 35	26	24,46
Durolgehalt	Vol.-%	-	-	0,68

Wie in Tabelle 5-32 erkennbar ist sowohl der Olefin- als auch der Benzolgehalt des Produkts des hier vorgestellten MTG-Verfahrens zu hoch. Damit wird das Zielprodukt (Erfüllung der aktuellen EN 228) nicht erreicht. Allerdings erfüllt das Produkt des hier simulierten MTG-Verfahrens die empfohlenen Anforderungen der WWFC Kategorie 1 für Benzin (siehe Tabelle 2-2 im Kapitel 2.2.3). Dem erhöhten Olefingehalt kann durch Hydrierungsreaktionen entgegengewirkt werden. Benzol ist allerdings ein sehr stabiles Molekül, weshalb der Benzolgehalt durch Produktnachbehandlung nur schwer gesenkt werden kann. Wie in Tabelle 5-32 enthält das MTG-Benzin von ExxonMobil nur 0,3 Vol.-% Benzol und auch der Olefingehalt ist geringer. Demnach können eine veränderte Reaktorfahrweise und Katalysatorwahl den Benzolgehalt senken. Der Anteil der Benzinfraktion des ExxonMobil-Verfahrens [175] im wasserfreien Reaktorprodukt ist mit 87 Gew.-% ebenfalls höher als der des hier vorgestellten Verfahrens. Allerdings liegen von aktuellen ExxonMobil-Anlagen keine genaueren Produktverteilungen vor.

5.7 Zusammenfassung und Diskussion der Simulationsergebnisse

Für die Gegenüberstellung werden die verfahrenstechnischen Prozesse mittels der Eduktbedarfe sowie der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Wirkungsgrade bewertet. In Tabelle 5-33 sind zunächst die spezifischen Eduktbedarfe an H_2 und CO_2 der verschiedenen Syntheserouten zusammengefasst aufgeführt. Zusätzlich ist der Abwärmeüberschuss der Syntheserouten in Form von Sattdampf nach routeninterner dampfdrucklevelgebundener Wärmeintegration aufgeführt. Die Werte sind auf das eingesetzte CO_2 bezogen, da die Deckung des Wärmebedarfs der CO_2 -Bereitstellung ein Optimierungspotenzial darstellt. Dieser Wärmeüberschuss wird bei Berechnung der Kennzahlen sowie der Herstellkosten nicht als Benefit bewertet. Bei den Alkoholen fällt auf, dass der H_2 -Bedarf pro I_{DE} zwischen Ethanol und 1-Butanol einen Sprung hat, der Bedarf an CO_2 jedoch fast gleich bleibt. Das liegt an den Nebenprodukten der 1-Butanol-Synthese, für deren Reformierung dem Prozess pro produziertem kg 1-Butanol 0,171 kg O_2 ($0,396 \text{ mol}_{O_2}/\text{mol}_{1-BuOH}$) zugeführt werden muss. Zwar können die zu Synthesegas reformierten Nebenprodukte sinnvoll zurückgeführt werden, allerdings muss jeglicher dem Prozess zusätzlich zugeführter Sauerstoff via Wasserbildung und Wasserabscheidung wieder ausgeführt werden. Dadurch steigt der Bedarf an Wasserstoff. Der erhöhte Wasserstoffbedarf ist geschuldet durch den O_2 -Eintrag für die Reformierungsreaktionen und spiegelt sich im Wirkungsgrad wider (vgl. Tabelle 5-34). Auch bei der Ethanol-Synthese kommt zur Verwertung der Nebenprodukte ein Reformer zum Einsatz. Der notwendige O_2 -Eintrag ist mit $0,046 \text{ kg}_{O_2}/\text{kg}_{Ethanol}$ ($0,066 \text{ mol}_{O_2}/\text{mol}_{EtOH}$) allerdings deutlich geringer als bei der 1-Butanol-Synthese.

Tabelle 5-33: Eduktbedarf und Dampfüberschuss der Kraftstoffsynthesen basierend auf H_2 und CO_2

Produkt	$\text{kg}_{H_2}/\text{kg}_{\text{Produkt}}$	kg_{H_2}/I_{DE}	$\text{kg}_{CO_2}/\text{kg}_{\text{Produkt}}$	kg_{CO_2}/I_{DE}	$\text{MJ}_{\text{Dampf}}/\text{kg}_{CO_2\text{-Bedarf}}$
Wasserstoff	1	0,299	-	-	-
Methanol	0,189	0,340	1,373	2,475	1,21 (175 °C) + 0,07 (125 °C)
Ethanol	0,283	0,380	1,872	2,511	0,99 (175 °C) + 0,39 (125 °C)
1-Butanol	0,383	0,416	2,316	2,512	1,23 (175 °C) + 0,71 (125 °C)
2-Butanol	0,391	0,425	2,316	2,519	1,62 (175 °C) + 0,78 (125 °C)
iso-Oktan	0,446	0,426	2,637	2,520	0,45 (175 °C) + 1,23 (125 °C)
DME	0,263	0,327	1,911	2,378	0,04 (175 °C) + 0,37 (125 °C)
OME ₁	0,270	0,410	1,968	2,987	kein Überschuss
OME _{3-5 A}	0,268	0,500	1,949	3,639	1,30 (175 °C) + 0,34 (125 °C)
OME _{3-5 B}	0,269	0,505	1,961	3,672	kein Überschuss
OME _{3-5 C}	0,267	0,500	1,941	3,636	kein Überschuss
FT	0,480	0,391	3,056	2,494	4,66 (175 °C) + 1,91 (125 °C)
MTG	0,403	0,333	2,874	2,373	0,85 (250 °C) + 1,346 (175 °C) + 0,11 (125 °C)

Bei den Werten in Tabelle 5-33 fällt auf, dass DME hat den geringsten Bedarf an H_2 pro I_{DE} hat, obwohl DME ein Folgeprodukt von Methanol ist. Ähnliches gilt für synthetisches Benzin via MTG. Der Grund liegt in der Definition des unteren Heizwertes (LHV), was bereits im Kapitel 4.5 diskutiert wurde. Der Bedarf an $\text{kg}_{H_2}/\text{kg}_{\text{Produkt}}$ sowie $\text{kg}_{CO_2}/\text{kg}_{\text{Produkt}}$ steigt oder stagniert von Zwischenprodukt zu

Zwischenprodukt bzw. Endprodukt entlang der in Abbildung 4-3 gezeigten Syntheserouten, was unmittelbar plausibel ist.

Die Abwassernutzung des OME₁-Prozesses beim Formalin-Prozess (FA 1b) senkt den H₂-Bedarf von 0,418 kg/l_{DE} auf 0,410 kg/l_{DE}. Bei 4,6 €/kg_{H2} ist das eine Kostenersparnis von immerhin 0,037 €/MJ_{DE}. Wegen der Formalin-Synthesen durch oxidative Dehydrierung von Methanol haben die OME_n-Synthesen deutlich höhere Eduktbedarfe an H₂ als die anderen Synthesen.

Beim FT-Verfahren werden 53,0 Gew.-% des wasserfreien Reaktorprodukts zum Reformier geleitet; beim MTG-Verfahren dagegen nur 18,8 Gew.-%. Für den Reformierbetrieb beim FT-Verfahren ist dafür ein O₂-Eintrag von 0,386 kg_{O2}/kg_{Diesel+Kerosin} bzw. 0,315 kg_{O2}/l_{DE} notwendig; beim MTG-Prozess dagegen wird 0,134 kg_{O2}/kg_{Benzin} bzw. 0,111 kg_{O2}/l_{DE} benötigt. Da das O₂ durch Wasserbildung wieder aus dem Prozess ausgeführt werden muss, steigt durch den erhöhten O₂-Bedarf des FT-Verfahrens auch der H₂-Bedarf, wie deutlich in Tabelle 5-33 zu erkennen.

Für den Vergleich der Wirkungsgrade untereinander ist die Wahl des Elektrolysewirkungsgrades sowie des Energieaufwands für die CO₂-Bereitstellung nicht entscheidend, da stets die gleichen Annahmen getroffen werden. Eine Diskussion beider Annahmen findet sich im Anhang C 5.1. Für den Systemwirkungsgrad der Elektrolyse bezogen auf den unteren Heizwert (LHV) wird an dieser Stelle ein Wert von $\eta_{H_2} = 0,7$ [25, 620, 621] gewählt.

Passend zum gewählten Bilanzraum (siehe Kapitel 3.1) wird für die CO₂-Abscheidung aus dem Abgas eines Zementwerks ein Energiebedarf von 1,2 MJ_{elektrisch}/kg_{CO2} [622, S. 729] angenommen. Die Kennzahlen nach den Gleichungen 3-2 bis 3-5 (siehe Kapitel 3.2.3) sowie der geschätzte technologische Reifegrad sind in Tabelle 5-34 aufgelistet.

Tabelle 5-34: Kennzahlen der Kraftstoffsynthesen basierend auf H₂ und CO₂

Produkt der Syntheseroute	TRL	chemischer Umsetzungsgrad η_{LHV} (Gl. 3-2)	$\eta_{LHV,max}$ (Gl. 3-2)	Anlagenwirkungsgrad η_A (Gl. 3-3)	Effizienzfaktor f (Gl. 3-4)	Power-to-Fuel Wirkungsgrad η_{PTL} (Gl. 3-5)
Wasserstoff	-	1	1	-	-	0,700
Methanol	9	0,880	0,880	0,859	0,976	0,576
Ethanol	4	0,788	0,851	0,744	0,944	0,507
1-Butanol	4	0,720	0,834	0,662	0,920	0,457
2-Butanol	4	0,704	0,831	0,612	0,869	0,438
iso-Oktanol	4	0,702	0,843	0,593	0,845	0,420
DME (indirekt)	9	0,916	0,916	0,894	0,976	0,600
OME ₁	5	0,729	0,827	0,643	0,882	0,448
OME ₃₋₅ A	4	0,598	0,736	0,409	0,684	0,305
OME ₃₋₅ B	4	0,593	0,725	0,379	0,639	0,288
OME ₃₋₅ C	4	0,599	0,715	0,354	0,591	0,274
FT (C ₁₆ H ₃₄)	6	0,765	(0,840)	0,749	0,981	0,506
MTG	8	0,899	-	0,875	0,973	0,589

Die Auflistung aller spezifischen Edukt- und Betriebsmittelbedarfe der verschiedenen Syntheserouten bietet vollständigkeithalber Tabelle A-59 im Anhang E.26. Neben den mit Hilfe der in Kapitel 5 vorgestellten Simulationen und berechneten Kennzahlen ist auch der maximal mögliche chemische Umsetzungsgrad $\eta_{LHV,max}$ dort aufgeführt, welcher bereits im Kapitel 4.5 diskutiert wurde.

Bei den aufeinander aufbauenden Alkoholsynthesen liegt der größte Unterschied im Wirkungsgrad bereits durch den Syntheseschritt von Methanol zu Ethanol vor. Grund ist dabei unter anderem der notwendige Einsatz eines endothermen RWGS-Reaktors zur Synthesegasbereitstellung aus H_2 und CO_2 sowie eines Reformers zur Rückverwertung nicht rückführbarer Nebenprodukte. Der f (Gl. 3-4) der Teilanlage zur Synthese von Ethanol aus DME, H_2 und CO_2 ist 0,96 (siehe Kapitel 5.3.3) und inklusive Methanol- und DME-Synthese 0,94, wie Tabelle 5-34 aufgeführt. Der in Tabelle 5-34 aufgeführte Power-to-Fuel-Wirkungsgrad η_{PTL} der Syntheseroute zu 2-Butanol von 43,8 % würde auf 44,5 % (η_{LHV} von 70,4 % auf 71,7 %) steigen, falls die Wärme für den endothermen Reaktor zur 1-Butanol-Dehydratisierung auf andere Weise und nicht via H_2 -Brenner bereitgestellt wird.

Im Kapitel 3.2.3 wurde gezeigt, dass DME unter Vernachlässigung des Energieaufwands für die CO_2 -Bereitstellung und die chemische Anlage einen höheren η_{PTL} als das Vorprodukt Methanol (siehe Tabelle 3-3) hat. Eine entsprechende Diskussion zur Plausibilität erfolgte im Kapitel 4.5. Aus Tabelle 5-34 ist ersichtlich, dass dies immer noch gilt, wenn der Energieaufwands für die CO_2 -Bereitstellung und die chemische Anlage mit einbezogen werden. Entsprechend ist der Eduktbedarf pro I_{DE} bei DME niedriger als bei Methanol (siehe Tabelle 5-33).

Aus den geringen chemischen Umsetzungsgraden η_{LHV} kann bereits eine nicht beeinflussbare Limitierung der OME₃₋₅-Synthese abgelesen werden. Aufgrund der aufwändigen Trennprozesse zur Wasserabscheidung sind zudem die Anlageneffizienzen niedrig, was sich auch in den niedrigen Effizienzfaktoren der OME₃₋₅-Syntheserouten widerspiegelt. Die energetisch günstigste OME₃₋₅-Syntheseroute ist die Syntheseroute A.

Auf der OME₁-Route wird der Power-to-Fuel-Wirkungsgrad von $\eta_{PTL} = 0,448$ unter der Bedingung erreicht, dass das formaldehydhaltige Abwasser der OME₁-Synthese in der vorgeschalteten Synthese von Formalin I als Waschflüssigkeit (Absorbens) verwendet wird. Kommt reines Wasser als Waschflüssigkeit zum Einsatz, so ergibt sich für die Methylalsynthese ein Power-to-Fuel-Wirkungsgrad von $\eta_{PTL} = 0,443$. Durch die Verwendung des Abwassers sinkt der H_2 -Bedarf von 0,275 kg/kg_{OME1} auf 0,270 kg/kg_{OME1} und der CO_2 -Bedarf von 3,039 kg/ I_{DE} auf 2,987 kg/ I_{DE} . Wie im Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, kann Dampfüberschuss eines höheren Temperaturniveaus für die Deckung des Bedarfs von Dampf eines niedrigeren Temperaturniveaus eingesetzt werden. Dies geschieht bei der Syntheseroute zu OME₁, wodurch der Niederdrucksattdampfbedarf von 15,6 MJ/ I_{DE} auf 5,0 MJ/ I_{DE} sinkt (vgl. Tabelle 5-27) und kein Überschuss mehr an Hoch- und Mitteldrucksattdampf besteht. Ohne diese Bedarfsdeckung würde der Anlagenwirkungsgrad η_A nicht 0,643, sondern lediglich 0,543 betragen (η_{PTL} nur 0,401 anstatt 0,448).

Das FT-Verfahren hat mit 4,66 MJ_{Dampf}/kg_{CO2} Mitteldrucksattdampf und 1,91 MJ_{Dampf}/kg_{CO2} Niederdrucksattdampf eine Gesamtabwärme von 6,57 MJ_{Dampf}/kg_{CO2} (vgl. Tabelle 5-33). Dieser Wert liegt beispielsweise im Bereich des Wärmebedarfs von 5,4–7,2 MJ/kg_{CO2} (bei 95 °C) [16, 30] des Adsorptions/Desorptions-Prozesses zur CO_2 -Abscheidung aus Umgebungsluft der Climeworks AG. Wird der Energiebedarf für die CO_2 -Bereitstellung beim Power-to-Fuel-Wirkungsgrad η_{PTL} (Gl. 3-5)

begründet mit einer solchen Abwärmenutzung auf null gesetzt, so steigt η_{PTL} des FT-Verfahrens von 50,6 % auf 52,8 %. FT-Anlagen sind demnach für den Betrieb auch ohne industrielle CO_2 -Punktquelle geeignet, was einen besonderen Vorteil für das FT-Verfahren darstellt. Eine andere Möglichkeit der Abwärmenutzung ist die Bereitstellung von Dampf für Hochtemperaturelektrolyse, was einen PTL-Wirkungsgrad von bis zu 70 % ermöglicht, wie von der Sunfire GmbH demonstriert [50].

Im Kapitel 5 wurden die verfahrenstechnischen Verfahrensauslegungen und -simulationen vorgestellt. Da sich die Syntheserouten zu Alkoholen und Ethern aus Teilprozessen zusammensetzen, die sich teilweise auf einigen Routen doppeln, wurden die Teilprozesse im Kapitel 5.3 einzeln vorgestellt und in den Kapitel 5.4 und 5.5 zu Syntheserouten verknüpft. Im Kapitel 5.7 erfolgte eine Gegenüberstellung und Diskussion der Syntheserouten und Prozesse zu Alkoholen, Ethern und Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der im Kapitel 3.2.3 eingeführten Kennzahlen. Dabei wurden die in Tabelle 5-33 und Tabelle 5-34 aufgeführten Werte bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift vorveröffentlicht [63]. Im folgenden Kapitel 6 wird auf die ökonomische Analyse der Syntheserouten eingegangen. Eine weiterführende Diskussion und Bewertung der im Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse findet sich kombiniert mit den Ergebnissen aus Kapitel 6 in Kapitel 7.1.

6 Ökonomische Analysen der Syntheserouten

In diesem Kapitel werden die im Kapitel 5 mittels Prozesssimulationen untersuchten Syntheserouten basierend auf den Simulationsergebnissen mit Hilfe der in Kapitel 3.3 vorgestellten Methodik ökonomisch analysiert und bewertet. Dabei werden die Herstellkosten (engl.: cost of manufacturing; COM) auf Grundlage der Investitionskosten (engl.: fixed capital investment; FCI) und der Betriebskosten (engl.: operational expenditures OPEX) berechnet (vgl. Kapitel 3.3.3). Die vergleichende gegenüberstellende Bewertung erfolgt mit Berechnungen eines Basisfalls. Die dafür verwendeten Annahmen und Randbedingungen sind in Tabelle 6-1 aufgeführt. Vergleichswerte und Anmerkungen zur Einordnung und Beurteilung der getroffenen Annahmen sind im Anhang C.5 (Tabelle A-13 und Tabelle A-14) aufgeführt. Weitere Diskussionen zu den Annahmen sind im Anhang C 5.1 zu finden. Zur Bewertung des Einflusses der verschiedenen Annahmen und Parameter sowie der Anlagengröße auf die Herstellkosten erfolgen im Kapitel 6.3 Sensitivitätsanalysen.

Tabelle 6-1: Getroffene Annahmen für die ökonomische Analyse

Parameter	Wert	Literatur
Kosten für H ₂	4,6 €/kg _{H2}	[544]
Kosten für CO ₂	70 €/t _{CO2}	[373]
Kosten für Sattddampf	32 €/t	[553]
Kosten für Hochdruckdampf (250 °C)	0,0187 €/MJ	ermittelt aus 32 €/t _{Sattddampf}
Kosten für Mitteldruckdampf (175 °C)	0,0158 €/MJ	
Kosten für Niederdruckdampf (125 °C)	0,0146 €/MJ	
Kosten für Betriebsstrom	0,0976 €/kWh	[623]
Kosten für Kühlwasser	0,1 €/t	[553]
Kosten für Kühlluft	0	-
Abwasser	0	-
Anlagengröße	≈ 300 MW	siehe Kapitel 3.1
Betriebsdauer der Anlagen	20 Jahre	[4, 145, 214, 559]
Zinssatz	8 %	[216, 283, 559]
Währungsumrechnung	US\$/€ = 1,21	[624]
Betriebsstunden pro Jahr	8000 h/a	[547]
Abschreibungsmethode	Annuität	-

Im Kapitel 6.1 werden die mittels der Bauteilkostenmethode basierend auf den Prozessfließbildern abgeschätzten Investitionskosten der verschiedenen Syntheserouten aufgeführt und diskutiert. Im Kapitel 6.2 werden die notwendigen Kapitalaufwendungen für die Syntheserouten gegenübergestellt. Daneben sind im Kapitel 6.2 die berechneten Herstellkosten tabellarisch aufgeführt. Eine grafische Gegenüberstellung der Herstellkosten mit weiterführenden Diskussion findet sich im Kapitel 7.1. Die getroffenen Annahmen (Tabelle 6-1), die Ergebnisse der ökonomischen Analyse (Tabelle 6-10) und die Sensitivitätsanalysen (Kapitel 6.3.1) wurden bereits vorveröffentlicht [63].

6.1 Investitionskosten

Die Investitionskosten werden basierend auf den Prozesssimulationen berechnet. Anders als die Betriebsmittelkosten sind die Investitionskosten nicht proportional zu den Anlagenkosten. Für die Syntheserouten, die sich aus mehreren Teilprozessen zusammensetzen, ergeben sich die FCI nach dem in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Baukastenprinzip. Die Eduktbedarfe jeder Anlage und damit die notwendigen Kapazitäten der vorangehenden Anlagen auf den jeweiligen Syntheserouten sind aus den Prozesssimulationen bekannt. Im Folgenden sind die notwendigen Anlagenkapazitäten der Teilprozesse für eine Produktionsleistung von 300 MW_{Endprodukt} sowie die mit Hilfe der in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Bauteilkostenmethode berechneten FCI bzw. CAPEX aufgeführt und diskutiert.

Nach dem Baukastenprinzip kommt es vor, dass dieselbe Anlage auf verschiedenen Routen und mit verschiedenen Kapazitäten zum Einsatz kommt. Dadurch ergibt sich eine mehrfache Berechnung der Investitionskosten. Mit Hilfe der Ergebnisse können anlagenspezifische Degressionsexponenten ermittelt werden, wie von Humphrey [572] empfohlen. Diese sind im Anhang F.2 aufgeführt.

6.1.1 Investitionskosten der Alkoholsynthesen

Tabelle 6-2 zeigt die für eine Produktionsleistung von jeweils 300 MW benötigten Anlagenkapazitäten der Teilprozesse der in Abbildung 4-2 dargestellten Routen für die Alkoholsynthesen.

Tabelle 6-2: Benötigte Anlagenkapazitäten der Teilprozesse der Alkohol-Syntheserouten für 300 MW Produktionsleistung

Produkt der Syntheseroute	t _{MeOH} /h (MW _{MeOH})	t _{DME} /h (MW _{DME})	t _{EtOH} /h (MW _{EtOH})	t _{1-BuOH} /h (MW _{1-BuOH})	t _{2-BuOH} /h (MW _{2-BuOH})	t _{OkOH} /h (MW _{OkOH})
Methanol	54,2 (300)	-	-	-	-	-
Ethanol	52,0 (287,7)	37,4 (299)	40,4 (300)	-	-	-
1-Butanol	71,4 (395,6)	51,4 (411,7)	55,4 (414,0)	32,6 (300)	-	-
2-Butanol	71,7 (395,9)	51,5 (413,1)	55,6 (414,5)	32,7 (301,0)	32,7 (300)	-
iso-Oktanol	71,9 (397,7)	51,7 (413,9)	55,8 (414,7)	32,8 (301,1)	-	28,8 (300)

Die Investitionskosten der Syntheserouten ergeben sich durch Addition der Investitionskosten der einzelnen Teilprozesse und sind in Tabelle 6-3 aufgeführt. Die Werte für die einzelnen Teilprozesse zeigt die Tabelle A-60 im Anhang F.

Tabelle 6-3: Investitionskosten für Syntheserouten für Alkohole (300 MW Kapazität)

Parameter	Einheit	Methanol	Ethanol	1-Butanol	2-Butanol	iso-Oktanol
FCI	Mio. € ₂₀₁₇	60,02	110,05	171,62	185,84	290,02
CAPEX	€ ₂₀₁₇ /kW	230,1	421,9	657,9	712,4	1111,7

Da sowohl die Syntheserouten zu höheren Alkoholen (siehe Abbildung 4-2) als auch zu Ethern (siehe Abbildung 2-5) auf Methanol basieren und alle Syntheserouten die gleiche Produktionsleistung von 300 MW haben, werden für die Abschätzung der FCI der verschiedenen Syntheserouten die FCI von elf Methanolanlagen unterschiedlicher Kapazität benötigt. Analog werden die FCI der DME-Anlage für sechs verschiedene Kapazitäten benötigt. Zusätzlich werden für die Methanolanlage die FCI für 50 MW und 200 MW berechnet, um einerseits den Literaturvergleich zu ermöglichen und andererseits eine repräsentative Sensitivitätsanalyse (Kapitel 6.3.2) durchführen zu können.

Mit Hilfe der Bauteilkostenmethode (siehe Kapitel 3.3.2) werden insgesamt die FCI fünf verschiedener Methanolanlagen berechnet. Diese Werte dienen der Ermittlung spezifischer Degressionsexponenten (siehe Kapitel 3.3.2 und Anhang F.2) mit Hilfe derer wiederum die FCI der restlichen Anlagenkapazitäten bestimmt werden. Die entsprechenden spezifischen CAPEX der fünf händisch berechneten FCI von Methanolanlagen mit verschiedenen Kapazitäten sind in Abbildung 6-1 aufgetragen.

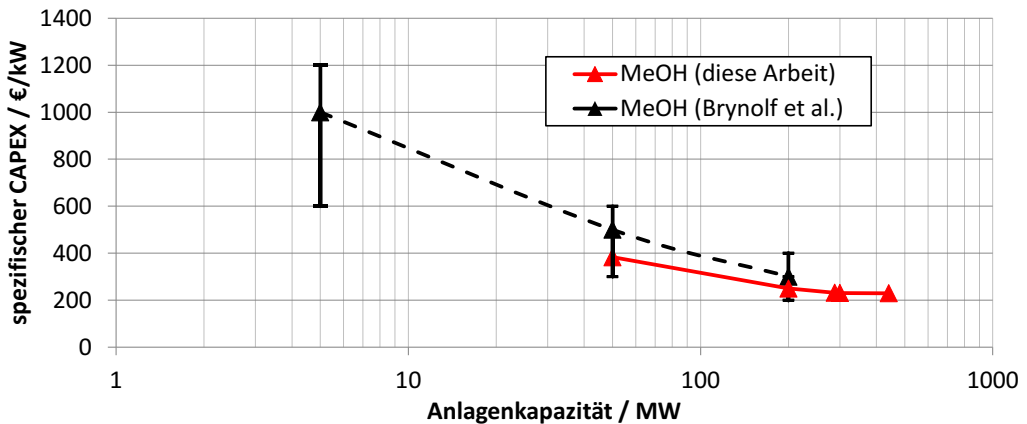


Abbildung 6-1: Vergleich der ermittelten CAPEX der Methanolsynthese mit Literaturwerten [373]

Für den Literaturvergleich zeigt Abbildung 6-1 zudem die von Brynnolf et al. [373] aus fünf Veröffentlichungen [48, 282, 625-627] zusammengetragenen und angepassten Daten. Brynnolf et al. [373] gehen dabei von einem konstanten Degressionsexponenten von $d = 0,7$ aus, was ein gängiger Wert für Chemieanlagen ist. Garrett [628] gibt für Methanolanlagen auf Grundlage der Investitionskosten realer Anlagen einen Wert von $d = 0,78$ an. Werden die FCI des im Kapitel 5.3.1 beschriebenen Verfahrens mit Hilfe der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methode bestimmt, so ergeben sich die in Tabelle 6-4 aufgeführten Degressionsexponenten.

Tabelle 6-4: Ermittelte Degressionsexponenten der Methanolanlage zum Verfahren in Kapitel 5.3.1

Anlagenkapazität	50–200 MW	200–300 MW	300–445 MW
Degressionsexponent d	0,691	0,800	0,991

Bei Kapazitäten > 300 MW sinken die spezifischen CAPEX demnach nicht mehr nennenswert mit Kapazitätssteigerung. Der Grund ist, dass bei weiterer Vergrößerung immer mehr Bauteile die

maximale Bauteilgröße (siehe Tabelle 3-5) erreichen und deshalb Apparate parallelgeschaltet werden müssen. Die praktische Anwendung eigens ermittelter Degressionsexponenten sei an dieser Stelle beispielhaft für Methanolanlagen erklärt, wird aber im Rahmen dieser Arbeit an gegebener Stelle auch für andere Verfahren verwendet. Weitere Degressionsexponenten sind im Anhang F.2 finden. Wie Tabelle 6-3 zeigt, hat die Syntheseroute zu iso-Oktanol deutlich erhöhte FCI. Dabei bedarf die Anlage zur Umsetzung von 1-Butanol zu iso-Oktanol 453,8 €/kW_{i-OktOH}, was 40,8 % der Gesamtinvestitionskosten (1111,7 €/kW_{i-OktOH}) von dieser Route entspricht. Größter Kostenpunkt der Anlage des im Kapitel 5.3.6 beschriebenen Verfahrens ist die Kolonne K-1 (siehe Abbildung 5-17 im Anhang E.15). Diese dient der Abtrennung des iso-Oktanols aus dem Produktstrom des Reaktors R-2 und macht 45,2 % der Investitionskosten der Teilanlage aus. Bei einer 300 MW-Anlage hat die Kolonne K-1 einen theoretischen Durchmesser von 14,3 m, woraus bei einem maximalen Kolonnendurchmesser von 4 m (vgl. Tabelle 3-5) 13 parallel betriebene Kolonnen resultieren. Die Praxisrelevanz kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden.

6.1.2 Investitionskosten der Ethersynthesen

In Tabelle 6-5 sind die für eine Produktionsleistung von jeweils 300 MW_{OME3-5} benötigten Anlagenkapazitäten der Teilprozesse der Syntheserouten A, B und C (vgl. Abbildung 2-5) aufgeführt. Diese sind errechnet aus den Eduktbedarfen, die sich aus den Prozesssimulationen (Kapitel 5) ergeben. Zur Bestimmung der Gesamtinvestitionskosten für die Syntheserouten und der daraus resultierenden jährlichen kapitalgebundenen Kosten (ACC) sowie OPEX (siehe Tabelle 3-4 im Kapitel 3.3.1) müssen demnach acht verschiedene Anlagen ausgelegt werden, wovon für drei Anlagen (Trioxan, FA II und MeOH) die Investitionskosten für unterschiedliche Kapazitäten benötigt werden.

Tabelle 6-5: Benötigte Anlagenkapazitäten der Teilprozesse der OME₃₋₅-Syntheserouten für 300 MW_{OME3-5} Produktionsleistung

	t _{OME3-5} /h (MW _{OME3-5})	t _{Trioxan} / h	t _{OME1} /h (MW _{OME1})	t _{DME} /h (MW _{DME})	t _{FA, Ia} /h	t _{FA, Ib} /h	t _{FA, II} /h	t _{MeOH} /h (MW _{MeOH})
Route A	56,2 (300)	-	-	-	97,2	-	-	79,7 (441,1)
Route B	56,3 (300)	28,8	27,6 (181)	-	-	30,5	58,1	80,4 (445,1)
Route C	56,4 (300)	39,7	-	16,6 (133,3)	-	-	80,1	79,7 (440,7)

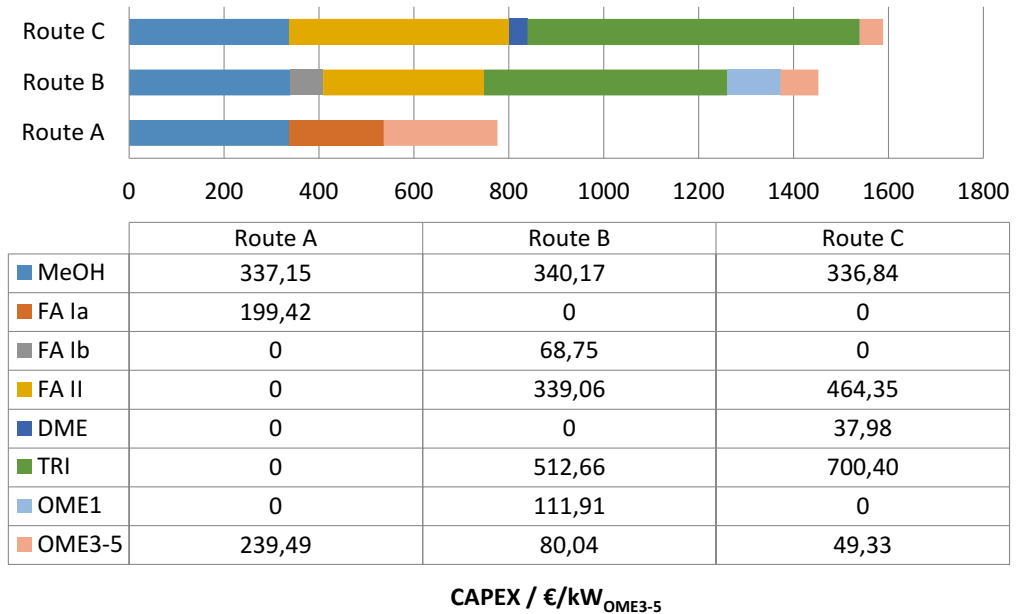
Die mittels der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methodik berechneten Investitionskosten für die in Tabelle 6-5 aufgeführten Teilprozesse sind zusammengefasst zu Syntheserouten in Tabelle 6-6 und aufgeschlüsselt nach Teilprozessen in Abbildung 6-2 aufgeführt.

Da die Investitionskosten für die OME₃₋₅-Syntheserouten erstmalig in Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden, ist kein Literaturvergleich möglich. Davon ausgenommen sind die Investitionskosten für die Methanolanlagen (siehe Abbildung 6-1).

Tabelle 6-6: Investitionskosten für Syntheserouten für Ether (300 MW Kapazität)

Parameter	Einheit	DME	OME ₁	OME ₃₋₅ (Route A)	OME ₃₋₅ (Route B)	OME ₃₋₅ (Route C)
FCI	Mio. € ₂₀₁₇	75,97	147,37	202,45	378,94	414,50
CAPEX	€ ₂₀₁₇ /kW	291,2	564,9	776,1	1452,6	1588,9

Für die Investitionskosten von Anlagen zur Formaldehydsynthese durch unvollständigen Methanolumsatz und anschließender Methanolrückgewinnung liegen zwar Werte vor, allerdings nur für Anlagenkapazitäten von beispielsweise 20.000 t/a [148]. Die für die 300 MW_{OME₃₋₅}-Anlagen benötigten Formalin-Anlagen haben dagegen Kapazitäten von 0,244–0,778 Mio. t/a. Deshalb folgt eine kurze Diskussion hinsichtlich Auffälligkeiten bei den Investitionskosten für die OME₃₋₅-Syntheserouten.


Abbildung 6-2: Zusammensetzung der Investitionskosten für 300 MW OME₃₋₅ (Route A, B und C)

Auffällig bei den OME₃₋₅-Synthesen via Route B und C sind besonders die hohen Investitionskosten von 513 €/kW_{OME₃₋₅} (Route B) und 700 €/kW_{OME₃₋₅} (Route C) für die Trioxan-Syntheseanlage (Verfahrensbeschreibung siehe Kapitel 5.3.8). Durch die Methodik der Dimensionierung der Bauteile und Bestimmung der Kosten sind die hohen Werte allerdings plausibel. So ist beispielsweise der Rückführstrom aus der Kolonne K-1, in der Trioxan von 1,65 Gew.-% auf 15,7 Gew.-% aufkonzentriert wird, 28-mal größer als der Formalin II-Eduktstrom bzw. 56-mal größer als der Trioxan-Produktstrom der Anlage. Auch der Kopfstrom der Kolonne K-3, der wieder der Kolonne K-2 zugeführt wird, ist 7 ½-mal größer als der Produktstrom. Trotz der geringen Rücklaufverhältnisse in den Kolonnen K-1 bis K-4, die zwischen 0,85 und 1,15 liegen, werden für die hohen Durchsätze vergleichsweise große bzw. mehr parallele Anlagenkomponenten benötigt. Die Kolonnen machen bei der Trioxansynthese aus

Formalin II inklusive Kondensatoren und Verdampfer 71,5 % und der luftgekühlte Rührkesselreaktor 17,4 % der Investitionskosten aus. Durch die erhöhte Anzahl an Anlagenkomponenten steigen auch die Personalkosten mit erhöhter Anlagenkapazität, wie der Wert der direkten OPEX in Tabelle 6-10 und der N_{np} -Wert in Tabelle A-60 zeigen. Eine weitere Auffälligkeit ist, dass Syntheseanlagen für Formalin I deutlich günstiger sind als solche für Formalin II. Grund ist die fehlende Kolonne zur Abtrennung des Methanols. Diese macht bei den Formalin II-Prozessen inklusive Verdampfer und Kondensator etwa 56 % der Investitionskosten aus.

6.1.3 Investitionskosten der Kohlenwasserstoffsynthesen

Bei den Investitionskosten der Synthesenanlagen für Kohlenwasserstoffe wird das Baukastenprinzip nicht angewendet, da es sich nicht um aus mehreren Teilprozessen zusammengesetzten Syntheserouten handelt (siehe Abbildung 4-3). Zudem werden wegen der Komplexität der Anlagenkomponenten sowie der Verfügbarkeit von Daten für die Investitionskosten der FT- und MTG-Reaktoren Literaturdaten verwendet.

6.1.3.1 Fischer-Tropsch

Für Investitionskosten von RWGS-Reaktoren, Fischer-Tropsch-Reaktoren und Wachs-Hydrocrackern wurde auf von Baliban et al. [186] aus Literatur [599, 629, 630] zusammengestellte Daten zurückgegriffen, was die Genauigkeit erhöht. Bei den Werten aus der Arbeit von Bechtel et al. [599] handelt es sich um Werte für einen Blasensäulenreaktor, wie auch in dieser Arbeit angenommen (vgl. Kapitel 5.6.1). Die verwendeten Daten sind in Tabelle 6-7 aufgeführt. BOP („Balance of plant“) steht für das Equipment der Anlagenperipherie und schließt Hilfs- und Nebenanlagen sowie Standortvorbereitung ein. Die Degressionskoeffizienten d zur Berechnung der Kosten basierend auf Referenzkosten C_0 für eine Bauteilgröße S_0 sind entsprechend der Gleichung 3-10 zu verwenden.

Tabelle 6-7: Referenzkosten für Reaktoren des FT-Prozesses [186, 629]

Bauteil	C_0 (Mio. US\$ ₂₀₁₀)	S_0	S_{max}	Einheit	Basis	d	BOP
RWGS-Reaktor	3,05	2556	2600	t/d	Produkt	0,65	15,5 %
ATR	3,18	430639	9438667	Nm ³ /h	Produkt	0,67	0
FT-Reaktor	39,59	226669	228029	Nm ³ /h	Edukt	0,75	25,69 %
Wachs-Hydrocracker	9,35	97,92	6256	t/d	Edukt	0,55	25,69 %

Tabelle 6-8 zeigt die Kapazitäten der vier Reaktoren basierend auf den Prozesssimulationen für eine FT-Anlage mit einer Produktionskapazität von 300 MW synthetischem Diesel und Kerosin.

Tabelle 6-8: Bauteilgrößen für eine 300 MW-FT-Anlage

	RWGS-Reaktor	ATR	FT-Reaktor	Wachs-Hydrocracker
Edukt bzw. Produkt	2567,7 t/d	96,076 Nm ³ /h	244846 Nm ³ /h	2080 t/d

Die Investitionskosten für diese Bauteile werden mit der von Baliban et al. [186] beschriebenen Berechnungsvorschrift bestimmt. Dabei entspricht die Definition der permanenten Investitionen (engl.: total permanent investment, TPI) aus der Literaturquelle der Gesamtinvestitionskosten dieser Arbeit (engl.: fixed capital investment, FCI, siehe Gleichung 3-9).

Der Vergleich der Werte von Tabelle 6-7 und Tabelle 6-8 zeigt, dass die Werte von Baliban et al. [186] hinreichend gut geeignet sind, allerdings nicht für den ATR. Wegen der Komplexität der Bauteile werden die Investitionskosten des Blasensäulenreaktors und des Wachs-Hydrocrackers mittels der in Tabelle 6-7 aufgeführten Werte berechnet. Für den ATR liegt die Auslegungskapazität sehr weit unter der Referenzkapazität. Die Dimensionierung und Abschätzung der Investitionskosten des ATR erfolgt deshalb wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben. So ergeben sich für den in Kapitel 5.6.1 beschriebenen Prozess Investitionskosten (FCI) von 169,98 Mio. €₂₀₁₇. Die spezifischen CAPEX-Kosten liegen demnach bei 651,6 €₂₀₁₇/kW_{Produkt} und somit im Bereich der von Brynolf et al. [373] angegebenen Werte (umgerechnet mit einem Degressionsexponent von 0,7 [373] ergeben die angegebenen Werte einen Bereich von 398,5 €/kW bis 929,7 €/kW mit einem Durchschnittswert von 531,3 €/kW).

6.1.3.2 Methanol-to-Gasoline

Für die Investitionskosten des MTG-Reaktors (R-2 in Abbildung 5-27 im Anhang E.25) wird eine Literaturreferenz [529, S. 67] herangezogen. Bei diesem handelt es sich um einen MTG-Wirbelschichtreaktor mit integrierter Katalysatorregeneration via Steigrohr (vgl. Kapitel 2.4.5.3). Die entsprechenden Literaturdaten zur Abschätzung der Investitionskosten sind in Tabelle 6-9 aufgeführt.

Tabelle 6-9: Referenzkosten für einen MTG-Reaktor [529, S. 67]

	Degressions- exponent	Gesamtkosten (2007)	Indirekte Kosten	Reaktorkapazität (Eduktstrom)
MTG-Reaktor	0,65	\$4,992,494	27,4 % der Gesamtkosten	84,353 lb/h (38,2619 kg/h)

Bei einer Anlagenkapazität von 300 MW beträgt der Eduktmassenstrom des MTG-Reaktors des in Kapitel 5.6.2 vorgestellten Verfahrenskonzepts 47836,5 kg/h (105.461 lb/hr). Damit die in Tabelle 6-9 aufgeführten Kosten den Investitionskosten (FCI) nach Gleichung 3-9 für den MTG-Reaktor entsprechen, müssen erstere mit dem Faktor 1,274 multipliziert. So können die Investitionskosten (FCI) für den MTG-Reaktor zu den restlichen FCI für die Gesamtanlage addiert werden. Werden die Kosten des MTG-Reaktors mit Hilfe der in Tabelle 6-9 aufgeführten Daten und der Rest der Anlage mit der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methode berechnet, so ergeben sich für den in Kapitel 5.6.2 beschriebenen Prozess spezifische CAPEX von 305,4 €₂₀₁₇/kW_{Produkt}.

6.2 Herstellkosten der verschiedenen Elektrokraftstoffe

In Abbildung 6-3 sind die notwendigen energie- und massenspezifischen Kapitalaufwendungen (CAPEX) für Syntheserouten mit einer Kapazität von 300 MW aufgetragen. An dieser Stelle wird Unterschied zwischen energie- und massenbezogenen Kapazitäten deutlich. Aufgrund unterschiedlicher Heizwerte hat beispielsweise eine FT-Anlage bei ähnlichen massenspezifischen CAPEX in €/t/a) deutlich unterschiedliche energiespezifische CAPEX in €/kW als die akkumulierten Teilprozesse der Syntheseroute C zu OME₃₋₅.

Die Produkte des FT- und des MTG-Verfahrens haben die höchsten Heizwerte und damit bei gleicher Produktionsleistung in MW eine niedrigere massenspezifische Kapazität in kg/h. Der Skaleneffekt (siehe Anhang C.11) ist demnach bei diesen Prozessen am größten, da die FCI von der massenspezifischen Kapazität abhängt. Das ist auch an den Degressionsexponenten erkennbar: Wie in Tabelle A-62 im Anhang F.2 zeigt, liegen die Degressionsexponenten anderer Prozesse beim Basisfall im Bereich $d > 0,9$. Beim FT-Verfahren beispielsweise sind FT-Reaktor (FTR) und Wachs-Hydrocracker (HC) mit 69 % Anteil die Hauptkostenfaktoren bei den Investitionskosten und haben bei den Kapazitäten des Basisfalls bauteilspezifische Degressionsexponenten von $d_{FTR} = 0,75$ und $d_{HC} = 0,55$ [186]. Demnach besteht bei den Prozessen zur Synthese von Kohlenwasserstoffen größeres Potenzial zur Kostensenkung durch Anlagenvergrößerung als bei Prozessen zur Synthese von Oxygenaten. Die entsprechenden massenbezogenen Kapazitäten sowie die Investitionskosten (FCI) der Einzelprozesse sind in Tabelle A-60 im Anhang F aufgeführt.

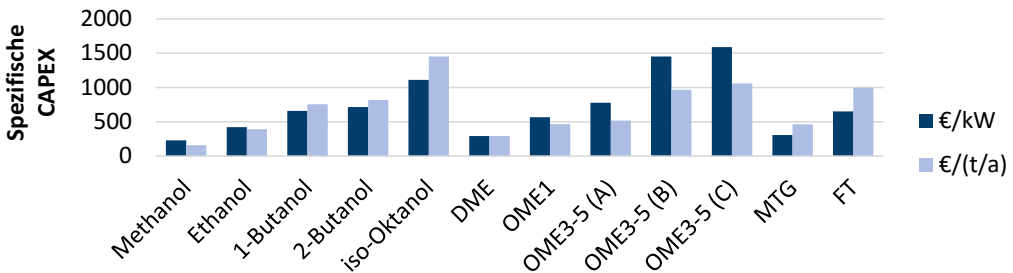


Abbildung 6-3: Gegenüberstellung der spezifischen CAPEX der verschiedenen Syntheserouten für 300 MW

In den Herstellkosten finden sich die FCI nach den Gleichungen 3-13 und 3-14 in Form von jährlichen Abschreibungskosten (ACC) wieder. Die Betriebskosten und anschließend die Herstellkosten der verschiedenen Elektrokraftstoffe werden mittels der in den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.3 beschriebenen Vorgehensweisen berechnet. Für die Berechnung der Personalkosten C_p mit der Methode nach Alkhayat und Gerrard [571] ist die Anzahl der Prozessschritte ohne partikuläre Stoffe N_{np} relevant (siehe Gleichungen A-19 und A-20 im Anhang C.9). Die Ermittlung dieser Werte erfolgt im Zuge der Anwendung der Bauteilkostenmethode (Kapitel 3.3.2). Auch hier ist die maximale Bauteilgröße (siehe Tabelle 3-5) entscheidend. Tabelle A-60 im Anhang F zeigt die ermittelten N_{np} -Werte.

Tabelle 6-10 bietet eine Übersicht über die Zusammensetzung der berechneten Herstellkosten. Neben der Einheit €/l_{DE} sind die Herstellkosten auch in €/l_{GE} und €/kg angegeben. Erläuterungen zum Diesel- (DE) und Benzinäquivalent (GE) sind im Anhang C.6 zu finden. Die verwendeten Annahmen des Basisfalls sind in Tabelle A-13 und Tabelle A-14 im Anhang C.5 aufgeführt. Dazu zählen beispielsweise ein H₂-Preis von 4,6 €/kg (umgerechnet 1,377 €/l_{DE} bzw. 1,235 €/l_{GE}) und eine Anlagengröße von 300 MW. In Abbildung 7-2 im Kapitel 7.1 sind die Werte zur besseren Vergleichbarkeit grafisch gegenübergestellt und weiterführend diskutiert. Mit Hilfe von Tabelle 6-10 können bereits händisch Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden.

Tabelle 6-10: Aufschlüsselung der Herstellkosten der verschiedenen Elektrokraftstoffe für den Basisfall

€/l _{DE}	MeOH	EtOH	1-BuOH	2-BuOH	Iso- OkOH	DME	OME ₁	OME ₃₋₅ (R. A)	OME ₃₋₅ (R. B)	OME ₃₋₅ (R. C)	MTG	FT
ACC	0,028	0,052	0,081	0,088	0,137	0,036	0,070	0,096	0,179	0,196	0,038	0,080
OPEX (fix)	0,032	0,056	0,084	0,091	0,138	0,040	0,073	0,099	0,181	0,197	0,041	0,083
OPEX (direkt)	0,044	0,063	0,085	0,090	0,123	0,049	0,079	0,105	0,162	0,175	0,050	0,082
Kühlwasser	-	0,016	0,022	0,022	0,024	-	0,029	0,006	0,023	0,010	-	-
H ₂	1,566	1,748	1,913	1,955	1,960	1,504	1,889	2,302	2,323	2,300	1,530	1,800
CO ₂	0,173	0,176	0,176	0,176	0,176	0,166	0,209	0,255	0,257	0,255	0,166	0,175
Betriebsstrom	0,027	0,058	0,084	0,085	0,086	0,026	-	0,042	0,042	0,045	0,030	0,024
HD-Dampf	-	0,011	0,023	0,028	0,116	-	-	0,489	-	0,177	-	-
MD-Dampf	-	-	-	-	-	-	-	-	0,202	0,328	-	-
ND-Dampf	-	-	-	-	-	-	0,229	-	0,237	0,132	-	-
Total €/l _{DE}	1,871	2,167	2,467	2,534	2,756	1,823	2,578	3,394	3,606	3,815	1,856	2,245
Total €/kg	1,038	1,615	2,274	2,329	2,883	1,464	1,699	1,817	1,925	2,036	2,248	2,751
Total €/l _{GE}	1,678	1,944	2,212	2,273	2,472	1,635	2,312	3,044	3,234	3,422	1,665	2,013
η _{PT} (Gl. 3-5)	0,576	0,507	0,457	0,438	0,420	0,600	0,448	0,305	0,288	0,274	0,589	0,506

Die Auflistung aller spezifischen Edukt- und Betriebsmittelbedarfe der verschiedenen Syntheserouten bietet Tabelle A-59 im Anhang E.26. In Abbildung 7-2 im folgenden Kapitel 7.1 sind die in Tabelle 6-10 aufgeführten Werte grafisch gegenübergestellt.

6.3 Sensitivitätsanalysen der Ergebnisse

Die Sensitivitätsanalysen dienen der Bewertung der Empfindlichkeit berechneter Werte auf die gewählten Eingangsparameter. Im Kapitel 3.2.3 wurde bereits der Einfluss des Elektrolysewirkungsgrades auf den Power-to-Fuel-Wirkungsgrad diskutiert. Weitere Sensitivitätsanalysen finden sich beispielsweise im Anhang C.6 hinsichtlich der Wahl des Kraftstoffäquivalentes zur energetischen Normierung sowie im Kapitel 4.5 hinsichtlich des Einflusses der Auswahl der Literaturwerte der OME₃₋₅-Heizwerte. Aus den zusammenfassenden Auflistungen in Tabelle 6-10 (Kapitel 6.2) und Tabelle A-59 (Anhang E.26) geht bereits der große Anteil der Eduktbereitstellung am Energiebedarf sowie den Herstellkosten und die damit einhergehende Empfindlichkeit hervor.

6.3.1 Einfluss verschiedener Parameter auf die Herstellkosten

Zur Identifikation und Bewertung des Einflusses verschiedener Parameter kommen an dieser Stelle Tornado-Diagramme zum Einsatz. Dabei wird jeweils ein Parameter variiert und alle anderen Parameter konstant gehalten. Die Parametervariation wird mit den generell einflussreichsten Parametern durchgeführt. Laut der AACE (Association for the Advancement of Cost Engineering) hat die verwendete Methode zur Schätzung der FCI eine Genauigkeit von -30 % und +50 % (siehe Anhang C.8: AACE Klasse 4). Die FCI werden innerhalb dieser Schätzgenauigkeit variiert. Laut Machhammer et al. [631] kostet H₂ produziert via Elektrolyse unter Verwendung von Windstrom und Netzstrom ohne Netzegebühren im Durchschnitt 6 €/kg bzw. 3 €/kg. Diese beiden Werte werden für die Variation der H₂-Kosten verwendet. Für die Kosten der CO₂-Bereitstellung werden der von Brynolf et al. [373] angegebene Minimalwert für die Abscheidung aus Abgasen von Erdgaskraftwerken von 0,02 €/kg_{CO2} und der Maximalwert für die Abscheidung aus Abgasen aus Kohlekraftwerken von 0,17 €/kg_{CO2} (siehe Tabelle A-15 im Anhang C.5) verwendet. Die Preise für Kühlwasser und Heizdampf werden zwischen -50 % und +50 % der Basiswerte variiert. Die Grenzen des Betriebsstrompreises stammen aus der BDEW Strompreisanalyse aus 2016 für industrielle Großabnehmer [623]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die Variationen der Rohstoff- und Betriebs- sowie der Investitionskosten entsprechend der Auflistung in Tabelle 3-4 auf die OPEX und damit indirekt auf die Herstellkosten auswirken. Die gewählten Grenzen sind nochmals zusammengefasst in Tabelle 6-11 aufgeführt. Die Basiswerte sind im Anhang C.5 diskutiert.

Tabelle 6-11: Obere und untere Grenzen der Parameter der Sensitivitätsanalyse

	Einheit	untere Grenze	Basiswert	obere Grenze
H₂-Kosten	€/kg	3	4,6	6
CO₂-Kosten	€/kg	0,02	0,07	0,17
FCI	Mio. €	-30 %	-	+50 %
Zinssatz	-	2 %	8 %	12 %
Prozessdampf	€/t	16	32	48
Kühlwasser	€/t	-50 %	0,1	+50%
Betriebsstrom	€ct/kWh	4	9,76	14,7

Von den zwölf verglichenen Syntheserouten werden an dieser Stelle für die Sensitivitätsanalysen via Tornado-Diagramm zwei repräsentative Syntheserouten aufgeführt. Dabei handelt es sich um jene beiden Syntheserouten mit dem niedrigsten und höchsten prozentualen Anteil der H₂-Kosten an den Herstellkosten: OME₃₋₅ via Route C mit 60,3 % und Methanol mit 83,7 %, wie mittels Tabelle 6-10 nachvollzogen werden kann.

Die entsprechenden Sensitivitätsanalysen unter Verwendung der in Tabelle 6-11 aufgeführten Grenzen sind in Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 dargestellt. Tornado-Diagramme für weitere Elektrokraftstoffe sind im Anhang F.1 zu finden. Für den einfacheren Vergleich sind die Reihenfolge der Parameter auf der y-Achse sowie die dargestellten Intervalle der x-Achsen stets identisch. Werden nur die oberen bzw. die unteren Grenzen der in Tabelle 6-11 aufgeführten Parameter eingesetzt ergeben sich für die Herstellkosten von Methanol 1,15–2,67 €/l_{DE} und für OME₃₋₅ (C) 2,26–5,59 €/l_{DE}.

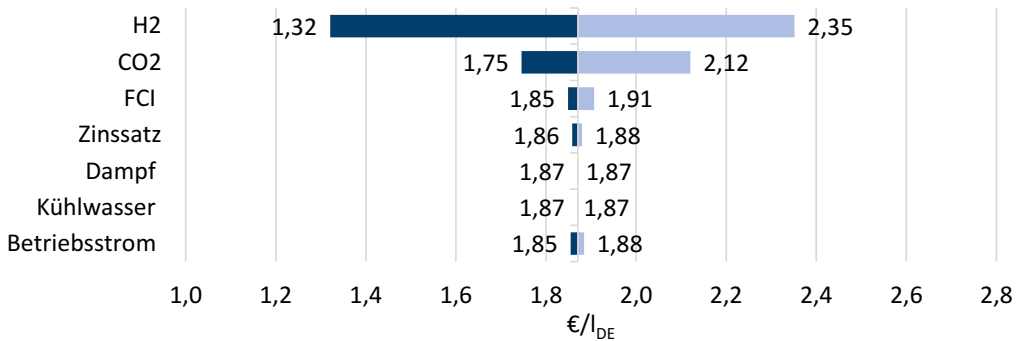


Abbildung 6-4: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von Methanol aus H₂ und CO₂

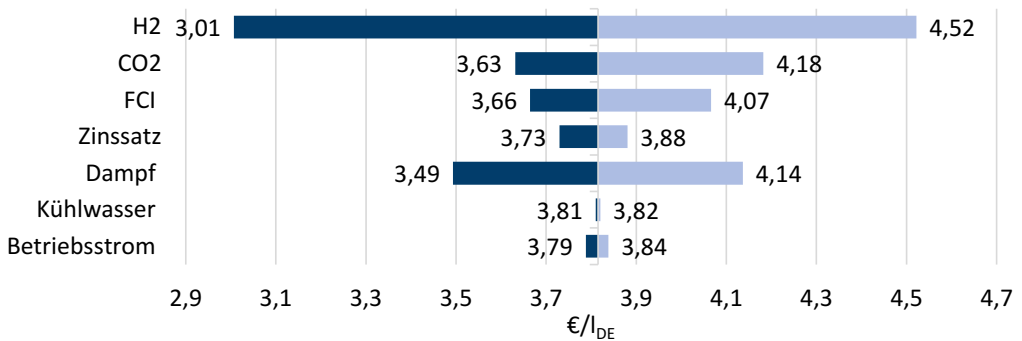


Abbildung 6-5: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME₃₋₅ via Route C aus H₂ und CO₂

Wegen des geringen bzw. nicht vorhandenen Betriebsmittelbedarfs hat die Variation der zugehörigen Kosten beim Methanolprozess fast keinen Einfluss. Auch die Anlage ist mit spezifischen Investitionskosten von 230,1 €/kW (siehe Tabelle 6-3) deutlich günstiger als die Syntheseanlagen für OME₃₋₅ via Route C mit 1588,9 €/kW (siehe Tabelle 6-6). Unter anderem wegen der deutlich unterschiedlichen FCI machen ACC sowie OPEX bei Methanol im Basisfall 5,6 % der Herstellkosten aus, dagegen bei OME₃₋₅ (C) 14,9 %. Entsprechend unterschiedlich ist der Einfluss der Schätzgenauigkeit

der FCI und des Zinssatzes. Die Herstellkosten der OME₃₋₅ (C) sind empfindlicher bezüglich des H₂-Preises, da unter anderem wegen des O₂-Eintrags bei der Oxydehydrierung bei der FA-Synthese zusätzlich H₂O ausgeschieden wird, wodurch sich ein erhöhter H₂-Bedarf ergibt. Abbildung 6-5 macht deutlich, dass die Herstellungskosten von OME₃₋₅ via Route C aus H₂ und CO₂ empfindlich gegenüber den Kosten für Prozessdampf sind, was an dem hohen Betriebsmittelbedarf an Prozessdampf liegt, der im Basisfall 16,7 % der Herstellkosten ausmacht. Liegt am Produktionsstandort, beispielsweise durch einen Stahlwerksprozess, viel Abwärme vor, könnte diese sinnvoll genutzt werden. Eine weitere Sensitivitätsanalyse hinsichtlich des Einflusses der H₂-Bereitstellungskosten auf die Herstellkosten ist im Kapitel 7.1 zu finden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle A-61 im Anhang F aufgeführt. Durch den indirekten Einfluss der Variation einzelner Parameter auf die davon abhängigen OPEX verstärkt sich der Einfluss jener Parameter auf die Kosten. Damit unterscheiden sich die hier vorgestellten Sensitivitätsanalysen von solchen, die händisch mittels Tabelle 6-10 durchgeführt werden können.

6.3.2 Einfluss der Anlagengröße auf die Herstellkosten

Die Anlagengröße hat sowohl Einfluss auf die Investitionskosten (FCI) als auch die Personalkosten (C_P). Wie in Tabelle 3-4 im Kapitel 3.3.1 aufgelistet, hängen wiederum von den FCI neben den jährlichen kapitalgebundenen Kosten (ACC) auch verschiedene direkte und indirekte OPEX ab, wie beispielsweise Wartungs- und Reparaturkosten.

Für den Vergleich der FCI mit Literaturdaten wurden für die Methanolanlage mit 50 MW und 200 MW auch kleinere als für die Syntheserouten mit 300 MW Produktionsleistung benötigte Anlagen berechnet. Unter anderem werden diese Daten im Folgenden genutzt, um den Einfluss der Anlagengröße auf die Herstellkosten näher zu bewerten. Neben dem Einzelprozess für Methanol wurde repräsentativ die Syntheseroute zu OME₁, bestehend aus den drei Teilprozessen zu Methanol, Formalin I und OME₁ (siehe Abbildung 3-4), für einen Vergleich herangezogen.

Abbildung 6-6 zeigt die Zusammenstellung der Herstellkosten von Methanol für Anlagenkapazitäten von 50 MW, 200 MW, 300 MW und 441 MW sowie von OME₁ mit einer Produktionsleistung der Syntheseroute inklusive der Teilprozesse für Methanol und Formalin I von 181 MW und 300 MW.

Die spezifischen Degressionsexponenten der Methanolanlage sind aus Tabelle 6-4 bekannt. Die FCI der Syntheseroute für OME₁ haben zwischen 181 MW und 300 MW einen Degressionsexponenten von $d = 0,896$, der OME₁-Teilprozess von $d = 0,933$. (vgl. Tabelle A-62 im Anhang F.2). Ein Tornado-Diagramm zur Sensitivitätsanalyse der Parameter für die Herstellkosten von OME₁ ist in Abbildung A-55 im Anhang F.1 zu finden. Die absoluten Kosten durch Edukt- und Betriebsmittelbedarf sind für die jeweiligen Anlagen identisch und entsprechen den in Tabelle 6-10 aufgeführten Werten.

Abbildung 6-6 macht deutlich, dass die Variation der Anlagengröße bei Power-to-Fuel-Anlagen keinen großen Einfluss auf die Herstellkosten hat. Das liegt an zwei Gründen: Zum einen ist der Einfluss der FCI ohnehin nicht allzu groß. So machen die jährlichen kapitalgebundenen Kosten (ACC) für die Basisfälle (300 MW) nur 1,5–8,5 % der Herstellkosten aus (vgl. Tabelle 6-10); auch bei der 50 MW-Methanolanlage machen die ACC lediglich 2,4 % der Herstellkosten aus. Zum anderen bringt eine Anlagenvergrößerung keine Reduktion der spezifischen CAPEX in €/kW mit sich, da wegen der allgemeinen Anlagengröße die Maximalgrößen der einzelnen Bauteile erreicht werden und Bauteile

deshalb anstelle der Vergrößerung parallel geschaltet werden müssen. Dadurch ergeben sich auch die hohen Degressionskoeffizienten mit Werten nahe 1.

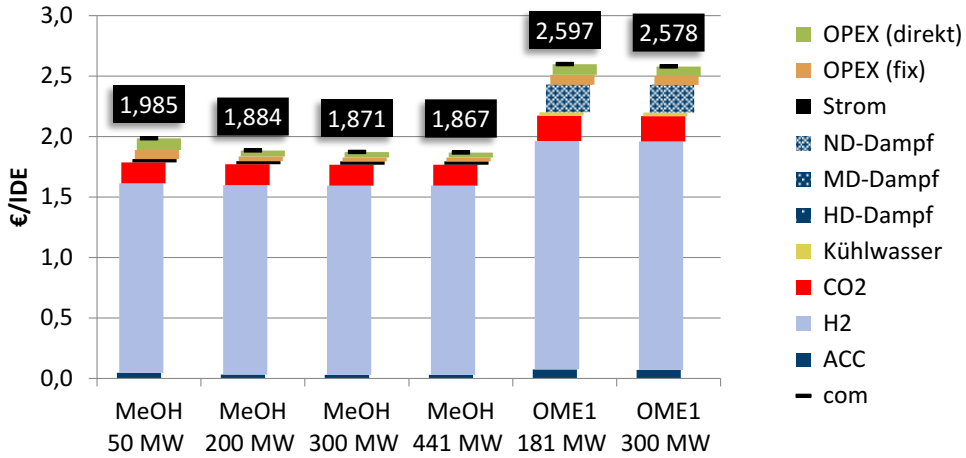


Abbildung 6-6: Vergleich spezifischer Herstellkosten bei verschiedenen Anlagenkapazitäten für MeOH und OME₁

Wie in Abbildung 6-5 erkennbar haben die FCI einen großen Einfluss auf die Herstellkosten der OME₃₋₅. In Anbetracht der Degressionskoeffizienten, deren Werte nahe 1 liegen, ist allerdings davon auszugehen, dass eine Anlagenvergrößerung nur zu sehr geringer Senkung der Herstellkosten führt. Für einen Eindruck sei an dieser Stelle auf Tabelle A-62 im Anhang F.2 verwiesen, welche die berechneten Degressionsexponenten für die Teilprozesse zu Methanol, DME, Formalin Ib, Formalin II, Trioxan, OME₁ sowie der Syntheseroute zu OME₁ auflistet.

Fazit der Untersuchung des Einflusses der Anlagengröße auf die Herstellkosten ist, dass die aus der Literatur bekannte „six-tenth-rule“ ($d = 0,6$) [547, 562, 563] nicht für große Chemieanlagen verwendet werden sollte. Diese Falsifikation gilt bereits für die in dieser Arbeit als Basisfall berechnete Anlagenkapazität von 300 MW. Hauptgrund ist das Erreichen der maximalen Bauteilkapazitäten. An dieser Stelle sei deshalb empfohlen, dass neben der Verwendung anlagenspezifischer Degressionsexponenten (wie von Humphrey [572] empfohlen), bei der Verwendung letzterer auch die Kapazitätsintervalle berücksichtigt werden.

Im Kapitel 6 wurden die ökonomischen Analysen der Syntheserouten vorgestellt. Diese basieren auf den im Kapitel 5 vorgestellten Prozesssimulationen. Im Basisfall liegen die Herstellkosten der Elektro kraftstoffe je nach Elektro kraftstoff bei 1,82–3,82 €/t_{DE}. Die Empfindlichkeit der berechneten Werte auf die gewählten Eingangsparameter sowie die gewählte Anlagengröße wurde analysiert. Als untere Grenze durch Variation der Annahmen hat dabei Methanol mit 1,15 €/t_{DE} die niedrigsten Herstellkosten. Der höchste Wert für die obere Grenze hat die OME₃₋₅-Synthese via Route C mit 5,59 €/t_{DE}. Die Gegenüberstellung und Auswertung der techno-ökonomischen Analysen im Basisfall erfolgt im Kapitel 7.

7 Auswertung und Fazit

Für die Elektrokraftstoffe, deren Herstellung im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, existieren bereits größtenteils passende Kraftstoffspezifikationen (siehe Tabelle 4-1). Alle Produkte der in Kapitel 5 vorgestellten Verfahren erfüllen den Simulationen zu Folge die Anforderungen der aufgeführten entsprechenden Kraftstoffspezifikationen, sofern diese vorhanden sind. Im Kapitel 7.1 werden die simulierten Kraftstoffsynthesen entsprechend der Zielsetzung der Arbeit technisch und ökonomisch gegenübergestellt. Die Vergleichbarkeit ist dabei vollständig gewährleistet, da alle Simulationen und Berechnungen mit identischen Annahmen und Randbedingungen durchgeführt wurden. Neben der Gegenüberstellung der spezifischen Energiebedarfe der verschiedenen Syntheserouten werden auch die im Kapitel 6 berechneten spezifischen Herstellkosten der verschiedenen Kraftstoffe gegenübergestellt. Im Kapitel 7.2 sind Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschung aufgeführt. Anschließend werden im Kapitel 7.3 Vor- und Nachteile sowie Merkmale der Elektrokraftstoffe und ihrer Syntheserouten herausgestellt. Die wesentlichen Schlussfolgerungen, die aus dieser Arbeit hervorgehen, sind abschließend im Kapitel 7.4 aufgeführt. Teile dieses Kapitels – unter anderem die Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 sowie Teile der Diskussion – wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift vorveröffentlicht [63].

7.1 Auswertung der techno-ökonomischen Analysen

Prozessspezifische Bewertungen finden sich im Kapitel 5.3, Simulationsergebnisse wurden bereits im Kapitel 5.7 zusammengefasst und diskutiert. Die Gegenüberstellung und Diskussion erfolgte dabei mittels der spezifischen Eduktbedarfe (Tabelle 5-33) und Wirkungsgrade (Tabelle 5-34). Tabelle 5-34 enthält zudem die auf der Literaturrecherche zum Stand der Technik (Kapitel 2.4) basierende Abschätzung der technologischen Reife bezüglich des TRL.

In Abbildung 7-1 sind die Energie- bzw. Betriebsmittelbedarfe sowie Wirkungsgrade der in Abbildung 4-3 dargestellten verschiedenen Syntheserouten zu Alkoholen, Ethern und Kohlenwasserstoffen basierend auf H_2 und CO_2 gegenübergestellt. Es handelt sich um den Energiebedarf zur Herstellung des Energieäquivalents von einem Liter Diesel ($1 l_{DE}$; siehe Anhang C.6). Die entsprechenden Werte stehen aufgeschlüsselt in der Tabelle A-59 im Anhang E.26 zur Verfügung. Diese Werte sind unabhängig von der Anlagengröße und wurden ebenfalls bereits vorveröffentlicht [63]. Die gepunkteten Verbindungslinien der aufgeführten Wirkungsgrade η_{PTL} und η_{LHV} in Abbildung 7-1 dienen der besseren Orientierung.

In Abbildung 7-1 sind auch die energetischen Überschüsse an Sattdampf und die durch Kühlwasser abzuführende Wärme als negativer Energiebedarf dargestellt. Der hohe Sattdampfüberschuss durch die Reaktorabwärme des FT-Reaktors sowie die mögliche Nutzung zur CO_2 -Bereitstellung wurde bereits im Kapitel 5.7 diskutiert.

In Abbildung 7-1 wird nochmals der hohe spezifische Dampf- und H_2 -Bedarf der OME_{3-5} -Synthesen deutlich. Ersterer wird für die unvermeidbar energieintensiven destillativen Trennverfahren benötigt. Bei der OME_{3-5} -Syntheseroute A kommen zur Wasserabtrennung aus den azeotropen Stoffgemischen zusätzlich Molekularsiebe zum Einsatz, um die Destillationskolonnen zu entlasten. Dies ist

zwar technisch umsetzbar, bedingt aber einen erhöhten Bedarf an Hochdrucksattdampf zur Regeneration der Adsorber-Molekularsiebbetten.

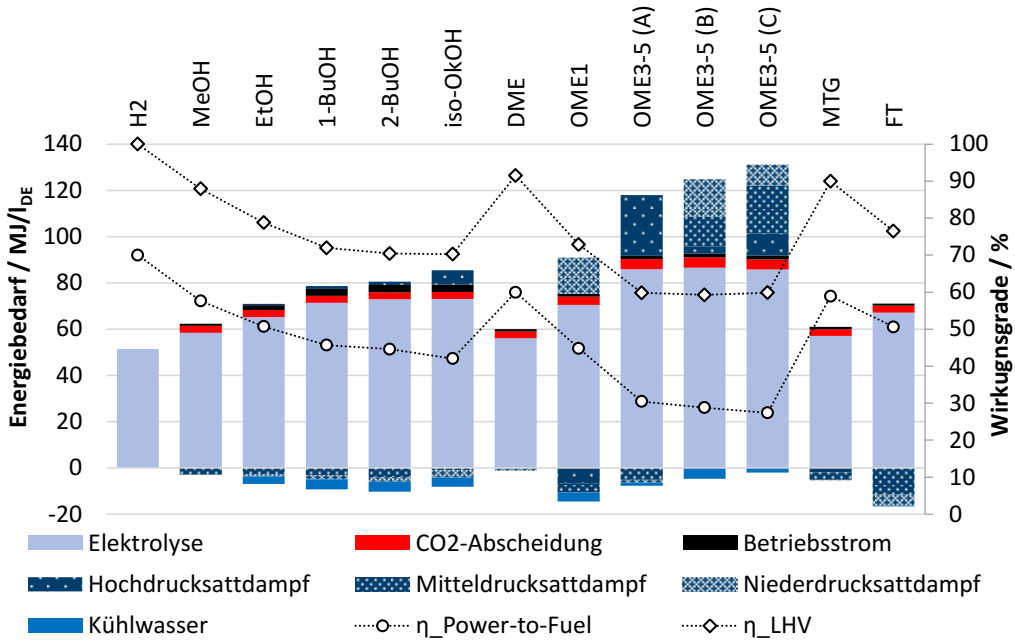


Abbildung 7-1: Gegenüberstellung des Energiebedarfs zur Synthese von 1 l_{DE} Elektrokraftstoff

Abbildung 7-1 veranschaulicht den steigenden Energiebedarf entlang der Syntheserouten zu höheren Alkoholen. Der größte Effizienzverlust ist bereits beim Syntheseschritt von Methanol zu Ethanol erkennbar. Grund dafür ist unter anderem der notwendige Einsatz eines RWGS-Reaktors mit elektrischer Vorwärmung des Eduktstroms für die Synthesegasbereitstellung aus H₂ und CO₂ sowie der Reformer für die Wiederverwertung nicht direkt rückführbarer Nebenprodukte. Der Reformer, der bei der 1-Butanol-Synthese aus Ethanol zur Rückgewinnung von Nebenprodukten verwendet wird, führt ebenfalls zu einem höheren H₂-Bedarf. Der in Abbildung 7-1 erkennbare erhöhte H₂-Bedarf des FT-Verfahrens gegenüber dem MTG-Verfahren wurde bereits im Kapitel 5.7 diskutiert. Grund ist die Menge der zu reformierenden Nebenprodukte.

Die im Kapitel 6 berechneten spezifischen Herstellkosten der verschiedenen Kraftstoffe im Basisfall sind in Abbildung 7-2 gegenübergestellt. Dabei handelt es sich um jene Werte, die Tabelle 6-10 in Kapitel 6.2 auflistet. Der in Abbildung 7-2 angegebene Wert von 1,38 €/l_{DE} für H₂ entspricht den Kosten von 4,6 €/kg_{H₂} (vgl. Anhang C.5). In Abbildung 7-2 stellt dieser Wert einen Startpunkt für die H₂-basierten Synthesen dar. Sensitivitätsanalysen bezüglich signifikant ausschlaggebender Parameter auf die berechneten Kosten sind im Kapitel 6.3 diskutiert und ergänzend im Anhang F.1 zu finden.

Die Gegenüberstellung der Kostenkomponenten in Abbildung 7-2 zeigt den zusätzlichen Einfluss durch notwendige Investitionskosten (ACC). Der in Abbildung 7-1 auffällig hohe Betriebsmittelbedarf an Sattdampf bei den OME₃₋₅-Syntheserouten hat auch einen signifikanten Einfluss auf die Herstell-

kosten, wie Abbildung 7-2 verdeutlicht. Insgesamt ist die Herstellung von OME₃₋₅ aus H₂ und CO₂ deutlich energie- und kostenintensiver als die Herstellung von Alkoholen, DME und Kohlenwasserstoffen.

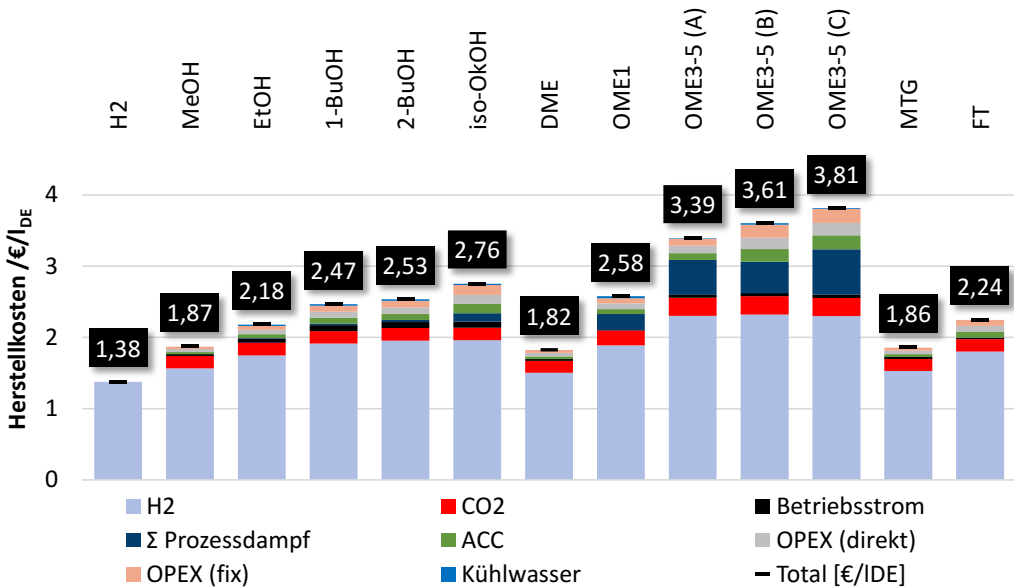


Abbildung 7-2: Gegenüberstellung der Kosten zur Synthese von 1 l_{DE} Elektrokraftstoff

In Abbildung 7-2 fällt auf, dass bezogen auf den Energiegehalt unter den gewählten Annahmen und Randbedingungen DME mit 1,82 €/l_{DE} die niedrigsten Herstellkosten aufweist und das obwohl DME ein Folgeprodukt von Methanol ist, dessen Herstellkosten 1,89 €/l_{DE} betragen. Dieser Aspekt wurde bereits im Kapitel 4.5 diskutiert, wonach die in Abbildung 7-2 gezeigten Werte plausibel sind. Der Grund liegt im Bezug der Kosten auf den Energiegehalt, der wiederum durch den unteren Heizwert bestimmt ist (Erklärung siehe Kapitel 4.5). Ähnliches gilt für synthetisches Benzin (siehe MTG in Abbildung 7-2). In Tabelle 6-10 sind zusätzlich die Herstellkosten in €/kg angegeben. Bei massenbezogener Betrachtung steigen die Kosten von Zwischenprodukt zu Zwischenprodukt bzw. Endprodukt entlang der in Abbildung 4-3 gezeigten Syntheserouten, was ebenfalls unmittelbar plausibel ist. Beispielsweise sind die berechneten Herstellkosten im Basisfall für Methanol 1,038 €/kg und für DME 1,464 €/kg.

Der Betriebsmittelbedarf an Mitteldrucksattdampf des DME-Teilprozesses wird durch den Überschuss des Methanol-Teilprozesses gedeckt. Dadurch ist der Gesamtüberschuss an Sattdampf bei der DME-Synthese geringer als bei der Methanol-Synthese, wie in Abbildung 7-1 erkennbar.

Hinsichtlich der Kosten folgen Ethanol und FT-Kraftstoffe mit 2,18 €/l_{DE} und 2,24 €/l_{DE}. 1- und 2-Butanol haben mit 2,47 €/l_{DE} und 2,53 €/l_{DE} ähnliche Kosten wie OME₁ mit 2,58 €/l_{DE}. Der signifikant hohe Betriebsmittelbedarf in Form von Sattdampf bei der OME₃₋₅-Synthese (siehe Abbildung 7-1) hat auch einen erheblichen Einfluss auf die Herstellungskosten, wie Abbildung 7-2 veranschaulicht. Wie in Abbildung 7-2 dargestellt, sind die spezifischen Kosten für den Prozessdampf in €/l_{DE} für die OME₃₋₅-Synthese über die Route A höher als die für die OME₃₋₅-Synthese über die Route B, obwohl der

spezifische Energiebedarf in MJ/I_{DE} niedriger ist (vgl. Abbildung 7-1). Dies ist auf die unterschiedlichen Kosten für den Prozessdampf bei unterschiedlichen Temperaturniveaus zurückzuführen.

Der Kostenanteil des Betriebsstroms ist bei allen Syntheserouten gering. Der Vergleich der Kostenkomponenten in Abbildung 7-2 zeigt die Auswirkungen der erforderlichen Investitionskosten (ACC), die weitere Betriebskosten (OPEX) wie Wartung, Versicherung und Steuern verursachen.

Zur besseren Übersicht werden die Herstellung der verschiedene Elektrokraftstoffe im Folgenden separat diskutiert und ausgewertet.

Methanol und DME

Die Prozesse zur Synthese von Methanol und DME sind verglichen mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten Prozessen zum einen weniger komplex und haben zum anderen bereits eine hohe technologische Reife. Die Herstellung von DME aus Methanol ist sogar Stand der Technik und großtechnisch im Einsatz. Wird der Methanol-Prozess entgegen der üblichen technischen Anwendung mit nur einer Kolonne gefahren, wie auch häufig in der Literatur vorgeschlagen, muss beiden Synthesen keine Wärme extern zugefügt werden. Auch stellen Nebenprodukte aufgrund der weit entwickelten Katalysatoren keine Herausforderung dar. Durch die Verwendung von Reaktormodellen, die die Produktverteilung anhand des thermodynamischen Gleichgewichts vorhersagen, handelt es sich bei den in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 beschriebenen Prozessen um Abschätzungen des Bestfalls.

Ethanol

Das entwickelte Verfahren zur Ethanolsynthese aus H_2 , CO_2 und DME basiert auf Laborergebnissen (TRL 4). Zwar existiert mit der Mixed-Alcohol-Synthese ein bereits technisch realisierter Prozess, allerdings weist dieser eine für großskalige Produktionen unzureichende Selektivität auf. Eine Herausforderung ist die Stofftrennung, da Neben- und Zwischenprodukte im Reaktorausstritt zu einem Stoffgemisch mit mehreren binären Azeotropen führen. Beim entwickelten Verfahren führt der hohe Reaktordruck von 140 bar sowie der Einsatz des RWGS-Reaktors, dessen Eduktstrom elektrisch beheizt wird, der Kompressionskältemaschine und des Reformers zur Verwertung nicht rückführbarer Nebenprodukte zu einem erhöhten Bedarf an elektrischer Energie sowie an H_2 . Wären Kinetiken bekannt, so könnte ermittelt werden, ob eine andere Reaktorführung, beispielsweise durch Abbruch der Reaktionen, zu weniger Nebenprodukten führt. Dem Prozess wird deshalb an dieser Stelle Optimierungspotenzial zugeschrieben.

Butanol

Wie in Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 erkennbar, nimmt der spezifische H_2 -Bedarf beim Schritt von Ethanol zu 1-Butanol zu, obwohl Ethanol das einzige Edukt der 1-Butanol-Synthese ist. Die Erhöhung des H_2 -Bedarfs spiegelt sich auch im chemischen Umsetzungsgrad η_{LHV} wider, der von Ethanol zu 1-Butanol um fast 6,8 Prozentpunkte sinkt, obwohl der $\eta_{\text{LHV,max}}$ nur um 1,7 Prozentpunkte sinkt (siehe Tabelle 5-34). Grund ist auch hier der Einsatz eines Reformers zur Verwertung der Nebenprodukte und der damit verbundene O_2 -Eintrag in das System, der durch Wasserabscheidung wieder ausgeführt werden muss. Das durch die Reformierung der Nebenprodukte gewonnene Synthesegas kann der Ethanolsynthese zugeführt werden, was positiven Einfluss auf die Effizienz der Syntheseroute hat. Beim in Kapitel 5.3.5 vorgestellten Verfahren zur Synthese von 2-Butanol aus 1-

Butanol entstehen zwar keine Nebenprodukte, allerdings wird ein H₂-Brenner zur Bereitstellung von Wärme bei hohen Temperaturen benötigt. An dieser Stelle könnte auch eine elektrische Heizung eingesetzt werden. Die technische Umsetzung konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht bewertet werden. Durch den H₂-Brenner erhöhen sich die H₂-Kosten um 0,042 €/l_{DE}, was mittels Tabelle 6-10 im Kapitel 6.2 nachvollziehbar ist.

Oktanol

Wie beim Verfahren zur Umwandlung von 1-Butanol zu 2-Butanol wird auch beim Verfahren zu iso-Oktanol ein H₂-Brenner für die Wärmebereitstellung zur Dehydrierung des 1-Butanols zu Butanal benötigt. Beim Vergleich der Balken von 1-Butanol und iso-Oktanol in Abbildung 7-2 fällt ein erhöhter Dampfbedarf sowie höhere ACC auf. Hauptgrund ist die sehr energie- und kostenintensive Produktaufreinigung. Das azeotrope Reaktorprodukt enthält im Gleichgewicht 36 Mol.-% iso-Oktanol, welches im Gemisch den höchsten Siedepunkt hat und deshalb über den Sumpfstrom abgezogen wird. Von den fünf Teilprozessen zur Synthese von iso-Oktanol ist die letzte Anlage auf der Route für 40,3 % der Investitionskosten verantwortlich und die mit Hochdrucksattdampf betriebene Kolonne zur Abtrennung des iso-Oktanols aus dem Reaktorprodukt macht etwa 18,2 % der Gesamtinvestitionskosten der Syntheseroute aus.

OME₃₋₅

Aus Abbildung 7-1 ist ersichtlich, dass die reine verfahrenstechnische Analyse noch nicht aufzeigt, welche der drei OME₃₋₅-Syntheserouten zu bevorzugen ist. Passend zum geringeren Dampfbedarf liegt der Anlagenwirkungsgrad η_A (Gl. 3-3) für die Synthese via Route A drei Prozentpunkte über dem für Route B und mehr als fünf Prozentpunkte über dem für Route C (vgl. Tabelle 5-34 im Kapitel 5.7). Hier gilt es zu beachten, dass die Berechnung der Kennzahlen die unterschiedlichen Drucklevel des Sattdampfs allerdings nicht berücksichtigt. Diese erzeugen durch konstante massebezogene Kosten (Basisfall: 32 €/t_{Dampf}) und temperatur- und druckabhängige Verdampfungsenthalpien unterschiedliche energiebezogene Kosten (in €/MJ, vgl. Tabelle 3-1). Tabelle 6-10 im Kapitel 6.2 zeigt, dass die Kosten für Prozessdampf für die Syntheseroute A im Basisfall 0,489 €/l_{DE} betragen. Für Route B sind die Kosten mit 0,439 €/l_{DE} geringer, für Route C mit 0,637 €/l_{DE} höher. Bei Betrachtung der akkumulierten Kosten der Herstellkosten, wie in Abbildung 7-2 dargestellt, wird dem entgegen deutlich, dass für die OME₃₋₅-Synthese die Route A die ökonomisch günstigste ist. Der Grund liegt in deutlich höheren kapitalgebundenen und Betriebskosten der Routen B und C (siehe Werte für ACC und OPEX in Tabelle 6-10 im Kapitel 6.2), verursacht hauptsächlich durch die Teilanlage Trioxan-Synthese, wie in Abbildung 6-2 dargestellt und im Kapitel 6.1.2 diskutiert.

Die aus der Literatur bekannten Teilprozesse der OME₃₋₅-Syntheserouten wurden bereits im Rahmen dieser Arbeit angepasst und weiterentwickelt. Zu diesen Anpassungen zählen beispielsweise die Verwendung von drei Verfahrensvarianten bei der Formalin-Synthese und dabei insbesondere die Einsparung der Trennkolonne bei der Formaldehydsynthese für Route A (K-2 in Abbildung 5-18 im Anhang E.16) zur Synthese von Formalin I, wodurch zum einen für die nachfolgenden Teilprozesse ein erhöhter Überschuss an Sattdampf bereitgestellt werden kann (vgl. Tabelle 5-13) und zum anderen Investitionskosten gespart werden, wie im Kapitel 6.1.2 diskutiert. Ein zweites Beispiel ist die verbesserte Wärmerückgewinnung durch Sattdampferzeugung in den Kondensatoren von

Kolonnen bei der Trioxan-Synthese. Ein drittes Beispiel ist die Optimierung der aus der Literatur bekannten Synthese von OME₃₋₅ aus Methanol und Formalin. Dabei werden durch eine alternative Verschaltung der Adsorberbetten zur Wasserabscheidung die Beladung der Destillationskolonnen verringert und zudem das chemische Gleichgewicht im Reaktor in Richtung der Produkte verschoben. Insgesamt sind die OME₃₋₅-Syntheserouten B und C prozesstechnisch bereits sehr weit optimiert und ausschlaggebendes Potenzial zur weiteren Energieeinsparung wird derzeit nicht gesehen. Bei der OME₃₋₅-Syntheseroute A wird weiteres Optimierungspotential bei der Wasserabtrennung gesehen. Entscheidend kann hier die Wahl der Technologie sein.

Kohlenwasserstoffe

Sowohl das FT- als auch das MTG-Verfahren haben eine hohe technologische Reife. Bei beiden Verfahren entstehen in den Synthesereaktoren und beim FT-Verfahren zusätzlich im Hydrocracker kurze Kohlenwasserstoffe, die nicht den gewünschten Fraktionen entsprechen. Bei beiden Verfahren werden diese unter O₂-Zufuhr reformiert. Der eingetragene O₂ wird durch Wasserbildung und -abscheidung aus dem Prozess entfernt. Dadurch ergibt sich ein erhöhter H₂-Bedarf. Deshalb sollten so wenig Kohlenwasserstoffe wie möglich reformiert werden. Da es sich um Kettenwachstumsreaktionen handelt, ist neben dem Katalysator und den Reaktionsbedingungen auch die Reaktorführung eine wichtige Stellschraube für die Produktverteilung.

Beim FT-Verfahren besteht weiteres H₂-Einsparpotenzial durch eine verbesserte Prozessführung und Änderung der Produktverteilung bzw. -zusammensetzung. Insgesamt hat das Verfahren sehr viele Stellschrauben deren Effekte unter gegenseitiger Beeinflussung stehen, was die Prozessoptimierung sehr komplex macht. Wie in Kapitel 6.2 diskutiert, besteht durch Anlagenvergrößerung beim FT-Verfahren weiteres Reduktionspotenzial für die notwendige Investitionssumme.

Beim MTG-Verfahren hängt die Produktverteilung sehr stark von den Betriebsparametern und dem Katalysator ab. Optimierungspotenzial wird hier deshalb besonders bei der Reaktorführung und dem Katalysator gesehen. So können Nebenprodukte, die nicht der gewünschten Fraktion entsprechen, reduziert und müssen nicht reformiert werden. Gleiches gilt für das MTO- und DTO-Verfahren.

Zielwertanalyse

Laut der Deutschen Energie-Agentur (dena) und dem Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI) liegt das Zielkostenniveau bzw. das zukünftige Kostenpotenzial für Elektrokraftstoffe bei 1 €/l_{DE} [14, 16]. Dieser Wert geht als Kostenpotenzial aus verschiedenen Studien [6, 16] hervor. Abbildung 7-3 zeigt unter welchen H₂-Bereitstellungskosten dieses Zielkostenniveau von den jeweiligen Kraftstoffen erreicht wird. Neben dem Basisfall von 70 €/t_{CO2} sind in Abbildung 7-3 auch die Werte für 20 €/t_{CO2}, was die untere Grenze bei den Sensitivitätsanalysen im Kapitel 6.3.1 repräsentiert. Die entsprechenden Werte sind im Anhang F (Tabelle A-61) aufgeführt. Weitere Kostenanalysen sind auch manuell mittels Tabelle 6-10 durchführbar.

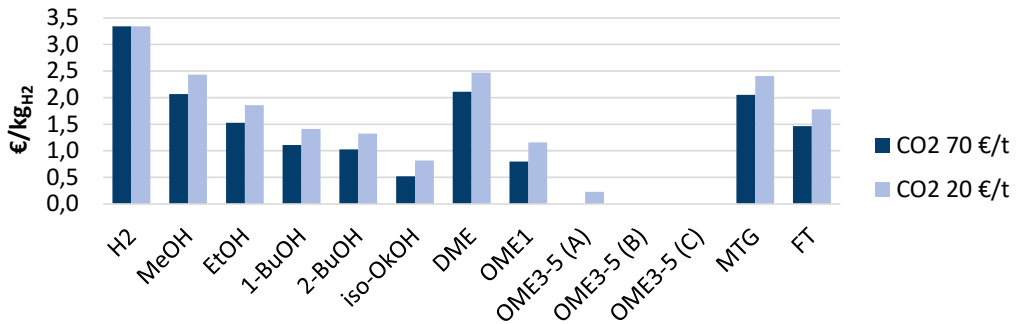


Abbildung 7-3: Zielwertanalyse hinsichtlich des H₂-Preises für Herstellungskosten von 1 €/l_{DE}

Bei einem CO₂-Bereitstellungspreis von 70 €/t_{CO2} ist für die Herstellung von OME₃₋₅ das Zielkostenniveau von 1 €/l_{DE} nicht erreichbar, da die übrigen Kosten ohne H₂-Bereitstellung bereits > 1 €/l_{DE} betragen. Erst bei 20 €/t_{CO2} kann das Zielkostenniveau via Route A erreicht werden. Allerdings setzt dies einen H₂-Preis von 0,23 €/kg voraus. Anders sieht es bei Methanol und DME aus, deren notwendiger H₂-Preis zur Erreichung des Zielkostenniveaus von 1 €/l_{DE} auch bei 70 €/t_{CO2} noch > 2 €/kg_{H2} beträgt.

Beim FT-Verfahren machen die CO₂-Kosten bei einer 300 MW-Anlage 7,8 % der Herstellkosten aus. Wie in Kapitel 5.7 erörtert, reicht die Prozessabwärme aus, um den Wärmebedarf der CO₂-Abscheidung zu decken. Für den Grenzfall, dass keine Kosten zur CO₂-Bereitstellung anfallen, müsste der H₂-Preis 1,91 €/kg betragen, um mittels des anschließenden FT-Verfahrens das Zielkostenniveau von 1 €/l_{DE} für den produzierten PTL-Kraftstoff zu erreichen.

7.2 Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschung

An dieser Stelle werden ausgewählte Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschung gegeben. Dabei handelt es sich zum einen um Aspekte, die den Rahmen dieser Arbeit überschritten hätten, und zum anderen um neue Forschungsfragen und -felder, die sich aus den Untersuchungen ergeben. Das größte Kostensenkungspotenzial liegt bei den H₂-Kosten und damit bei der Elektrolysetechnologie. Einige direkte Anknüpfungspunkte an diese Arbeit sind folgende:

- ▶ Neben dem FT-Verfahren ist das **MTO/DTO-Verfahren** mit anschließender Olefin-Oligomerisierung eine Möglichkeit zur Herstellung von synthetischem Diesel und synthetischem Kerosin im Rahmen des PTL-Konzepts. Die Machbarkeitsstudie zu diesem Verfahren sowie der Vergleich mit dem FT-Verfahren erscheint an dieser Stelle sinnvoll. Für den Einsatz des via Oligomerisierung hergestellten Kerosins als Beimischung im konventionellen Kerosin vom Typ Jet A/A-1 müsste die Spezifikation ASTM 7566 [164] erweitert werden. Die Beurteilung für die Aufnahme der Beimischungen in die ASTM D7566 ist in der ASTM D4054 [165] reguliert.
- ▶ Die Katalysatoren für die **Methanol-** und **DME-Synthese** sind bereits weit entwickelt und Stand der Technik. Der Einsatz von H₂ und CO₂ anstelle von Synthesegas ermöglicht eine bessere Temperaturführung im Reaktor, wodurch die Bildung von Nebenprodukten weiter unterdrückt werden kann. Innovative Reaktorkonzepte können so die Produktaufreinigung entlasten.

- ▶ Die **Ethanol**- und **1-Butanol**-Synthesen versprechen wegen des niedrigen TRL von 4 weiteres Optimierungspotenzial hinsichtlich der Selektivität und Ausbeute. Dadurch lassen sich Nebenprodukte reduzieren, was den Bedarf an O_2 für die Reformierung und somit den H_2 -Bedarf reduziert. Hinsichtlich höherer Alkohole wird zunächst der Bedarf an zielgerichteter Katalysatorforschung gesehen.
- ▶ Hauptproblem bei der **OME₃₋₅**-Synthese ist die Wasserabtrennung. Nebenprodukte sind weniger problematisch. Auch hier könnten innovative Reaktorkonzepte, beispielsweise mit in-situ-Wasserabtrennung, die Prozesseffizienz erhöhen.
- ▶ Butanal eignet sich für die Hydrierung zu **1-Butanol** sowie die Aldolkondensation zu iso-Oktanol. Dies könnte auch eine Möglichkeit zur Synthese von **1-Oktanol** sein. Butanol wiederum ist auch durch die Hydroformylierung von Propen synthetisierbar. Propen wiederum kann mit einer Selektivität von > 70 % über das **DTO-Verfahren** hergestellt werden. Die Nebenprodukte des DTO-Verfahrens (TRL 9) könnten entweder reformiert, oligomerisiert oder anderweitig verwertet werden. Die Untersuchung dieser Syntheseroute sei an dieser Stelle vorgeschlagen. Besonders hinsichtlich Oktanol können reaktionskinetische Untersuchungen Aufschluss über mögliche Nebenprodukte liefern.
- ▶ Das Konzept der Verschaltung von Methanolsynthese, **MTG-Synthese** und Reformer sowie der Einsatz eines Reformers zur Rückverwertung der Nebenprodukte beim **FT-Verfahren** ist vielversprechend. Beim FT-Verfahren könnte die Verwendung von kinetischen Modellen und detaillierter Reaktorsimulation Aufschluss über das Potenzial einer verbesserten Produktverteilung geben. Bereits mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell lässt sich die Produktverteilung sehr weit variieren, beispielsweise hin zu einer hohen Kerosinausbeute. Auch besteht weiteres Potenzial bei der Prozessführung des FT-Verfahrens. Beim MTG-Verfahren sollte, wenn verfügbar, eine aktuellere Produktverteilung vorgegeben werden.
- ▶ Die techno-ökonomischen Daten können im Rahmen von Well-to-Wheel-Analysen, Energiesystemanalysen, Kraftstoffstrategien und Lebenszyklusanalysen (LCA) weiter verwendet werden. Dabei können die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Simulationsmodelle mit geringem Aufwand für BTL-, CTL- und GTL-Verfahren angepasst werden.

7.3 Vor- und Nachteile der verschiedenen Elektrokraftstoffe

Aus der im Kapitel 2 vorgestellten Literaturrecherche, den Diskussionen im Kapitel 4 sowie den verfahrenstechnischen und ökonomischen Analysen in den Kapiteln 5 und 6 ergeben sich für die einzelnen Elektrokraftstoffe produkt- und produktionsseitig Vor- und Nachteile, wovon im Folgenden einige wichtige aufgeführt sind. Diese Gegenüberstellung dient als Grundlage für die Auswahl anwendungsspezifisch geeigneter Kraftstoffe und deren Produktion für zukünftige nachhaltige Transportsysteme. Es sei angemerkt, dass die reine Anzahl der Vor- (+) und Nachteile (-) kein Bewertungskriterium ist. Die zugehörigen Gefahrenhinweise und Wassergefährdungsklassen sind im Anhang B.9 zu finden.

Methanol

- + bereits als Kraftstoff im Einsatz
- + Herstellung aus H_2 und CO_2 hat TRL 9
- + vergleichsweise simpler Prozess
- + hoher η_{PTL}
- + keine externe Wärmezufuhr, wenn die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt wird
- + bestehende Regelwerke für Schutzanforderungen
- + sehr vielseitig, da auch als chemischer Grundstoff einsetzbar
- für Kaltstart ist Mitführen von z.B. Benzin notwendig
- korrosiv gegenüber Metallen (Al, Zn, Cu, Fe) und einigen Elastomeren [4]
- akut toxisch [64, 80, 81]
- schwach bis deutlich wassergefährdend [64, 81]

Ethanol

- + in Form von Bioethanol im Einsatz (E5, E10, E85, ...), der ersetzt oder ergänzt werden könnte
- Herstellung aus H_2 und CO_2 hat lediglich TRL 4

1-Butanol

- + höhere Energiedichte als kürzere Alkohole
- + Benzinähnlicher als Methanol und Ethanol
- + Materialverträglichkeit weniger problematisch als bei kürzeren Alkoholen
- Herstellung aus H_2 und CO_2 hat lediglich TRL 4

2-Butanol

- + höhere Energiedichte als kürzere Alkohole
- + Benzinähnlicher als Methanol und Ethanol
- + Materialverträglichkeit weniger problematisch als bei kürzeren Alkoholen
- + höhere Oktanzahl als 1-Butanol
- Herstellung aus H_2 und CO_2 hat lediglich TRL 4

iso-Oktanol

- + höchste Energiedichte der Alkohole
- + Materialverträglichkeit weniger problematisch als bei kürzeren Alkoholen
- keine Kraftstoffnorm
- niedrige Cetanzahl (ähnlich wie 1-Oktanol)
- Herstellung aus H_2 und CO_2 hat lediglich TRL 4
- sehr energie- und kostenintensive Herstellung
- deutlich wassergefährdend [81, 632]

DME

- + vergleichsweise simples Herstellungsverfahren
- + höchster η_{PTL}
- + hoch selektive Herstellung
- + bereits als Kraftstoff im Einsatz
- + Herstellung aus MeOH ist Stand der Technik
- + niedrige Toxizität
- + C₁-Kraftstoff: wenig Ruß, NO_x, CO
- + keine externe Wärmezufuhr, wenn die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt wird
- + bestehende Tankstelleninfrastruktur kann genutzt werden
- + deutlich geringerer Treibhauseffekt als Methan und LPG
- gasförmig unter Normbedingungen: vergleichsweise große Änderungen am Motor und Infrastruktur notwendig (Drucktank im Fahrzeug und Infrastruktur ähnlich wie für LPG [381])
- Mitführen von AdBlue erforderlich (weniger als bei konventionellem Diesel) [4]

OME₁

- + großtechnische Herstellung bekannt (China)
- + höherer η_{PTL} als OME₃₋₅
- + höherer Heizwert als OME₃₋₅
- + C₁-Kraftstoff: wenig Ruß, NO_x, CO
- + bereits geringe Beimischungen führen zu signifikanter Reduzierung der Rußemission
- niedriger Siedepunkt von 42 °C erfordert Drucktank
- fehlende Kraftstoffnorm
- Mitführen von AdBlue erforderlich (weniger als bei konventionellem Diesel) [4]
- akut toxisch [80] (nicht akut toxisch [66, 81])

OME₃₋₅

- + großtechnische Herstellung bekannt (China)
- + nicht toxisch, nicht korrosiv, insgesamt geringstes Gefahrenpotenzial
- + C₁-Kraftstoff: sehr gute Verbrennungs- und Emissionseigenschaften (ggf. keine Abgasnachbehandlung nötig)
- + sehr ähnliche physikalische Eigenschaften wie konventioneller Diesel
- + kompatibel mit chinesischem Markt
- + bereits geringe Beimischungen führen zu signifikanter Reduzierung der Rußemission
- + geringes Gefahrenpotenzial als E-Benzin oder E-Methanol [4]
- sehr energie- und kostenintensive Herstellung
- Mitführen von AdBlue erforderlich (weniger als bei konventionellem Diesel) [4]
- effiziente Herstellung aus H₂ und CO₂ hat nur TRL 4
- fehlende Kraftstoffnorm (ein Vorschlag liegt vor)

Synth. Benzin via MTG-Verfahren

- + keine Anpassungen der Infrastruktur erforderlich
- + Kompatibilität mit Weltmarkt
- + Serienfahrzeuge nutzbar
- + gleiches Regelwerk wie konventionelles Benzin
- Nebenprodukte (können reformiert werden, was allerdings den H₂-Verbrauch erhöht)
- stark wassergefährdend [4] (wie fossiles Benzin)

Synth. Diesel und Kerosin via Fischer-Tropsch-Verfahren

- + keine Anpassungen der Infrastruktur und Fahrzeuge erforderlich
- + Kompatibilität mit Weltmarkt
- + Einsatzfähigkeit vielfach großskalig bewiesen
- + Serienfahrzeuge nutzbar (EN 15940 ist bereits für einige Neufahrzeuge explizit zugelassen)
- + mögliche Abwärmenutzung zur vollständigen CO₂-Abscheidung aus Luft
- + Produktverteilung anpassbar
- + einziger Prozess für synth. Kerosin¹⁴
- + gleiches Regelwerk wie konv. Diesel und Kerosin
- + wenn paraffinisch, dann weniger gefährlich und wassergefährdend als auf Erdölbasis
- Nebenprodukte (können reformiert werden, was allerdings den H₂-Verbrauch erhöht)
- bei synth. Diesel: Mitführen von AdBlue erforderlich [4]

7.4 Quintessenz und Schlussfolgerungen

An dieser Stelle ist erwähnenswert, dass unter Annahme eines Elektrolysewirkungsgrades von 70 %_{LHV} ein Power-to-Fuel-Wirkungsgrad von 30–60 % erreicht werden kann und dieser bereits den Elektrolysewirkungsgrad umfasst. Demnach können je nach Elektrokraftstoff und Herstellungsrouten 30–60 % der elektrischen Primärenergie im Heizwert des Elektrokraftstoffs gespeichert werden. Die Kosten zur H₂-Bereitstellung machen im vorgestellten Basisfall je nach Kraftstoff und Herstellroute 60–84 % der Herstellkosten aus und sind damit der Hauptkostentreiber. Im Folgenden werden einige spezifische Schlussfolgerungen aufgeführt.

Schlussfolgerungen

- Für die meisten Elektrokraftstoffe existieren bereits geeignete Kraftstoffnormen. Dabei ist zu beachten, dass diese meistens auf Anpassungen der konventionellen Kraftstoffnormen beruhen und für Kraftstoffe hergestellt via BTL-, CTL oder GTL-Verfahren entwickelt wurden. Zudem beschreiben die konventionellen Normen nicht jene für die jeweiligen Verbrennungskraftmaschinen idealen Kraftstoffe. In den Normen festgelegte Werte sollten nicht ohne Weiteres

¹⁴ Produktion von synthetischem Kerosin wäre auch über ATJ- und MTO-Prozesse möglich, die allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurden.

verfolgt, sondern hinterfragt und für eine möglichst hohe Energie- und Kosteneffizienz angepasst werden.

- ▶ Wegen der hohen Eduktkosten ist insbesondere die Selektivität bzw. Ausbeute der chemischen Verfahren entscheidend. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich der Einsatz von Reformern zur Rückverwertung von Nebenprodukten als gute Lösung herausgestellt. Allerdings führt die Verwendung von Reformern durch den O₂-Eintrag zu einem erhöhten H₂-Bedarf.
- ▶ Bei der Berechnung von Investitionskosten sind spezifische Degressionsexponenten wichtig, da die „six-tenth-rule“ nicht gültig ist für große Anlagenkapazitäten. Die Anlagenkosten machen bei den PTL-Prozessen im Basisfall dieser Arbeit einen Anteil von 1,5–5,1 % der Herstellkosten aus.
- ▶ Auffällig ist die Rolle des Methanols, welches sowohl ein Produkt als auch ein zentrales Zwischenprodukt ist. Durch Verwendung des MTO-Verfahrens und anschließender Ethen-Hydratisierung zu Ethanol und Olefin-Oligomerisierung zu synthetischem Diesel und synthetischem Kerosin könnten alle in Tabelle 4-1 im Kapitel 4 aufgeführten Elektrokraftstoffe basierend auf Methanol hergestellt werden. Das könnte besonders dann von Bedeutung sein, wenn Methanol beispielsweise in marktfernen, aber wind- und sonnenstarken Regionen mittels H₂ durch CO₂-Hydrierung produziert und anschließend als Energieträger, Wasserstoffträger oder als Basischemikalie importiert wird. Daneben ist das MTO-Verfahren besonders interessant für das Power-to-Chemicals-Konzept.
- ▶ Für die Synthese höherer Alkohole hat sich die Aldolkondensation als wichtige Schlüsselreaktion herausgestellt.
- ▶ Seitens der verschiedenen OME₃₋₅-Syntheserouten haben die detaillierten techno-ökonomischen Verfahrensanalysen gezeigt, dass die OME₃₋₅-Synthese aus den Zwischenprodukten Methanol und Formalin am wenigsten energie- und kostenintensiv ist.
- ▶ Allgemein ist die Sensibilität bezüglich Annahmen zu beachten, damit keine falschen Schlussfolgerungen gezogen werden. Werden die Herstellkosten eines Elektrokraftstoffs angegeben, so sollten zur Einordnung ebenfalls auch die H₂-Kosten bekannt sein.
- ▶ Die Produktionskosten für PTL-Kraftstoffe werden absehbar deutlich über den Kosten konventioneller Kraftstoffe liegen.
- ▶ Begründet mit den aufgeführten Vor- und Nachteilen der einzelnen im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Elektrokraftstoffe ergeben sich abschließend folgende Schlussfolgerungen für mögliche Umsetzungsstrategien:
 - ▶ **Methanol** und **DME** haben eine hohe technologische Reife und Effizienz und bieten durch die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten und die Kenntnis der Handhabung eine hohe systemseitige Flexibilität.
 - ▶ **Methanol** eignet sich sehr gut als Import- sowie Basischemikalie und ist auch als Kraftstoff nutzbar.
 - ▶ **1-Butanol** und **2-Butanol** eignen sich als Beimischungen, da sie sehr ähnlich dem konventionellen Benzin sind.
 - ▶ **OME₃₋₅** eignet sich als Beimischung oder als Kraftstoff für den Betrieb in geschlossenen Räumen oder bei hohen Sicherheitsanforderungen, wie beispielsweise im Bergbau.

- **FT- und MTG/MTO-Kraftstoffe** eignen sich wegen der hohen Ähnlichkeit zu konventionellen Kraftstoffen und hohen Energiedichten sehr gut als Basiskraftstoffe. Auch ist keine Änderung der Infrastruktur notwendig und die weltweite Kompatibilität ist gegeben, was besonders im Flugverkehrssektor wichtig ist. Für den Einsatz bereits genehmigte Flugturbinenkraftstoffe lassen sich H₂-basiert via FT- und ATJ-Verfahren herstellen. Auch die Herstellung via Methanol über das MTO-Verfahren ist denkbar.

Zur übersichtlichen Beantwortung der zentralen Forschungsfrage dieser Arbeit, wie energie- und kostenintensiv Power-to-Fuel-Verfahren sind, dient der in Tabelle 7-1 aufgestellte Vergleich. Die Werte, Kennzahlen und Attribute ergeben sich aus der Auswertung der techno-ökonomischen Analyse sowie der Literaturrecherche. Gegenübergestellt sind unter anderem die technische Reife (TRL), der spezifische Heizwert (LHV), die notwendigen Kapitalausgaben (CAPEX), die Abwärme der Anlage pro eingesetzten kg_{CO2}, verschiedene Anlagenkennzahlen sowie einige Aspekte zur Verwendung der Elektrokraftstoffe. Genauer sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen Elektrokraftstoffe im Kapitel 7.2 aufgeführt.

Bei FT- und MTG-Produkten steht „(SoA)“, da die eigentlichen Verfahren für das Edukt H₂+CO bereits großtechnisch erprobt sind, das TRL für die Anpassung auf das Edukt H₂+CO₂ allerdings sinkt. Die Abkürzungen HD, MD und ND in der Spalte „Abwärme“ stehen für Hochdruckdampf (250 °C) Mittel-drucksattdampf (175 °C) und Niederdrucksattdampf (125 °C). Bei der Angabe der LHV ist die nach der entsprechenden Norm erlaubte Verunreinigung bzw. die Zusammensetzung berücksichtigt. Die mit „+“ und „-“ bewerteten Aspekte unterliegen der Subjektivität des Autors.

Die Tabelle 7-1 veranschaulicht, dass die Frage nach einem zu favorisierenden Kraftstoff basierend auf H₂ und CO₂ nicht beantwortet werden kann. So weist beispielsweise DME im Vergleich durchweg sehr gute Werte bei den einzelnen Attributen auf, ist aber auch der Kraftstoff mit der geringsten systemseitigen Kompatibilität. Grund ist, dass es unter Umgebungsbedingungen gasförmig ist. Die Handhabung dieses Dieselmischkraftstoffs ist ähnlich wie bei Autogas, welches im aktuellen Kraftstoffmix verfügbar ist. Eine sukzessive Markteinführung durch Blendraten ist demnach nicht möglich. Allerdings eignet sich DME ideal als Kraftstoff für Fahrzeugflotten, wie Busse oder Werksfahrzeuge, bei denen die Markteinführung nicht über sukzessive Erhöhung der Beimischungsraten erfolgt.

Tabelle 7-1: Übersicht der wesentlichen Werte, Kennzahlen und Attribute der verschiedenen Elektrokraftstoffe

	Methanol	Ethanol	1-Butanol	2-Butanol	iso-Oktanol	DME	OME ₁	OME ₃₋₅ (Route A)	synth. Benzin (MTG)	synth. Diesel (FT)	synth. Kerosin (FT)
TRL	9	4	4	4	4	9 (SoA)	5	4	9 (SoA)	6 (SoA)	
LHV / MJ/kg	19,92	26,76	33,10	33,00	37,56	28,83	19,92	19,22	43,5	43,9	44,2
€/l _{DE}	1,871	2,167	2,467	2,534	2,756	1,823	2,578	3,394	1,856	2,245	
CAPEX / €/kW	235,4	557,9	673,0	728,8	1137,3	297,9	577,9	793,9	312,5	666,6	
Abwärme / MJ/kg _{CO2}	1,21 (MD)	0,99 (MD)	1,23 (MD)	1,62 (MD)	0,45 (MD)	0,04 (MD)	-	1,30 (MD)	0,85 (HD)	4,66 (MD)	
	0,07 (ND)	0,39 (ND)	0,71 (ND)	0,78 (ND)	1,23 (ND)	0,37 (ND)		0,34 (ND)	1,35 (MD)	1,91 (ND)	
kg _{H2} /l _{DE}	0,340	0,380	0,416	0,425	0,426	0,327	0,270	0,500	0,333	0,391	
η _{LHV} (Gl. 3-2)	0,880	0,788	0,720	0,704	0,702	0,916	0,729	0,598	0,899	0,765	
η _A (Gl. 3-3)	0,859	0,744	0,662	0,612	0,593	0,894	0,643	0,409	0,875	0,749	
η _{PTL} (Gl. 3-5)	0,576	0,507	0,457	0,438	0,420	0,600	0,448	0,305	0,589	0,506	
vorhandene Norm	IMPCA, AA-Grade	EN 15376	ASTM D7862	ASTM D7862	-	ISO 16861	-	(DIN 51699)	EN 228	EN 15940	ASTM D7566
ROZ	109	106–111	96	105	-	-	-	-	-	-	-
Cetanzahl	3–5	8–11	17–25	-	34	> 55	29–50	70–100	-	> 100	-
Kompatibilität mit Infrastruktur	+	+	+	+	+	+	+	++	+++	+++	+++
Drop-in-fähig	+	+	+	+	+	-	+	++	+++	+++	+++
Emissionen	++	++	++	++	++	+++	+++	+++	+	++	++
Sicherheit	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+

8 Zusammenfassung

Zahlreichen Studien zu Folge sind Power-to-Fuel- bzw. Power-to-Liquid (PTL)-Technologien für eine zukünftig weitgehend treibhausgasneutrale Energieversorgung unverzichtbar. Für einige für den Kraftstoffeinsatz geeignete Alkohole, Ether und Kohlenwasserstoffe existieren bereits Vorschläge für entsprechende Syntheserouten basierend auf H_2 und CO_2 . Dies gilt allerdings nicht für höhere Alkohole wie Butanol und Oktanol, obwohl auch diese Stoffe als Kraftstoffersatz oder -additiv diskutiert werden. Wegen der individuellen verfahrenstechnischen Prozesse und der vielen Annahmen, die bei den techno-ökonomischen Analysen getroffen werden müssen, sind die Analysen verschiedener Arbeitsgruppen nur eingeschränkt vergleichbar, was die Entscheidungsfindung hinsichtlich der Integration von PTL-Konzepten in Energiesysteme und Energieversorgungsstrategien erschwert.

Der zentrale wissenschaftliche Beitrag dieser Arbeit ist der techno-ökonomische Vergleich H_2 -basierter Herstellungsverfahren für verschiedene normgerechte Verkehrskraftstoffe, den es in der Fachliteratur in dieser Tiefe bisher nicht gibt. Der methodische Fokus der Arbeit liegt einerseits auf der Homogenität der Annahmen, Randbedingungen sowie Vorgehensweise der Analysen zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit und andererseits auf den simulationsgestützten Verfahrensauslegungen, um an dieser Stelle technisch und wissenschaftlich fundierte Werte und fachkundige Aussagen liefern zu können. Die breit gefächerte Gegenüberstellung der Elektrokraftstoffe und deren Herstellungsverfahren fasst sowohl den Energie- und Kostenaufwand sowie die technologische Reife der Herstellungsverfahren als auch die spezifischen Vor- und Nachteile hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten zusammen. Mit Hinblick auf mögliche Einführungsstrategien wurden im Rahmen dieser Arbeit die in den konventionellen Kraftstoffnormen festgelegten Werte hinterfragt, um bei der Auslegung der Chemieanlagen für die Kraftstoffsynthese keine falschen Zielwerte seitens der Produktqualität zu verfolgen.

Bekannte Syntheseverfahren wurden für die Verwendung von H_2 und CO_2 adaptiert, optimiert und fehlende Teilprozesse sowie Syntheserouten entwickelt, wobei stets die technische Machbarkeit geprüft wurde. Anschließend wurden alle Teilprozesse vielversprechender Syntheserouten zu Alkoholen (Methanol, Ethanol, 1-Butanol, 2-Butanol, iso-Oktanol), Ethern (DME, OME₁, OME₃₋₅) und Kohlenwasserstoffen (via Methanol-to-Gasoline- und Fischer-Tropsch-Verfahren) basierend auf H_2 und CO_2 simulationsgestützt techno-ökonomisch analysiert, bewertet und gegenübergestellt. Die spezifischen Investitionskosten wurden basierend auf den Prozessfließbildern mittels der Bauteilkostenmethode abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Teilen vorveröffentlicht [62, 63].

Die in den entwickelten Verfahrenskonzepten eingesetzten Technologien haben bereits eine hohe technologische Reife (teilweise TRL 9, sonst TRL ≥ 4) und die Verfahrenskonzepte ermöglichen den Untersuchungen zu Folge die Produktion qualitativ hochwertiger Kraftstoffe. Zur Auslegung und stationären Simulation der Chemieanlagen, die für die chemische Umsetzung von H_2 und CO_2 zu den besagten Stoffen benötigt werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Prozesssimulationssoftware Aspen Plus® verwendet. Stärken von Aspen Plus® sind unter anderem die umfangreichen Datenbanken sowie die hinterlegten thermodynamischen Modelle.

Aspen Plus® kann das physico-chemische Verhalten des bei der Synthese höherer Ether (OME₃₋₅) vorliegenden Stoffsystems ohne weiteres nicht korrekt beschreiben. Zudem sind die innerhalb des Stoffsystems vorliegenden Hemiformale und Methylglykole in den Datenbanken von Aspen Plus® nicht verfügbar und die für die Prozesssimulation benötigten Stoffdaten sind entweder gar nicht oder nur unzureichend in der Literatur vorhanden. Die fehlenden Stoffdaten wurden im Rahmen dieser Arbeit teilweise abgeschätzt und mittels der in Aspen Plus® integrierten Vorhersagemodelle bestimmt. Das komplexe Stoffsystem wurde detailliert behandelt.

Zum Verständnis des iterativen Lösungsverhaltens und des Verhaltens des Stoffsystems wurde ein UNIFAC-Verfahren zur Beschreibung der Thermodynamik mit einem chemischen Modell zur Beschreibung der ablaufenden Reaktionen kombiniert und vollständig in Microsoft Excel implementiert. Im Zuge der Implementierung dieses physico-chemischen Modells in Aspen Plus® wurden Korrelationsparameter angepasst, um experimentelle Literaturdaten noch genauer vorhersagen zu können. Um das Modell mit den übrigen Stoffsystemen der OME₃₋₅-Syntheserouten zu ergänzen, wurden entsprechende Stoffdaten anhand weiterer Literaturquellen modelliert. Unter Verwendung des Modells ist die Prozesssimulation aller Teilprozesse der verschiedenen Syntheserouten zu OME₃₋₅ basierend auf H₂ und CO₂ möglich. Für den Syntheseschritt von Trioxan und DME zu OME₃₋₅ wurde ein vollständig neues Verfahren entwickelt.

Für Teilprozesse der Syntheserouten zu höheren Alkoholen wurden ebenfalls neue Verfahren entwickelt. Dabei hat sich beispielsweise die Aldolkondensation als wichtige Schlüsselreaktion herausgestellt. Eine Herausforderung bei der Synthese höherer Alkohole ist der Umgang mit Nebenprodukten. Deren Anteil könnte durch gezielte Katalysatorentwicklung vermindert werden. Bei den entwickelten Syntheserouten bzw. -prozessen werden nicht rückführbare Nebenprodukte mittels O₂ und Wasserdampf reformiert und das so gewonnene Synthesegas den Prozessen auf den Syntheserouten an geeigneter Stelle zugeführt. Vielversprechend erscheint auch die Synthese höherer Alkohole via Hydroformylierung von Alkenen. Letztere können im Rahmen des PTL-Konzepts mittels des Methanol-to-Olefins-Verfahrens hergestellt werden.

Für die Synthese von langkettigen Kohlenwasserstoffen für den Kraftstoffeinsatz wurden für das PTL-Konzept zwei Verfahren adaptiert, die heutzutage großtechnisch bereits im Einsatz sind. Auch bei diesen Verfahren entstehen signifikante Anteile nicht erwünschter Produkte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl für das Fischer-Tropsch- als auch für das Methanol-to-Gasoline-Verfahren Konzepte entwickelt und simulativ erprobt, bei denen nur synthetischer Diesel und synthetisches Kerosin bzw. synthetisches Benzin produziert werden. Innerhalb der entwickelten Verfahrenskonzepte werden anfallende Nebenprodukte, wie leichte Gase, mittels Reformertechnologien unter Einsatz von O₂ und Wasserdampf ohne zusätzliche CO₂-Emissionen rückverwertet. Die technische Umsetzbarkeit dieser Technologien wurde geprüft. Der exotherme Betrieb dieser Reformer kann zur Wärmebereitstellung für Trägerdampfdestillationskolonnen genutzt werden. Besonders beim Fischer-Tropsch-Verfahren wird aufgrund der flexiblen Prozessführung und den sich dadurch ergebenden Stellschrauben weiteres Optimierungspotenzial gesehen. Unter allen betrachteten Verfahren bietet das Fischer-Tropsch-Verfahren das größte Potenzial der Abwärmenutzung zur CO₂-Bereitstellung. Dabei kann sogar der Wärmebedarf zur CO₂-Abscheidung aus Umgebungsluft vollständig durch Prozessabwärme gedeckt werden.

Zur Bestimmung des Energie- und Betriebsmittelaufwands sowie zur Wärmeintegration wurden gängige Betriebsmittel eines Verbundstandorts angenommen. Beim Betriebsmittel Sattdampf wurden drei verschiedene Drucklevel verwendet. Die Empfindlichkeit des berechneten Energie- und Kostenaufwands auf die Annahmen wurde für alle untersuchten Verfahren für ausschlaggebende Parameter mittels Sensitivitätsanalysen ermittelt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Anlagengröße diskutiert.

Die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Dissertation sind:

- ▶ In dieser Arbeit wurden elf verschiedene normgerechte Verkehrskraftstoffe und deren H₂-basierte Herstellung gegenübergestellt. Diese Gegenüberstellung basiert auf simulationsgestützten Verfahrensauslegungen und techno-ökonomischen Analysen unter Verwendung identischer Randbedingungen und Annahmen. Dabei wurden die Simulationsmodelle modular aufgebaut, ein validiertes physico-chemisches Modell zur Beschreibung fehlender Stoffsysteme in die Prozesssimulationssoftware Aspen Plus® implementiert und alle Anlagenkomponenten, wie z.B. Destillationskolonnen, zur Bestimmung des Betriebsmittelaufwands detailliert ausgelegt. Die Wärmeintegration der Prozesse bzw. Syntheserouten ist ebenfalls an Betriebsmittel gebunden, um ein realistischeres Bild zu erhalten.
- ▶ Neben Wasser haben alle in dieser Arbeit entwickelten Verfahren keine Nebenprodukte. Die Rückverwertung nicht direkt rückführbarer Nebenprodukte bei allen untersuchten PTL-Konzepten möglich. Gezeigt wurde dies durch geeignete Verfahrensauslegungen und Prozessführungen sowie die Nutzung von Reformern, deren technische Umsetzbarkeit simulativ geprüft wurde.
- ▶ Unter der Annahme eines Elektrolysewirkungsgrades von 70 %_{LHV} können je nach Elektro kraftstoff etwa 30–60 % der elektrischen Primärenergie im unteren Heizwert des Elektro kraftstoffs gespeichert werden. Für den Basisfall (4,6 €/kg_{H2}) ergeben sich für die verschiedenen Elektro kraftstoffe Herstellkosten von 1,82–3,82 €/l_{DE}, wobei DME am günstigsten und OME₃₋₅ hergestellt via DME und Trioxan am teuersten ist. Die Wasserstoffbereitstellung ist mit einem Anteil von 60–84 % an den Herstellkosten mit Abstand der signifikanteste Kostenfaktor der Elektro kraftstoffe und birgt damit das größte Potenzial zur Senkung der Herstellungskosten. Um den Zielwert der dena (Deutsche Energie-Agentur) und des BDI (Bundesverbands der Deutschen Industrie e.V.) von 1 €/l_{DE} Herstellkosten zu erreichen, wären im Fall von Methanol, DME und synthetischem Benzin unter der Annahme eines CO₂-Preises von 70 €/t H₂-Bereitstellungskosten von etwa 2 €/kg_{H2} notwendig.

Abschließend lässt sich feststellen, dass beim detaillierten Vergleich der verschiedenen Elektro kraftstoffe und ihrer Syntheserouten kein „bester“ Kraftstoff herausgestellt werden kann. Jeder Kraftstoff hat individuelle Vor- und Nachteile sowohl seitens der Herstellung als auch seitens der individuellen Anwendung. Vor diesem Hintergrund liefert diese Arbeit neben dem ganzheitlichen Bild von Power-to-Fuel-Verfahren und -Produkten eine robuste Grundlage für die Eingliederung von Power-to-Fuel-Konzepten in Simulationen von Energiesystemen und Kraftstoff- bzw. Energieversorgungsstrategien für eine zukünftig im besten Fall CO₂-neutrale, effiziente und effektive Mobilität.

Literaturverzeichnis

1. BMVBS, *The Mobility and Fuels Strategy of the German Government (MFS)*. 2013, Federal Ministry of Transport, Building and Urban Development (BMVBS): Berlin
2. IPCC, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2018, IPCC. p. 1585
3. Canzler, W. und Wittowsky, D., *The impact of Germany's Energiewende on the transport sector – Unsolved problems and conflicts*. Utilities Policy, 2016. 41: p. 246-251 DOI: 10.1016/j.jup.2016.02.011.
4. Kramer, U., *Defossilisierung des Transportsektors - Optionen und Voraussetzungen*. 2018
5. prognos, *Status und Perspektiven Flüssiger Energieträger in der Energiewende (Endbericht)*. 2018
6. Agora, *Agora Verkehrswende, Agora Energiewende und Frontier Economics - Die zukünftigen Kosten strombasierter synthetischer Kraftstoffe*. 2018
7. Gerbert, P., Herhold, P., Buchardt, J., Schöneberger, S., Rechenmacher, F., Kirchner, A., Kemmler, A. und Wünsch, M., *Klimapfade für Deutschland*. 2018, The Boston Consulting Group (BCG) und Prognos im Auftrag des Bundesverbandes der Deutschen Industrie (BDI)
8. Bründlinger, T., König, J. E., Frank, O., Gründig, D., Jugel, C., Kraft, P., Krieger, O., Mischinger, S., Prein, P., Seidl, H., Siegemund, S., Stolte, C., Teichmann, M., Willke, J. und Wolke, M., *dena Leitstudie Integrierte Energiewende - Impulse für die Gestaltung des Energiesystems bis 2050 (Ergebnisbericht und Handlungsempfehlungen)* 2018
9. Adolf, J., Balzer, C., Haase, F., Lenz, B., Lischke, A. und Knitschky, G., *SHELL Nutzfahrzeug-Studie: Diesel oder alternative Antriebe: Womit fahren Lkw und Bus morgen? - Fakten, Trends und Perspektiven bis 2040*. 2016
10. Purr, K., Osiek, D., Lange, M., Adlunger, K., Burger, A., Hain, B., Kuhnhenh, K., Lehmann, H., Mönch, L., Müschen, K., Proske, C., Schmied, M. und Vollmer, C., *Integration von Power to Gas/Power to Liquid in den laufenden Transformationsprozess*. 2016, Umweltbundesamt
11. Wagemann, K. und Ausfelder, F., *E-Fuels - Mehr als Option*. 2017, DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.: Frankfurt
12. Searle, S. und Christensen, A., *White Paper - Decarbonization Potential of Electrofuels in the European Union*. 2018, ICCT - International Council on Clean Transportation
13. DECHEMA, *Fortschrittliche alternative flüssige Brenn- und Kraftstoffe: Für Klimaschutz im globalen Rohstoffwandel - Positionspapier des ProcessNet-Arbeitsausschusses „Alternative flüssige und gasförmige Kraft- und Brennstoffe“*. 2017
14. BDI, *Positionspapier der deutschen Industrie zum Aufbau von Rahmenbedingungen für die e-fuels-Technologien "e-fuels - jetzt handeln und Chancen nutzen"*. 2018, Bundesverband der Deutschen Industrie e.V.
15. Arnold, K., Kobiela, G. und Pastowski, A., *Technologiebericht 4.3 Power-to-liquids/-chemicals innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende*, in *Technologien für die Energiewende*. 2018
16. dena, *"e-fuel" study - The potential of electricity-based fuels for low-emission transport in the EU*. 2017
17. Schemme, S., Samsun, R. C., Peters, R. und Stolten, D., *Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems – An analysis of diesel fuels produced from CO₂ and renewable electricity*. Fuel, 2017. 205: p. 198-221 DOI: 10.1016/j.fuel.2017.05.061.
18. European Commission, *European Commission's 2011 Energy Roadmap*. 2011
19. BMWi, *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*. 2010, BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie)
20. Scholz, R., Beckmann, M., Pieper, C., Muster, M. und Weber, R., *Considerations on providing the energy needs using exclusively renewable sources: Energiewende in Germany*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 35: p. 109-125 DOI: 10.1016/j.rser.2014.03.053.
21. Spiecker, S. und Weber, C., *The future of the European electricity system and the impact of fluctuating renewable energy – A scenario analysis*. Energy Policy, 2014. 65: p. 185-197 DOI: 10.1016/j.enpol.2013.10.032.
22. BMWi, *Ein Strommarkt für die Energiewende - Ergebnispapier des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (Weißbuch)*. 2015
23. Ausfelder, F., Beilmann, C., Bertau, M., Bräuninger, S., Heinzel, A., Hoer, R., Koch, W., Mahlendorf, F., Metzelthin, A., Peuckert, M., Plass, L., Räuchle, K., Reuter, M., Schaub, G., Schiebahn, S., Schwab, E., Schüth, F., Stolten, D., Teßmer, G., Wagemann, K. und Ziegahn, K.-F., *Energy Storage as Part of a Secure Energy Supply*. ChemBioEng Reviews, 2017. 4(3): p. 144-210 DOI: 10.1002/cite.201400183.
24. Vandewalle, J., Bruninx, K. und D'haeseleer, W., *Effects of large-scale power to gas conversion on the power, gas and carbon sectors and their interactions*. Energy Conversion and Management, 2015. 94: p. 28-39 DOI: 10.1016/j.enconman.2015.01.038.

25. Kurzweil, P. und Dietlmeier, O. K., *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*. 2015, Wiesbaden: Springer Vieweg. 579 DOI: 10.1007/978-3-658-10900-4.
26. Mathiesen, B. V., Lund, H., Connolly, D., Wenzel, H., Ostergaard, P. A., Möller, B., Nielsen, S., Ridjan, I., Karnøe, P., Sperling, K. und Hvelplund, F. K., *Smart Energy Systems for coherent 100% renewable energy and transport solutions*. Applied Energy, 2015. 145: p. 139-154 DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.01.075.
27. Bussar, C., Stöcker, P., Cai, Z., Moraes Jr, L., Magnor, D., Wiernes, P., Bracht, N. v., Moser, A. und Sauer, D. U., *Large-scale integration of renewable energies and impact on storage demand in a European renewable power system of 2050—Sensitivity study*. Journal of Energy Storage, 2016. 6: p. 1-10 DOI: 10.1016/j.est.2016.02.004.
28. Connolly, D., Lund, H. und Mathiesen, B. V., *Smart Energy Europe: The technical and economic impact of one potential 100% renewable energy scenario for the European Union*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 60: p. 1634-1653 DOI: 10.1016/j.rser.2016.02.025.
29. Connolly, D., Mathiesen, B. V. und Ridjan, I., *A comparison between renewable transport fuels that can supplement or replace biofuels in a 100% renewable energy system*. Energy, 2014. 73: p. 110-125 DOI: 10.1016/j.energy.2014.05.104.
30. LBST, Ludwig Bölkow Systemtechnik - Research Association for Combustion Engines - Renewables in Transport 2050 - Empowering a sustainable mobility future with zero emission fuels from renewable electricity - Kraftstoffstudie II - Final Report. 2016
31. PLANET, *Integration von Wind-Wasserstoff-Systemen in das Energiesystem*. 2014
32. Ehret, O. und Bonhoff, K., *Hydrogen as a fuel and energy storage: Success factors for the German Energiewende*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40(15): p. 5526-5533 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.176.
33. Becherif, M., Ramadan, H. S., Cabaret, K., Picard, F., Simoncini, N. und Bethoux, O., *Hydrogen Energy Storage: New Techno-Economic Emergence Solution Analysis*. Energy Procedia, 2015. 74: p. 371-380 DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.629.
34. Leonard, G. F.-L., Vincent; Ernst, Damien, *Electricity storage with liquid fuels in a zone powered by 100 % variable renewables*. 2015, Piscataway, NJ: IEEE
35. Peters, R., Grube, T. und Stolten, D., *Sustainable fuels in the transport sector (unpublished)*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, 2016
36. dena, *Deutsche Energie-Agentur - Hintergrundpapier: Energieverbrauch und Energieträger im Straßenverkehr bis 2025*. 2013
37. Varone, A. und Ferrari, M., *Power to liquid and power to gas: An option for the German Energiewende*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 45: p. 207–218 DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.049.
38. Pearson, R. J. und Turner, J. W. G., *The role of alternative and renewable liquid fuels in environmentally sustainable transport*, in *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance*. 2014, Elsevier. p. 19–51 DOI: 10.1533/9780857097422.1.19.
39. Sterner, M. und Stadler, I., *Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration*. 2014, Berlin: Springer Vieweg. 1
40. acatech, *Flexibilitätskonzepte für die Stromversorgung 2050: Stabilität im Zeitalter der erneuerbaren Energien*, in *Schriftenreihe zur wissenschaftsbasierten Politikberatung*. 2015
41. Elvers, B., ed. *Handbook of fuels: Energy sources for transportation*. 2008, Wiley-VCH: Weinheim. 356 DOI: 10.1365/s10337-008-0525-6.
42. Gill, S. S., Tsolakis, A., Dearn, K. D. und Rodríguez-Fernández, J., *Combustion characteristics and emissions of Fischer-Tropsch diesel fuels in IC engines*. Progress in Energy and Combustion Science, 2011. 37(4): p. 503-523 DOI: 10.1016/j.peccs.2010.09.001.
43. Malins, C., *What role is there for electrofuels technologies in European transport's low carbon future?*, in *Cerology*. 2017
44. Bongartz, D., Doré, L., Eichler, K., Grube, T., Heuser, B., Hombach, L. E., Robinius, M., Pischinger, S., Stolten, D., Walther, G. und Mitsos, A., *Comparison of light-duty transportation fuels produced from renewable hydrogen and green carbon dioxide*. Applied Energy, 2018. 231: p. 757-767 DOI: doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.106.
45. Deutz, S., Bongartz, D., Heuser, B., Katelhon, A., Schulze Langenhorst, L., Omari, A., Walters, M., Klankermayer, J., Leitner, W., Mitsos, A., Pischinger, S. und Bardow, A., *Cleaner production of cleaner fuels: wind-to-wheel - environmental assessment of CO2-based oxymethylene ether as a drop-in fuel*. Energy & Environmental Science, 2017 DOI: 10.1039/C7EE01657C.
46. Beidl, C. und Liebl, J., *Internationaler Motorenkongress 2016 : mit Konferenz Nfz-Motorentechnologie [E-Book]*. 2016, Wiesbaden: Springer. Online Ressource (734 Seiten)
47. Matzen, M. und Demirel, Y., *Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment*. Journal of Cleaner Production, 2016. 139: p. 1068-1077 DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.08.163.

48. Tremel, A., Wasserscheid, P., Baldauf, M. und Hammer, T., *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 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.097.
49. Larsson, M., Grönkvist, S. und Alvfors, P., *Synthetic Fuels from Electricity for the Swedish Transport Sector: Comparison of Well to Wheel Energy Efficiencies and Costs*. Energy Procedia, 2015. 75: p. 1875–1880 DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.169.
50. Verdegaaal, W. M., Becker, S. und Olshausen, C. V., *Power-to-liquids: Synthetic crude oil from CO₂, water, and sunshine*. Chemie-Ingenieur-Technik, 2015. 87(4): p. 340–346 DOI: 10.1002/cite.201400098.
51. Tran, K. C. und Stefansson, B. *Renewable Methanol from Non-Biological Sources: Conversion of stranded energy to green Mega Joules*. 2013.
52. Zah, R., Böni, H., Gauch, M., Hischier, R., Lehmann, M. und Wäger, P., *Ökobilanz von Energieprodukten: Ökologische Bewertung von Biotreibstoffen*. 2007, Bundesamt für Energie BFE, Bundesamt für Umwelt BAFU, Bundesamt für Landwirtschaft BLW
53. Otto, A., Grube, T., Schiebahn, S. und Stolten, D., *Closing the loop: Captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry*. Energy Environ. Sci., 2015. 8(11): p. 3283–3297 DOI: 10.1039/c5ee02591e.
54. VDZ, *Environmental Data of the German Cement Industry*. 2017. p. 40
55. USDA, *United States Department of Agriculture - EU Biofuels Annual 2017*. 2017
56. Buttler, A. und Spliethoff, H., *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 DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
57. IATA, *Report on Alternative Fuels*. 2009, International Air Transport Association: Montreal-Geneva
58. Shell, *Technische Details (Version 2.0) Shell GTL Fuel - Synthetic Technology for Cleaner Air*.
59. Lautenschütz, L., Oestreich, D., Seidenspinner, P., Arnold, U., Dinjus, E. und Sauer, J., *Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers*. Fuel, 2016. 173: p. 129–137 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.060.
60. Härtl, M., Seidenspinner, P., Jacob, E. und Wachtmeister, G., *Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME1*. Fuel, 2015. 153: p. 328–335 DOI: 10.1016/j.fuel.2015.03.012.
61. Ridjan, I., Mathiesen, B. V. und Connolly, D., *Terminology used for renewable liquid and gaseous fuels based on the conversion of electricity: a review*. Journal of Cleaner Production, 2016. 112, Part 5: p. 3709–3720 DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.05.117.
62. Schemme, S., Breuer, J. L., Samsun, R. C., Peters, R. und Stolten, D., *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 DOI: 10.1016/j.jcou.2018.07.013.
63. Schemme, S., Breuer, J. L., Köller, M., Meschede, S., Walman, F., Samsun, R. C., Peters, R. und Stolten, D., *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 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.028.
64. Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU für Methanol*. 2015
65. SCHARR CPC GmbH, *Sicherheitsdatenblatt für Dimethylether (CAS-Nummer 115-10-6)*. 2016
66. Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU für Methylal (CAS-Nr. 109-87-5)*. 2018
67. Shell, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nummer 1907/2006 (REACH) für Shell FuelSave Super 95*. 2015
68. TOTAL, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) für Ottokraftstoff (Super, Super E10, SuperPlus)*. 2017: Berlin
69. ARAL, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) für Aral Super E5, Aral Super E10, Aral SuperPlus 98*. 2014
70. Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU für 1-Butanol*. 2015
71. OXEA, *Sicherheitsdatenblatt für 2-Ethylhexanol (CAS-Nr. 104-76-7)*. 2016
72. ASG, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 für Poly (oxymethylene) dimethyl ether mix*. 2016, ASG Analytik-Service GmbH
73. Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU für Ethanol*. 2018
74. Shell Deutschland Oil GmbH, *Sicherheitsdatenblatt gemäß der EG Nr. 1907/2006 für Shell GtL Fuel (CAS-Nr. 848301-67-7)*. 2018
75. Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU für 2-Butanol*. 2016

76. Shell Deutschland Oil GmbH, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nummer 1907/2006 (REACH-Verordnung) für Shell Diesel*. 2016
77. Aral, *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), Anhang II, abgeändert gemäß Verordnung (EU) 2015/830 für Aral Diesel, Aral LKW-Diesel, Aral SuperDiesel*. 2018
78. Shell MDS (Malaysia) Sdn Bhd, *Safety Data Sheet - Shell MDS (M) Kerosene (Version No. 2.0 08/01/2007)*. 2007
79. Österreichische Mineralölverwaltung, *Sicherheitsdatenblatt gem. Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 für Kerosin Typ Jet A-1*. 2014
80. Kim, S., Thiessen, P. A., Bolton, E. E., Chen, J., Fu, G., Gindulyte, A., Han, L., He, J., He, S., Shoemaker, B. A., Wang, J., Yu, B., Zhang, J. und Bryant, S. H., *PubChem Substance and Compound databases*. Nucleic Acids Research, 2016. 44(D1): p. D1202-D1213 DOI: 10.1093/nar/gkv951.
81. *GESTIS-Stoffdatenbank*, Institut für Arbeitsschutz (IFA) der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), Editor. 2019
82. Umweltbundesamt, *Daten zur Umwelt 2015 - Umwelttrends in Deutschland*. 2015
83. Bundesregierung, *Gesundheitsgefährdung durch Schadstoffemissionen des Luftverkehrs*, Bundestag, D., Editor. 2012: Berlin
84. Airbus. *Airbus welcomes 50 per cent synthetic fuel milestone*. 2009 [Zugriff am 01.08.2018 2014]; Verfügbar über: <https://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2009/09/airbus-welcomes-50-per-cent-synthetic-fuel-milestone.html>.
85. European Commission, *Flightpath 2050 - Europe's Vision for Aviation*. 2011
86. Sieber, J., *Langfristige Sicherung des Luftverkehrs durch neue Antriebstechnologien und alternative Brennstoffe*. MTU Aero Engines, 2009
87. Dry, M. E., *High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - A review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002. 77(1): p. 43-50 DOI: 10.1002/jctb.527.
88. BMWi, *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2014*. 2015, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). p. 82
89. Umweltbundesamt, *Emissionsbilanz erneuerbarer Energieträger - Bestimmung der vermiedenen Emissionen im Jahr 2013, 2014*, Umweltbundesamt
90. ACEA, A., EMA, and JAMA, *Worldwide Fuel Charter (WWFC), 5th Edition*. 2013
91. DIN, *EN 590 - Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods; German version (EN 590:2009+A1:2010)*. 2010, Beuth Verlag GmbH: Berlin
92. DIN, *DIN EN 228:2014-10 - Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods; German version EN 228:2012*. 2014
93. ASTM, *D1655-16c, Standard Specification for Aviation Turbin Fuel*. 2016, ASTM International: West Conshohocken, PA DOI: 10.1520/D1655-18A.
94. European Parliament and the Council of the European Union, *Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC*. 1998: p. 10
95. ASTM, *D975-18, Standard Specification for Diesel Fuel Oils*. 2018, ASTM International: West Conshohocken, PA. p. 28 DOI: 10.1520/D0975-18.
96. ASTM, *D4814 - 18b - Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*. 2018, ASTM International: West Conshohocken, PA. p. 28 DOI: 10.1520/D4814-18B.
97. Mollenhauer, K. und Tschöke, H., eds. *Handbuch Dieselmotoren*. 3., neubearbeitete Auflage ed. VDI-Buch. 2007, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg DOI: 10.1007/978-3-540-72165-9.
98. Bergthorson, J. M. und Thomson, M. J., *A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 42: p. 1393-1417 DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.034.
99. COWI, *State of the Art on Alternative Fuels Transport Systems in the European Union - Final Report*. 2015, Europäische Kommission
100. Harnisch, F., Blei, I., Santos, T. R. D., Möller, M., Nilges, P., Eilts, P. und Schröder, U., *From the test-tube to the test-engine: Assessing the suitability of prospective liquid biofuel compounds*. RSC Advances, 2013. 3(25): p. 9594-9605 DOI: 10.1039/c3ra40354h.
101. Kurzweil, P. und Scheipers, P., *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. 8., überarbeitete und erweiterte Auflage ed. 2010, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-8348-9367-3.
102. Stan, C., *Alternative Antriebe für Automobile: Hybridsysteme, Brennstoffzellen, alternative Energieträger*. aktualisierte und erw. Aufl. ed. Vol. 4. 2015, Berlin: Springer Vieweg. 451
103. Pischinger, S., *Unkonventionelle Fahrzeugantriebe (Vorlesungsdruck)*. 2007

104. Gruden, D., *Umweltschutz in der Automobilindustrie: Motor, Kraftstoffe, Recycling*. ATZ / MTZ-Fachbuch. 2008, Wiesbaden: Vieweg +Teubner / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-8348-9526-4.
105. Shahir, V. K., Jawahar, C. P. und Suresh, P. R., *Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 45: p. 686-697 DOI: 10.1016/j.rser.2015.02.042.
106. Braess, H.-H. und Seiffert, U., *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*. 7., aktual. Aufl. 2013 ed. ATZ / MTZ-Fachbuch. 2013, Wiesbaden, s.l.: Springer Fachmedien Wiesbaden. 12641283 DOI: 10.1007/978-3-658-01691-3.
107. Schmidt, L., *Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern*, in *Fakultät der Lebensmittelwissenschaften*. 2014, TU Braunschweig
108. DIN, *EN 15940:2016 - Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Paraffinischer Dieselkraftstoff aus Synthese oder Hydrierungsverfahren - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung 2016*
109. Neste, *Neste Renewable Diesel Handbuch*. 2016: Espoo
110. Niederhausen, H. und Burkert, A., *Elektrischer Strom: Gestehung, Übertragung, Verteilung, Speicherung und Nutzung elektrischer Energie im Kontext der Energiewende*. 2014, Wiesbaden, Germany: Springer Vieweg. 786
111. JIS, *K 2204:2007-01-01 - Diesel Fuel*. 2007, Japanese Standards Association
112. Hao, B., Song, C., Lv, G., Li, B., Liu, X., Wang, K. und Liu, Y., *Evaluation of the reduction in carbonyl emissions from a diesel engine using Fischer–Tropsch fuel synthesized from coal*. Fuel, 2014. 133: p. 115-122 DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.025.
113. Riaz, M. R., *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. 1 ed. 2005, West Conshohocken, PA: ASTM
114. Moulijn, J. A., *Hydrocarbon Processes in the Oil Refinery*, Industrial Catalysts - DelftChem Tech, D. U. o. T., Editor. 2003: Netherlands
115. Wesselak, V., Schabbach, T., Link, T. und Fischer, J., *Regenerative Energietechnik*. 2., erw. u.vollst. neu bearb. Aufl. 2013 ed. 2013, Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg. 862 DOI: 10.1007/978-3-642-24165-9.
116. Liu, H., Wang, Z., Wang, J., He, X., Zheng, Y., Tang, Q. und Wang, J., *Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE3-4)/ diesel blends*. Energy, 2015. 88: p. 793-800 DOI: 10.1016/j.energy.2015.05.088.
117. Demirbas, A., *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2007. 33(1): p. 1-18 DOI: 10.1016/j.pecs.2006.06.001.
118. Samsun, R. C., Pasel, J., Peters, R. und Stolten, D., *Fuel cell systems with reforming of petroleum-based and synthetic-based diesel and kerosene fuels for APU applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40(19): p. 6405-6421 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.091.
119. Pasel, J., Samsun, R. C., Peters, R., Thiele, B. und Stolten, D., *Long-term stability at fuel processing of diesel and kerosene*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(31): p. 18027-18036
120. Dabelstein, W., Reglitzky, A., Schütze, A. und Reders, K., *Automotive Fuels*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim DOI: doi:10.1002/14356007.a16_719.pub2.
121. Perry, R. H. und Green, D. W., *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th ed. ed. McGraw Hill professional. 2008, New York: McGraw-Hill
122. DEUTZ, *Technisches Rundschreiben 0199-99-01218/1 DE*. 2013, DEUTZ AG
123. Bhatelia, T., Lee, W. J., Samanta, C., Patel, J. und Bordoloi, A., *Processes for the production of oxymethylene ethers: promising synthetic diesel additives*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2017. 12(5): p. 827-837 DOI: doi:10.1002/apj.2119.
124. DIN, *EN 14214:2014-06 - Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren*. 2014, Deutsches Institut für Normung
125. ASTM, *D7467-18 , Standard Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 to B20)*. 2018, ASTM International: West Conshohocken, PA. p. 20 DOI: 10.1520/D7467-18.
126. ASTM, *D6751-15ce1 , Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*. 2015, ASTM International: West Conshohocken, PA. p. 11 DOI: 10.1520/D6751-15CE01.
127. Shell, *GTL Fuel Benefits Guide (Version 2.6)*.
128. Leitner, W., Klankermayer, J., Pischinger, S., Pitsch, H. und Kohse-Höinghaus, K., *Synthese, motorische Verbrennung, Emissionen: Chemische Aspekte des Kraftstoffdesigns*. Angewandte Chemie, 2017. 129(20): p. 5500-5544 DOI: 10.1002/ange.201607257.
129. Hoppe, F., Heuser, B., Thewes, M., Kremer, F., Pischinger, S., Dahmen, M., Hechinger, M. und Marquardt, W., *Tailor-made fuels for future engine concepts*. International Journal of Engine Research, 2016. 17(1): p. 16-27 DOI: 10.1177/1468087415603005.

130. Witzke, L., *Alternative Kraftstoffe für dieselmotorische Verbrennung aus kohlenhydrathaltigen Biomassen und basierend auf bio- und chemischkatalytischen Herstellverfahren*. AutoUni - Schriftenreihe, ed. Aktiengesellschaft, V. 2017: Volkswagen Aktiengesellschaft DOI: 10.1007/978-3-658-17676-1.
131. European Union, *Directive 2009/28/EC of the European Parliament and the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC*. Official Journal of the European Union, 2009
132. ARAL, *Technisches Produktdatenblatt: Aral Super 95*. 2010: Bochum
133. ARAL, *Technisches Produktdatenblatt: Aral Super 95 E10*. 2010: Bochum
134. ARAL, *Technisches Produktdatenblatt: Aral SuperPlus 98*. 2010: Bochum
135. Rapp, V. H., Mack, J. H., Tschann, P., Hable, W., Cattolica, R. J. und Dibble, R. W., *Research Octane Numbers of Primary and Mixed Alcohols from Biomass-Based Syngas*. Energy & Fuels, 2014. 28(5): p. 3185-3191 DOI: 10.1021/ef5001453.
136. Ghosh, P., Hickey, K. J. und Jaffe, S. B., *Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45(1): p. 337-345 DOI: 10.1021/ie050811h.
137. *Energy Policy Act of 2005*, Congress, U. S. o. A., Editor. 2005
138. EPA, *State Actions Banning MTBE (Statewide)*, Agency, U. S. E. P., Editor. 2007
139. *Executive Order D-5-99 by the Governor of the State of California*, California, E. D. S. o., Editor. 1999
140. EPA, *Gasoline Composition Regulations Affecting LUST Sites (EPA/600/R-10/001)*, Agency, U. S. E. P., Editor. 2010: Athens, Georgia
141. *Energy policy act of 1992*, Congress, U. S. o. A., Editor. 1992
142. DIN, *EN 15376 Automotive fuels - Ethanol as a blending component for petrol - Requirements and test methods; German version*. 2014
143. ACEA, *Ethanol Guideline*, Committee, W. F. C., Editor. 2009
144. Frobese, D.-H. *Neue Bio-Kraftstoffe - Problematik hinsichtlich des Explosionsschutzes*. [Zugriff am 09.08.2018; Verfügbar über: https://www.netinform.org/GW/files/pdf/11_Frobese.pdf.
145. Buddenberg, T., Bergins, C. und Harp, G., *Production of methanol from industry process gases*. Stahl und Eisen, 2016. 136(6): p. 61-66
146. Sigurbjörnsson, O., *Sustainable Fuels and Chemicals by Carbon Recycling*, in *Guest Lecture, University of Iceland*. 2015: Iceland
147. ASTM, *D5797-17, Standard Specification for Methanol Fuel Blends (M51–M85) for Methanol-Capable Automotive Spark-Ignition Engines*. 2017, ASTM International: West Conshohocken, PA DOI: 10.1520/D5797-17.
148. Reuss, G., Disteldorf, W., Gamer, A. O. und Hilt, A., *Formaldehyde*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 15. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA DOI: 10.1002/14356007.a11_619.
149. IMPCA, *Methanol Reference Specification*. 2015, International Methanol Producers & Consumers Association: Brüssel
150. ASTM, *D1152 - Standard Specification for Methanol (Methyl Alcohol)*. 2012, ASTM International: West Conshohocken, PA DOI: 10.1520/D1152-06R12.
151. ASTM, *Standard Specification for Butanol for Blending with Gasoline for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*. 2017, ASTM International: West Conshohocken, PA DOI: 10.1520/D7862-17.
152. *Kerosene/Jet Fuel Category Assessment Document (Submitted to the US EPA by The American Petroleum Institute, Petroleum HPV Testing Group)*. 2010
153. Csonka, S., *Sustainable Alternative Jet Fuel - The "real potential" of technologies under development*, in *Aircraft Noise and Emissions Reduction Symposium (ANERS)*. 2017: Virginia
154. Holladay, J., Albrecht, K. und Hallen, R. *Renewable routes to jet fuel*. in *Japan Aviation Environmental Workshop - Innovative Concepts for Carbon Neutral Growth*. 2014. Japan.
155. Samsun, R. C., *Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 11. 2008, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. VII, 218 S.
156. König, D. H., *Techno-ökonomische Prozessbewertung der Herstellung synthetischen Flugturbinentreibstoffes aus CO₂ und H₂ in Fakultät für Energie-, Verfahrens-, und Biotechnik*. 2016, Universität Stuttgart
157. Hileman, J. I. und Stratton, R. W., *Alternative jet fuel feasibility*. Transport Policy, 2014. 34: p. 52–62 DOI: 10.1016/j.tranpol.2014.02.018.
158. Blakey, S., Rye, L. und Wilson, C. W., *Aviation gas turbine alternative fuels: A review*. Proceedings of the Combustion Institute, 2011. 33(2): p. 2863-2885 DOI: doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.011.
159. DeWitt, M. J., Corporan, E., Graham, J. und Minus, D., *Effects of Aromatic Type and Concentration in Fischer–Tropsch Fuel on Emissions Production and Material Compatibility*. Energy & Fuels, 2008. 22(4): p. 2411-2418 DOI: 10.1021/ef8001179.

160. ASTM, *D7566-16b, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*. 2016, ASTM International: West Conshohocken, PA. p. 34 DOI: 10.1520/D7566-18.
161. West, Z. J., *Studies of Jet Fuel Autoxidation Chemistry: Catalytic Hydroperoxide Decomposition & High Heat Flux Effects*. 2011, University of Dayton
162. Mawhood, R., Gazis, E., de Jong, S., Hoefnagels, R. und Slade, R., *Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2016. 10(4): p. 462-484 DOI: doi:10.1002/bbb.1644.
163. Schmidt, P., Weindorf, W., Roth, A., Batteiger, V. und Riegel, F., *Power-to-Liquids - Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel*. 2016, German Environment Agency
164. Csonka, S. *Sustainability Alternative Jet Fuel - Scene Setting discussion*. in DOE / EERE / BETO SAJF Workshop. 2016. Macon, Georgia: CAAFI.
165. ASTM, *D4054-17, Standard Practice for Evaluation of New Aviation Turbine Fuels and Fuel Additives*. 2017, ASTM International: West Conshohocken, Pennsylvania. p. 40 DOI: 10.1520/D4054-17.
166. DOE. *PNNL technology clears way for ethanol-derived jet fuel (ASTM International updates standard for alcohol-to-jet synthetic paraffinic kerosene based on fuel produced by PNNL partner LanzaTech)*. 2018 [Zugriff am 14.08.2018; Verfügbar über: <https://www.pnnl.gov/news/release.aspx?id=4511>].
167. CAAFI, *Fuel Readiness Level*. 2010, Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative
168. Mohd Noh, H., Mohd Tahir, M. N. und Yahya, N., *Commercial Aviation Alternative Fuel and a Review on its Fuel Readiness Level*. Science International (Lahore), 2017. 29(5): p. 4
169. Sasol, *Gas-to-Liquid - Value through excellence. Unlock the full value of natural gas*. Sasol North America Inc.,
170. Moses, C. A., *Comparative Evaluation of Semi-Synthetic Jet Fuels (Final Report of CRC Project No. AV-2-04a)*. 2008, U.S. Air Force Research Laboratories: New Braunfels, Texas
171. *A380 GTL Test Flights Kicks Off Airbus Alternative Fuel Flight Test Program*, in Green Car Congress. 2008
172. Chiamonti, D., Prussi, M., Buffi, M. und Tacconi, D., *Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels*. Applied Energy, 2014. 136: p. 767-774 DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.08.065.
173. Corporan, E., DeWitt, M. J., Klingshirn, C. D., Anneken, D., Shafer, L. und Streibich, R., *Comparisons of Emissions Characteristics of Several Turbine Engines Burning Fischer-Tropsch and Hydroprocessed Esters and Fatty Acids Alternative Jet Fuels*. 2012(44687): p. 425-436 DOI: 10.1115/GT2012-68656.
174. Wood, D. A., Nwaoha, C. und Towler, B. F., *Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012. 9: p. 196-208 DOI: 10.1016/j.jngse.2012.07.001.
175. Hindman, M., *ExxonMobil methanol to gasoline (MTG)*, in Syngas Technology Conference. 2017: Colorado Springs
176. Helton, T. H., Mitch. *Methanol to Gasoline Technology - An Alternative for Liquid Fuel Production*. in GTL Technology Forum 2014. 2014. Houston, Texas.
177. Chang, C. D., *The New Zealand Gas-to-Gasoline plant: An engineering tour de force*. Catalysis Today, 1992. 13(1): p. 103-111 DOI: 10.1016/0920-5861(92)80190-X.
178. ExxonMobil, *Methanol to Gasoline - Proven process. Proven plants. Proven performance*. 2014
179. Glebova, O., *Gas to Liquids—Historical Development and Future Prospects*. 2013
180. Haarlemmer, G., Boissonnet, G., Peduzzi, E. und Setier, P.-A., *Investment and production costs of synthetic fuels – A literature survey*. Energy, 2014. 66: p. 667-676 DOI: 10.1016/j.energy.2014.01.093.
181. Nigam, P. S. und Singh, A., *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Progress in Energy and Combustion Science, 2011. 37(1): p. 52-68 DOI: 10.1016/j.pecs.2010.01.003.
182. Hurisettey, V. R., Dalai, A. K. und Kozinski, J., *Alcohols as alternative fuels: An overview*. Applied Catalysis A: General, 2011. 404(1): p. 1-11 DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.021.
183. Müller-Langer, F., Majer, S. und O'Keeffe, S., *Benchmarking biofuels—a comparison of technical, economic and environmental indicators*. Energy, Sustainability and Society, 2014. 4(1): p. 20 DOI: 10.1186/s13705-014-0020-x.
184. Ajanovic, A., *Renewable fuels – A comparative assessment from economic, energetic and ecological point-of-view up to 2050 in EU-countries*. Renewable Energy, 2013. 60: p. 733-738 DOI: 10.1016/j.renene.2013.06.012.
185. Seiler, J.-M., Hohwiler, C., Imbach, J. und Luciani, J.-F., *Technical and economical evaluation of enhanced biomass to liquid fuel processes*. Energy, 2010. 35(9): p. 3587-3592 DOI: 10.1016/j.energy.2010.04.048.
186. Baliban, R. C., Elia, J. A. und Floudas, C. A., *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*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. 49(16): p. 7343-7370 DOI: 10.1021/ie100063y.

187. Hillestad, M., Ostadi, M., Alamo Serrano, G. d., Rytter, E., Austbø, B., Pharoah, J. G. und Burheim, O. S., *Improving carbon efficiency and profitability of the biomass to liquid process with hydrogen from renewable power*. Fuel, 2018. 234: p. 1431-1451 DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.004.
188. Albrecht, F. G., König, D. H., Baucks, N. und Dietrich, R.-U., *A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study*. Fuel, 2017. 194: p. 511-526 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.12.003.
189. Kim, Y.-D., Yang, C.-W., Kim, B.-J., Moon, J.-H., Jeong, J.-Y., Jeong, S.-H., Lee, S.-H., Kim, J.-H., Seo, M.-W., Lee, S.-B., Kim, J.-K. und Lee, U.-D., *Fischer–tropsh diesel production and evaluation as alternative automotive fuel in pilot-scale integrated biomass-to-liquid process*. Applied Energy, 2016. 180: p. 301-312 DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.07.095.
190. Porosoff, M. D., Yan, B. und Chen, J. G., *Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities*. Energy & Environmental Science, 2016. 9(1): p. 62-73 DOI: 10.1039/C5EE02657A.
191. Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X. und Song, C., *A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts*. RSC Advances, 2018. 8(14): p. 7651-7669 DOI: 10.1039/C7RA13546G.
192. Yuan, Z., Eden, M. R. und Gani, R., *Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. 55(12): p. 3383-3419 DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03277.
193. Pacheco, M. A. und Marshall, C. L., *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive*. Energy & Fuels, 1997. 11(1): p. 2-29 DOI: 10.1021/ef9600974.
194. Zhang, G. D., Liu, H., Xia, X. X., Zhang, W. G. und Fang, J. H., *Effects of dimethyl carbonate fuel additive on diesel engine performances*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 2005. 219(7): p. 897-903 DOI: 10.1243/095440705x28358.
195. Abdalla, A. und Liu, D., *Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review*. Energies, 2018. 11(6): p. 1552.
196. Durbin, T. D., Karavalakis, G., Johnson, K. C., Cocker, D. R., Yang, J., Yu, J. und Kumar, S., *Evaluating the Viability of Dimethyl Carbonate as an Alternative Fuel for the Transportation*. 2017, National Center for Sustainable Transportation.
197. Ren, Y., Huang, Z., Miao, H., Di, Y., Jiang, D., Zeng, K., Liu, B. und Wang, X., *Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends*. Fuel, 2008. 87(12): p. 2691-2697 DOI: 10.1016/j.fuel.2008.02.017.
198. Grinberg Dana, A., Elishav, O., Bardow, A., Shter, G. E. und Grader, G. S., *Stickstoffbasierte Kraftstoffe: eine "Power-to-Fuel-to-Power"-Analyse*. Angewandte Chemie, 2016. 128(31): p. 8942-8949 DOI: 10.1002/ange.201510618.
199. Schnülle, C., von Gleich, A., Gößling-Reisemann, S., Kijes, K., Nikolic, I., Stührmann, T. und Thier, P., *Optionen für die Integration von Power-to-Fuel in den Energiewendeprozess aus einer sozioökonomischen Perspektive*. Vierteljahrshefte zur Wirtschaftsforschung, 2016. 85(4): p. 53-74 DOI: 10.3790/vjh.85.4.53.
200. Sheldon, R. A. und Woodley, J. M., *Role of Biocatalysis in Sustainable Chemistry*. Chemical Reviews, 2018. 118(2): p. 801-838 DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00203.
201. Marshall, C. W., LaBelle, E. V. und May, H. D., *Production of fuels and chemicals from waste by microbiomes*. Current Opinion in Biotechnology, 2013. 24(3): p. 391-397 DOI: 10.1016/j.copbio.2013.03.016.
202. Schlager, S., Fuchsbaauer, A., Haberbauer, M., Neugebauer, H. und Sariciftci, N. S., *Carbon dioxide conversion to synthetic fuels using biocatalytic electrodes*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. 5(6): p. 2429-2443 DOI: 10.1039/c6ta07571a.
203. Gai, S., Yu, J., Yu, H., Eagle, J., Zhao, H., Lucas, J., Doroodchi, E. und Moghtaderi, B., *Process simulation of a near-zero-carbon-emission power plant using CO₂ as the renewable energy storage medium*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. 47: p. 240-249 DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.02.001.
204. van Nguyen, N. und Blum, L., *Syngas and Synfuels from H₂ O and CO₂: Current Status*. Chemie Ingenieur Technik, 2015. 87(4): p. 354-375 DOI: 10.1002/cite.201400090.
205. Qiao, J., Liu, Y., Hong, F. und Zhang, J., *A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels*. Chemical Society Reviews, 2014. 43(2): p. 631-675 DOI: 10.1039/C3CS60323G.
206. Mohammadi, M., Najafpour, G. D., Younesi, H., Lahijani, P., Uzir, M. H. und Mohamed, A. R., *Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. 15(9): p. 4255-4273 DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.124.
207. Roy, P. und Dutta, A., *A Review of Life Cycle of Ethanol Produced from Biosyngas*. Bioethanol, 2013. 1(1) DOI: 10.2478/bioeth-2013-0001.
208. Hori, Y., *Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vayenas, C. G., et al., Editors. 2008, Springer New York: New York, NY. p. 89-189 DOI: 10.1007/978-0-387-49489-0_3.

209. Schmid, B., Reller, C., Neubauer, S., Fleischer, M., Dorta, R. und Schmid, G., *Reactivity of Copper Electrodes towards Functional Groups and Small Molecules in the Context of CO₂ Electro-Reductions*. Catalysts, 2017. 7(5): p. 161
210. Saba, S. M., Müller, M., Robinus, M. und Stolten, D., *The investment costs of electrolysis – A comparison of cost studies from the past 30 years*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. 43(3): p. 1209-1223 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.115.
211. Becker, W. L., Braun, R. J., Penev, M. und Melaina, M., *Production of Fischer–Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units*. Energy, 2012. 47(1): p. 99–115 DOI: 10.1016/j.energy.2012.08.047.
212. Cinti, G., Baldinelli, A., Di Michele, A. und Desideri, U., *Integration of Solid Oxide Electrolyzer and Fischer-Tropsch: A sustainable pathway for synthetic fuel*. Applied Energy, 2016. 162: p. 308-320 DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.053.
213. Stempien, J. P., Ni, M., Sun, Q. und Chan, S. H., *Thermodynamic analysis of combined Solid Oxide Electrolyzer and Fischer–Tropsch processes*. Energy, 2015. 81: p. 682-690 DOI: 10.1016/j.energy.2015.01.013.
214. Detz, R. J., Reek, J. N. H. und van der Zwaan, B. C. C., *The future of solar fuels: when could they become competitive?* Energy & Environmental Science, 2018 DOI: 10.1039/c8ee00111a.
215. Ridjan, I., Mathiesen, B. V., Connolly, D. und Duić, N., *The feasibility of synthetic fuels in renewable energy systems*. Energy, 2013. 57: p. 76-84 DOI: 10.1016/j.energy.2013.01.046.
216. Fouih, Y. E. und Bouallou, C., *Recycling of Carbon Dioxide to Produce Ethanol*. Energy Procedia, 2013. 37(Supplement C): p. 6679-6686 DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.600.
217. Zheng, Y., Wang, J., Yu, B., Zhang, W., Chen, J., Qiao, J. und Zhang, J., *A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology*. Chemical Society Reviews, 2017. 46(5): p. 1427-1463 DOI: 10.1039/C6CS00403B.
218. Ridjan, I., Mathiesen, B. V. und Connolly, D., *Synthetic fuel production costs by means of solid oxide electrolysis cells*. Energy, 2014. 76: p. 104-113
219. Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. und Stolten, D., *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. 38(12): p. 4901-4934 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
220. Atsonios, K., Panopoulos, K., Grammelis, P. und Kakaras, E., *Exergetic comparison of CO₂ capture techniques from solid fossil fuel power plants*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. 45(Supplement C): p. 106-117 DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.12.022.
221. Harp, G., Tran, K. C., Sigurbjornsson, O., Bergins, C., Buddenberg, T., Drach, I. und Koytsoumpa, E. I., *Application of Power to Methanol Technology to Integrated Steelworks for Profitability, Conversion Efficiency, and CO₂ Reduction*, in METEC. 2015: Düsseldorf
222. Wolf, A., Jess, A. und Kern, C., *Syngas Production via Reverse Water–Gas Shift Reaction over a Ni–Al₂O₃ Catalyst: Catalyst Stability, Reaction Kinetics, and Modeling*. Chemical Engineering & Technology, 2016. 39(6): p. 1040-1048 DOI: 10.1002/ceat.201500548.
223. Unde, R. B., *Kinetics and Reaction Engineering Aspects of Syngas Production by the Heterogeneously Catalysed Reverse Water Gas Shift Reaction*. 2012
224. Kaiser, P., Unde, R. B., Kern, C. und Jess, A., *Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis*. Chemie Ingenieur Technik, 2013. 85(4): p. 489–499 DOI: 10.1002/cite.201200179.
225. Daza, Y. A. und Kuhn, J. N., *CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels*. RSC Advances, 2016. 6(55): p. 49675-49691 DOI: 10.1039/C6RA05414E.
226. Pöhlmann, F., Kaiser, P., Kern, C. und Jess, A., *Effect of CO₂ and H₂O content in syngas on activity and selectivity of a cobalt based Fischer-Tropsch synthesis catalyst*. in DGMK Tagungsbericht. 2013.
227. König, D. H., Baucks, N., Dietrich, R.-U. und Wörner, A., *Simulation and evaluation of a process concept for the generation of synthetic fuel from CO₂ and H₂*. Energy, 2015. 91: p. 833–841 DOI: 10.1016/j.energy.2015.08.099.
228. Weber, M., *Power-to-Gas in Deutschland und NRW*. in Wasserstoff- ein wichtiger Baustein der Sektorkopplung. 2018. Forschungszentrum Jülich.
229. Dimitriou, I., Garcia-Gutierrez, P., Elder, R. H., Cuellar-Franca, R. M., Azapagic, A. und Allen, R. W. K., *Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: process and economic analysis*. Energy & Environmental Science, 2015. 8(6): p. 1775-1789 DOI: 10.1039/C4EE04117H.
230. Bao, B., El-Halwagi, M. M. und Elbashir, N. O., *Simulation, integration, and economic analysis of gas-to-liquid processes*. Fuel Processing Technology, 2010. 91(7): p. 703-713 DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.02.001.
231. van Vliet, O. P. R., Faaij, A. P. C. und Turkenburg, W. C., *Fischer-Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis*. Energy Conversion and Management, 2009. 50(4): p. 855-876 DOI: 10.1016/j.enconman.2009.01.008.
232. Rostrup-Nielsen, J. R., *Syngas in perspective*. Catalysis Today, 2002. 71(3–4): p. 243-247 DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00454-0.

233. Wurzel, T. *Lurgi MegaMethanol Technology - Delivering the building blocks for the future fuel and monomer demand*. in DGMK Conference "Synthesis Gas Chemistry". 2006. Hamburg.
234. Aasberg-Petersen, K., Christensen, T. S., Stub Nielsen, C. und Dybkjær, I., *Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications*. Fuel Processing Technology, 2003. 83(1–3): p. 253-261 DOI: 10.1016/S0378-3820(03)00073-0.
235. Zahedi nezhad, M., Rowshanzamir, S. und Eikani, M. H., *Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(3): p. 1292-1300 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.091.
236. Dry, M. und Steynberg, A., *Fischer-Tropsch Technology, Volume 152*. 1 ed. 2004: Elsevier Science. 722
237. Arku, P., Regmi, B. und Dutta, A., *A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels: Recent advances in catalyst development and kinetic modelling*. Chemical Engineering Research and Design, 2018. 136: p. 385-402 DOI: 10.1016/j.cherd.2018.05.044.
238. Rafati, M., Wang, L., Dayton, D. C., Schimmel, K., Kabadi, V. und Shahbazi, A., *Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding*. Energy Conversion and Management, 2017. 133: p. 153-166 DOI: 10.1016/j.enconman.2016.11.051.
239. Breuer, J. L., *Analyse und Bewertung der Synthese von Alkoholen auf Basis erneuerbaren Stroms und CO₂ zur Nutzung als Verkehrskraftstoffe*. 2017, RWTH Aachen
240. Yanowitz, J., Christensen, E. und McCormick, R. L., *Utilization of Renewable Oxygenates as Gasoline Blending Components*. 2011, National Renewable Energy Laboratory
241. Cai, L., Uygun, Y., Togbé, C., Pitsch, H., Olivier, H., Dagaut, P. und Sarathy, S. M., *An experimental and modeling study of n-octanol combustion*. Proceedings of the Combustion Institute, 2015. 35(1): p. 419-427 DOI: doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.088.
242. Rajesh Kumar, B., Saravanan, S., Rana, D. und Nagendran, A., *A comparative analysis on combustion and emissions of some next generation higher-alcohol/diesel blends in a direct-injection diesel engine*. Energy Conversion and Management, 2016. 119(Supplement C): p. 246-256 DOI: 10.1016/j.enconman.2016.04.053.
243. Geng, P., Cao, E., Tan, Q. und Wei, L., *Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 71: p. 523-534 DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.080.
244. Rajesh Kumar, B. und Saravanan, S., *Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 60: p. 84-115 DOI: 10.1016/j.rser.2016.01.085.
245. Ma, Y., Huang, S., Huang, R., Zhang, Y. und Xu, S., *Ignition and combustion characteristics of n-pentanol–diesel blends in a constant volume chamber*. Applied Energy, 2017. 185, Part 1: p. 519-530 DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.11.002.
246. Trindade, W. R. d. S. und Santos, R. G. d., *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 DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.213.
247. Hansen, A. C., Zhang, Q. und Lyne, P. W., *Ethanol-diesel fuel blends -- a review*. Bioresource Technology, 2005. 96(3) DOI: 10.1016/j.biortech.2004.04.007.
248. No, S.-Y., *Application of isobutanol in advanced CI engines – A review*. Fuel, 2016. 183: p. 641-658 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.06.121.
249. Menrad, H. und König, A., *Alkoholkraftstoffe*. Innovative Energietechnik. 1982: Springer-Verlag/Wien
250. Vinod Babu, M., Madhu Murthy, K. und Amba Prasad Rao, G., *Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 78: p. 1068-1088 DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.038.
251. Yusri, I. M., Mamat, R., Najafi, G., Razman, A., Awad, O. I., Azmi, W. H., Ishak, W. F. W. und Shaiful, A. I. M., *Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 77: p. 169-181 DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.080.
252. Wallner, T., Ickes, A. und Lawyer, K., *Analytical Assessment of C2–C8 Alcohols as Spark-Ignition Engine Fuels*. 2013. 191: p. 15-26 DOI: 10.1007/978-3-642-33777-2_2.
253. Sayin, C., Ozsezen, A. N. und Canakci, M., *The influence of operating parameters on the performance and emissions of a DI diesel engine using methanol-blended-diesel fuel*. Fuel, 2010. 89(7): p. 1407-1414 DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.035.
254. Zhen, X. und Wang, Y., *An overview of methanol as an internal combustion engine fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 52: p. 477-493 DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.083.
255. Awad, O. I., Mamat, R., Ali, O. M., Sidik, N. A. C., Yusaf, T., Kadirgama, K. und Kettner, M., *Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 82(Part 3): p. 2586-2605 DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.074.

256. Kerschgens, B., Cai, L., Pitsch, H., Heuser, B. und Pischinger, S., *Di-n-buthylether, n-octanol, and n-octane as fuel candidates for diesel engine combustion*. Combustion and Flame, 2016. 163: p. 66-78 DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.09.001.
257. Janssen, A. J., Kremer, F. W., Baron, J. H., Muether, M., Pischinger, S. und Klankermayer, J., *Tailor-Made Fuels from Biomass for Homogeneous Low-Temperature Diesel Combustion*. Energy & Fuels, 2011. 25(10): p. 4734-4744 DOI: 10.1021/ef2010139.
258. Rajesh Kumar, B., Saravanan, S., Rana, D., Anish, V. und Nagendran, A., *Effect of a sustainable biofuel – n-octanol – on the combustion, performance and emissions of a DI diesel engine under naturally aspirated and exhaust gas recirculation (EGR) modes*. Energy Conversion and Management, 2016. 118(Supplement C): p. 275-286 DOI: 10.1016/j.enconman.2016.04.001.
259. Zubel, M., Heuser, B. und Pischinger, S., *1-Octanol Tailor-made Fuel for Lower Soot Emissions*. MTZ worldwide, 2017. 78(3): p. 58-61 DOI: 10.1007/s38313-016-0178-z.
260. Heuser, B., Laible, T., Jakob, M., Kremer, F. und Pischinger, S., *C8-Oxygenates for Clean Diesel Combustion*. 2014, SAE International DOI: 10.4271/2014-01-1253.
261. Behr, A., Agar, D. W. und Jörissen, J., *Einführung in die Technische Chemie*. 2010, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag DOI: 10.1007/978-3-8274-2195-1.
262. Behr, A., *Ziegler Processes*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA DOI: 10.1002/14356007.a28_505.
263. Falbe, J., Bahrmann, H., Lipps, W. und Mayer, D., *Alcohols, Aliphatic*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA DOI: 10.1002/14356007.a01_279.
264. Patankar, S. C. und Yadav, G. D., *Cascade engineered synthesis of 2-ethyl-1-hexanol from n-butanol and 2-methyl-1-pentanol from n-propanol using combustion synthesized Cu/Mg/Al mixed metal oxide trifunctional catalyst*. Catalysis Today, 2017 DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.008.
265. Luk, H. T., Mondelli, C., Ferre, D. C., Stewart, J. A. und Perez-Ramirez, J., *Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas*. Chemical Society Reviews, 2017. 46(5): p. 1358-1426 DOI: 10.1039/C6CS00324A.
266. Sahoo, R. K., *Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from Syngas*, in *Chemical Engineering*. 2015, Lehigh University
267. Fang, K., Li, D., Lin, M., Xiang, M., Wei, W. und Sun, Y., *A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas*. Catalysis Today, 2009. 147(2): p. 133-138 DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.038.
268. Xiang, Y. und Kruse, N., *Cobalt–copper based catalysts for higher terminal alcohols synthesis via Fischer–Tropsch reaction*. Journal of Energy Chemistry, 2016. 25(6): p. 895-906 DOI: 10.1016/j.jechem.2016.09.014.
269. Blank, J. H., Hembre, R., Ponasik, J. und Cole-Hamilton, D. J., *Alternative pathways in the ruthenium catalysed hydrogenation of CO to alcohols*. Catalysis Science & Technology, 2014. 4(1): p. 218-223 DOI: 10.1039/c3cy00423f.
270. Li, D., Yang, C., Li, W., Sun, Y. und Zhong, B., *Ni/ADM: a high activity and selectivity to C2+OH catalyst for catalytic conversion of synthesis gas to C1-C5 mixed alcohols*. Topics in Catalysis, 2005. 32(3): p. 233-239 DOI: 10.1007/s11244-005-2901-x.
271. Subramani, V. und Gangwal, S. K., *A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol*. Energy & Fuels, 2008. 22(2): p. 814-839 DOI: 10.1021/ef700411x.
272. Otto, A., *Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der Chemischen Industrie*. Schriftenreihe des Forschungszentrums Jülich : Reihe Energie & Umwelt. 2015, Jülich: Forschungszentrum Jülich. VIII, 272 S
273. Al-Kalbani, H., Xuan, J., García, S. und Wang, H., *Comparative energetic assessment of methanol production from CO₂: Chemical versus electrochemical process*. Applied Energy, 2016. 165: p. 1-13 DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.12.027.
274. da Silva, R. J., Pimentel, A. F., Monteiro, R. S. und Mota, C. J. A., *Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅*. Journal of CO₂ Utilization, 2016: p. 83-88 DOI: 10.1016/j.jcou.2016.01.006.
275. Van-Dal, É. S. und Bouallou, C., *Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation*. Journal of Cleaner Production, 2013. 57: p. 38-45 DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.008.
276. Atsonios, K., Panopoulos, K. D. und Kakaras, E., *Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. 41(4): p. 2202-2214 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.074.
277. Zhang, C., Jun, K.-W., Gao, R., Kwak, G. und Park, H.-G., *Carbon dioxide utilization in a gas-to-methanol process combined with CO₂/Steam-mixed reforming: Techno-economic analysis*. Fuel, 2017. 190: p. 303-311 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.11.008.
278. Zhang, C., Jun, K.-W., Kwak, G., Lee, Y.-J. und Park, H.-G., *Efficient utilization of carbon dioxide in a gas-to-methanol process composed of CO₂/steam-mixed reforming and methanol synthesis*. Journal of CO₂ Utilization, 2016. 16: p. 1-7 DOI: 10.1016/j.jcou.2016.05.005.

279. Liu, Y., Murata, K., Inaba, M. und Takahara, I., *Synthesis of ethanol from methanol and syngas through an indirect route containing methanol dehydrogenation, DME carbonylation, and methyl acetate hydrogenolysis*. Fuel Processing Technology, 2013. 110: p. 206-213 DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.12.016.
280. Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., Weiss, G. und Witte, C., *Methanol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA DOI: 10.1002/14356007.a16_465.pub3.
281. Waugh, K. C., *Methanol synthesis*. Catalysis Letters, 2012. 142: p. 1153+
282. Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A. und Tzimas, E., *Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment*. Applied Energy, 2016. 161: p. 718–732 DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.07.067.
283. Buddenberg, T., Bergins, C. und Schmidt, S., *Power to fuel as a sustainable business model for cross-sectorial energy storage in industry and power plants*, in *5th Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Fuels, Chemistry and Polymers*. 2016: Cologne, Germany
284. CRI. *Carbon Recycling International - George Olah Plant*. [Zugriff am 04/25/2018; Verfügbar über: <http://carbonrecycling.is/george-olah/>].
285. MCI. *Mitsui Chemicals to Establish a Pilot Facility to Study a Methanol Synthesis Process from CO₂*. [Zugriff am 04/25/2018; Verfügbar über: <https://www.mitsuichem.com/en/release/2008/080825e.htm>].
286. CRI. *Carbon Recycling International: Commercial Scale Plants*. 2018 [Zugriff am 04/25/2018 2018]; Verfügbar über: <http://carbonrecycling.is/commercial-scale/>.
287. Jadhav, S. G., Vaidya, P. D., Bhanage, B. M. und Joshi, J. B., *Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies*. Chemical Engineering Research and Design, 2014. 92(11): p. 2557-2567 DOI: 10.1016/j.cherd.2014.03.005.
288. Bertau, M., Räuchle, K. und Offermanns, H., *Methanol – die Basischemikalie*. Chemie in unserer Zeit, 2015. 49(5): p. 312-329 DOI: doi:10.1002/ciuz.201500689.
289. Olah, G. A., Goeppert, A. und Prakash, G. K. S., *Beyond Oil and Gas: The Methanol economy*. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. 290
290. Bozzano, G. und Manenti, F., *Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2016. 56: p. 71-105 DOI: 10.1016/j.peccs.2016.06.001.
291. Pontzen, F., Liebner, W., Gronemann, V., Rothaemel, M. und Ahlers, B., *CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production*. Catalysis Today, 2011. 171(1): p. 242-250 DOI: doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.049.
292. Martin, O., Martín, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D. und Pérez-Ramírez, J., *Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. 55(21): p. 6261-6265 DOI: 10.1002/anie.201600943.
293. Marlin, D. S., Sarron, E. und Sigurbjörnsson, Ó., *Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol Synthesis*. Frontiers in Chemistry, 2018. 6(446) DOI: 10.3389/fchem.2018.00446.
294. Rodriguez, J. A., Liu, P., Stacchiola, D. J., Senanayake, S. D., White, M. G. und Chen, J. G., *Hydrogenation of CO₂ to Methanol: Importance of Metal–Oxide and Metal–Carbide Interfaces in the Activation of CO₂*. ACS Catalysis, 2015. 5(11): p. 6696-6706 DOI: 10.1021/acscatal.5b01755.
295. Saeidi, S., Amin, N. A. S. und Rahimpour, M. R., *Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments*. Journal of CO₂ Utilization, 2014. 5: p. 66-81 DOI: 10.1016/j.jcou.2013.12.005.
296. Olah, G. A., Goeppert, A. und Prakash, G. S., *Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons*. Journal of Organic Chemistry, 2009. 74(2): p. 487-498 DOI: 10.1021/jo801260f.
297. Hansen, J. B. und Højlund Nielsen, P. E., *Methanol Synthesis*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, Wiley-VCH: Weinheim. p. 2920-2949 DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0148.
298. CAC, *Verfahren zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Benzin, aus Synthesegas (DE 10 2009 046 790 B4)*. 2012: Germany. p. 26
299. Gale, J., *IEAGHG Information Paper: 2016-IP4; Developments in Renewable Methanol Production*. 2016, IEAGHG
300. Schröder, J., *Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas*. 2012, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg: Heidelberg
301. Kosaric, N., Duvnjak, Z., Farkas, A., Sahm, H., Bringer-Meyer, S. und Goebel, M., *Otto Dieter Ethanol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2007, Wiley-VCH: Weinheim
302. He, X., *CO₂ Hydrogenation for Ethanol Production: A Thermodynamic Analysis*. International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering, 2017. 5(6): p. 145-152 DOI: doi: 10.11648/j.ogce.20170506.14.

303. Villanueva Perales, A. L., Reyes Valle, C., Ollero, P. und Gómez-Barea, A., *Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification*. Energy, 2011. 36(7): p. 4097-4108 DOI: 10.1016/j.energy.2011.04.037.
304. Xu, D., Zhang, H., Ma, H., Qian, W. und Ying, W., *Effect of Ce promoter on Rh-Fe/TiO₂ catalysts for ethanol synthesis from syngas*. Catalysis Communications, 2017. 98: p. 90-93 DOI: 10.1016/j.catcom.2017.03.019.
305. Liu, Y.-J., Zuo, Z.-J., Li, C., Deng, X. und Huang, W., *Effect of preparation method on CuZnAl catalysts for ethanol synthesis from syngas*. Applied Surface Science, 2015. 356: p. 124-127 DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.039.
306. Phillips, S., Aden, A., Jechura, J., Dayton, D. und Eggeman, T., *Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass*. 2007, National Renewable Energy Laboratory
307. Guo, W., Li, G., Zheng, Y. und Wang, S., *Simulation Study of Thermochemical Process from Biomass to Higher Alcohols*. Energy & Fuels, 2016. 30(11): p. 9440-9450 DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01687.
308. Atsonios, K., Panopoulos, K. D. und Kakaras, E., *Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. 41(2): p. 792-806 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.001.
309. Larson, E. D., *A Cost-Benefit Assessment of Gasification-Based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry*. 2006
310. Atsonios, K., Christodoulou, C., Koytsoumpa, E. I., Panopoulos, K. D. und Kakaras, E., *Plant design aspects of catalytic biosyngas conversion to higher alcohols*. Biomass and Bioenergy, 2013. 53: p. 54-64 DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.01.035.
311. Gunturu, A. K., Kugler, E. L., Cropley, J. B. und Dadyburjor, D. B., *A Kinetic Model for the Synthesis of High-Molecular-Weight Alcohols over a Sulfided Co-K-Mo/C Catalyst*. 1998
312. Portillo Crespo, M. A., Villanueva Perales, A. L., Vidal-Barrero, F. und Campoy, M., *Effects of methanol co-feeding in ethanol synthesis from syngas using alkali-doped MoS₂ catalysts*. Fuel Processing Technology, 2015. 134: p. 270-274 DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.02.006.
313. Elliott, D. J. und Pennella, F., *Mechanism of ethanol formation from synthesis gas over CuO/ZnO/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 1988. 114(1): p. 90-99 DOI: 10.1016/0021-9517(88)90011-5.
314. Portillo, M. A., Perales, A. L. V., Vidal-Barrero, F. und Campoy, M., *A kinetic model for the synthesis of ethanol from syngas and methanol over an alkali-Co doped molybdenum sulfide catalyst: Model building and validation at bench scale*. Fuel Processing Technology, 2016. 151: p. 19-30 DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.05.027.
315. Xu, M. und Iglesia, E., *Carbon-Carbon Bond Formation Pathways in CO Hydrogenation to Higher Alcohols*. Journal of Catalysis, 1999. 188(1): p. 125-131 DOI: 10.1006/jcat.1999.2650.
316. Lu, P., Yang, G., Tanaka, Y. und Tsubaki, N., *Ethanol direct synthesis from dimethyl ether and syngas on the combination of noble metal impregnated zeolite with Cu/ZnO catalyst*. Catalysis Today, 2014. 232: p. 22-26 DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.042.
317. Wei, Q., Yang, G., Gao, X., Tan, L., Ai, P., Zhang, P., Lu, P., Yoneyama, Y. und Tsubaki, N., *A facile ethanol fuel synthesis from dimethyl ether and syngas over tandem combination of Cu-doped HZSM35 with Cu-Zn-Al catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2017. 316: p. 832-841 DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.019.
318. Li, X., Wang, S., Zhu, Y., Chen, G. und Yang, G., *Density functional theory study of ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas over cobalt catalyst*. Molecular Catalysis, 2017. 432: p. 115-124 DOI: 10.1016/j.mcat.2017.02.014.
319. Wender, I., Friedel, R. A. und Orchin, M., *Ethanol from Methanol*. Science, 1951. 113(2930): p. 206-207 DOI: 10.1126/science.113.2930.206.
320. Papa, A. J., *Propanols*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim DOI: 10.1002/14356007.a22_173.pub2.
321. OXEA. *Welcome to OXEA - Company Presentation*. 2017.
322. Ahlers, S. J., Pohl, M. M., Holena, M., Linke, D. und Kondratenko, E. V., *Direct propanol synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂ over Cs-Au/TiO₂ rutile: effect of promoter loading, temperature and feed composition*. Catal. Sci. Technol., 2016. 6(7): p. 2171-2180 DOI: 10.1039/c5cy01425e.
323. Ahlers, S. J., Pohl, M.-M., Radnik, J., Linke, D. und Kondratenko, E. V., *Catalytic role and location of Cs promoter in Cs-Au/TiO₂ catalysts for propanol synthesis from CO₂, C₂H₄ and H₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. 176-177: p. 570-577 DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.04.034.
324. Ahlers, S., *Neuartige Synthese von 1-Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ an heterogenen Au-haltigen Katalysatoren*. 2016, Universität Rostock
325. Ueda, W., Kuwabara, T., Ohshida, T. und Morikawa, Y., *A Low-pressure Guerbet Reaction over Magnesium Oxide Catalyst*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1990(22): p. 1558-1559 DOI: 10.1039/C39900001558.
326. Eckert, M., Fleischmann, G., Jira, R., Bolt, H. M. und Golka, K., *Acetaldehyde*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012 DOI: doi:10.1002/14356007.a01_031.pub2.
327. Roelen, O., *Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen*, AG, R., Editor. 1938

328. Bahrmann, H., Bach, H. und Frey, G. D., *Oxo Synthesis*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2013, Wiley-VCH: Weinheim
329. Hahn, H.-D., Dämbkes, G., Rupprich, N. und Bahl, H., *Butanols*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim DOI: 10.1002/14356007.a04_463.pub2.
330. BASF SE. *Oxo-Alcohols*. 2017 [Zugriff am 23. Mai 2017]; Verfügbar über: https://worldaccount.pu.basf.eu/wa/NAFTA~en_US/Catalog/ChemicalsNAFTA/pi/BASF/Subgroup/oxo_alcohols/alcohols_diols_polyols/productgroup_top.
331. Johnson Matthey Process Technologies. *Oxo Alcohols*. 2017 [Zugriff am 23. Mai 2017]; Verfügbar über: <http://davyprotech.com/what-we-do/licensed-processes-and-core-technologies/licensed-processes/oxo-alcohols/specification/>.
332. Grupa Azoty ZAK S.A. *Oxo alcohols*. 2017 [Zugriff am 23. Mai 2017]; Verfügbar über: <http://oxoplast.com/en/alkohole-oxo/>.
333. Koumpouras, G., *Oxo Alcohols*. 2012, Chemsystems
334. Corporation, M. C., *Mitsubishi Chemical Oxo Alcohol Technology*. 2014
335. Tuta, E. F. und Bozga, G., *Kinetics of propylene hydroformylation in the presence of modified rhodium triphenylphosphine catalyst*. UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 2012. 74(8)
336. Eisele, P. und Killpack, R., *Propene*. 2011 DOI: 10.1002/14356007.a22_211.pub2.
337. Green, E. M., *Fermentative production of butanol—the industrial perspective*. Current Opinion in Biotechnology, 2011. 22(3): p. 337-343 DOI: 10.1016/j.copbio.2011.02.004.
338. Reppe, W. und Vetter, H., *Carbonylierung VI. Synthesen mit Metallcarbonylwasserstoffen*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1953. 582(1): p. 133-161 DOI: doi:10.1002/jlac.19535820107.
339. Hanna, D. G., Shylesh, S., Parada, P. A. und Bell, A. T., *Hydrogenation of butanal over silica-supported Shvo's catalyst and its use for the gas-phase conversion of propene to butanol via tandem hydroformylation and hydrogenation*. Journal of Catalysis, 2014. 311: p. 52-58 DOI: 10.1016/j.jcat.2013.11.012.
340. Riittonen, T., Eränen, K., Mäki-Arvela, P., Shchukarev, A., Rautio, A.-R., Kordas, K., Kumar, N., Salmi, T. und Mikkola, J.-P., *Continuous liquid-phase valorization of bio-ethanol towards bio-butanol over metal modified alumina*. Renewable Energy, 2015. 74: p. 369-378 DOI: 10.1016/j.renene.2014.08.052.
341. Tsuchida, T., Sakuma, S., Takeguchi, T. und Ueda, W., *Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45(25): p. 8634-8642 DOI: 10.1021/ie0606082.
342. Dowson, G. R., Haddow, M. F., Lee, J., Wingad, R. L. und Wass, D. F., *Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: unprecedented selectivity for n-butanol*. Angew Chem Int Ed Engl, 2013. 52(34): p. 9005-8 DOI: 10.1002/anie.201303723.
343. Ogo, S., Onda, A. und Yanagisawa, K., *Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2011. 402(1-2): p. 188-195 DOI: 10.1016/j.apcata.2011.06.006.
344. Pang, J., Zheng, M., He, L., Li, L., Pan, X., Wang, A., Wang, X. und Zhang, T., *Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni-MgAlO catalysts*. Journal of Catalysis, 2016. 344: p. 184-193 DOI: 10.1016/j.jcat.2016.08.024.
345. Ndou, A., *Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2003. 251(2): p. 337-345 DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00363-6.
346. Chheda, J. N. und Dumesic, J. A., *An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates*. Catalysis Today, 2007. 123(1-4): p. 59-70 DOI: 10.1016/j.cattod.2006.12.006.
347. Ndaba, B., Chiyanzu, I. und Marx, S., *n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review*. Biotechnol Rep (Amst), 2015. 8: p. 1-9 DOI: 10.1016/j.btre.2015.08.001.
348. Riittonen, T., Salmi, T., Mikkola, J.-P. und Wärnå, J., *Direct Synthesis of 1-Butanol from Ethanol in a Plug Flow Reactor: Reactor and Reaction Kinetics Modeling*. Topics in Catalysis, 2014. 57(17): p. 1425-1429 DOI: 10.1007/s11244-014-0314-4.
349. Tan, L., Yang, G., Yoneyama, Y., Kou, Y., Tan, Y., Vitidsant, T. und Tsubaki, N., *Iso-butanol direct synthesis from syngas over the alkali metals modified Cr/ZnO catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2015. 505: p. 141-149 DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.002.
350. Kropf, H., *Alkohole als Petrochemikalien*. Chemie Ingenieur Technik, 1966. 38(8)
351. Geilen, F. M. A., Stochniol, G., Peitz, S. und Schule-Koerne, E., *Butenes*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim
352. Chang, C. D. und Morgan, N. J., *Hydration of Olefins Using Zeolite Catalysts*. 1980, Mobil Oil Corporation, New York. p. 5
353. Lappe, P. und Hofmann, T., *Pentanols*. 2011 DOI: 10.1002/14356007.a19_049.pub2.

354. Chistyakov, A. V., Zharova, P. A., Nikolaev, S. A. und Tsodikov, M. V., *Direct Au-Ni/Al₂O₃ catalysed cross-condensation of ethanol with isopropanol into pentanol-2*. Catalysis Today, 2017. 279: p. 124-132 DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.016.
355. Musser, M. T., *Cyclohexanol and Cyclohexanone*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2011 DOI: 10.1002/14356007.a08_217.pub2.
356. Greish, A. A., Kustov, L. M., Shuvalova, E. V. und Kirichenko, O. A., *Hydrogenation of heptanal over heterogeneous catalysts*. Mendeleev Communications, 2013. 23(4): p. 219-221 DOI: 10.1016/j.mencom.2013.07.014.
357. Kremer, F., Blank, L. M., Jones, P. R. und Akhtar, M. K., *A Comparison of the Microbial Production and Combustion Characteristics of Three Alcohol Biofuels: Ethanol, 1-Butanol, and 1-Octanol*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2015. 3(112) DOI: 10.3389/fbioe.2015.00112.
358. Xia, Q., Xia, Y., Xi, J., Liu, X. und Wang, Y., *Energy-efficient production of 1-octanol from biomass-derived furfural-acetone in water*. Green Chemistry, 2015. 17(8): p. 4411-4417 DOI: 10.1039/C5GC01119A.
359. Julis, J. und Leitner, W., *Synthesis of 1-Octanol and 1,1-Dioctyl Ether from Biomass-Derived Platform Chemicals*. Angewandte Chemie, 2012. 124(34): p. 8743-8747 DOI: 10.1002/ange.201203669.
360. Leitner, W., Klankermayer, J., Pischinger, S., Pitsch, H. und Kohse-Höinghaus, K., *Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production*. Angewandte Chemie International Edition, 2017. 56(20): p. 5412-5452 DOI: 10.1002/anie.201607257.
361. Greene, C. R., *Oxo Process using cobalt carbonyl and tertiary phosphine under basic conditions*. 1966
362. LG Chem Ltd. *Oxo Downstream*. 2017 [Zugriff am 23. Mai 2017]; Verfügbar über: <http://www.lgchem.com/global/acrylates-plasticizer/alcohol/product-detail-PDBFA001>.
363. Sasol North America Inc., *ALFOL® 8 Alcohol*. 2011
364. Sasol North America Inc. *Process data set: Alfol Process (in Octanol production)*. 2017 [Zugriff am 23. Mai 2017]; Verfügbar über: <http://gabi-documentation-2013.gabi-software.com/xml-data/processes/c48343bc-9db7-4711-8c5e-adc0cf47d16d.xml>.
365. Raizada, V. K., Tripathi, V. S., Lal, D., Singh, G. S., Dwivedi, C. D. und Sen, A. K., *Kinetic Studies on Dehydrogenation of Butanol to Butyraldehyde Using Zinc Oxide as Catalyst*. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1993. 56: p. 265-270
366. Liang, N., Zhang, X., An, H., Zhao, X. und Wang, Y., *Direct synthesis of 2-ethylhexanol via n-butanol aldol condensation-hydrogenation reaction integration over a Ni/Ce-Al₂O₃bifunctional catalyst*. Green Chem., 2015. 17(5): p. 2959-2972 DOI: 10.1039/c5gc00223k.
367. Burger, J., Papaioannou, V., Gopinath, S., Jackson, G., Galindo, A. und Adjiman, C. S., *A hierarchical method to integrated solvent and process design of physical CO₂ absorption using the SAFT-γ Mie approach*. AIChE Journal, 2015. 61(10): p. 3249-3269 DOI: 10.1002/aic.14838.
368. Arteconi, A., Mazzarini, A. und Di Nicola, G., *Emissions from ethers and organic carbonate fuel additives: A review*. Water, Air, and Soil Pollution, 2011. 221(1-4): p. 405-423 DOI: 10.1007/s11270-011-0804-y.
369. Möller, W. und Brandes, E., *Brennbare Flüssigkeiten und Gase*. Sicherheitstechnische Kenngrößen ;. Vol. 1. 2003, Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft. 603 Seiten
370. Union, E., *Directive 2014/94/EU of the European Parliament and of the Council of 22 October 2014 on the deployment of alternative fuels infrastructure*. Official Journal of the European Union, 2014: p. 20
371. Trippe, F., Fröhling, M., Schultmann, F., Stahl, R., Henrich, E. und Dalai, A., *Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer-Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production*. Fuel Processing Technology, 2013. 106: p. 577-586 DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.029.
372. Hansson, J., Hackl, R., Taljegard, M., Brynolf, S. und Grahn, M., *The Potential for Electrofuels Production in Sweden Utilizing Fossil and Biogenic CO₂ Point Sources*. Frontiers in Energy Research, 2017. 5(4) DOI: 10.3389/fenrg.2017.00004.
373. Brynolf, S., Taljegard, M., Grahn, M. und Hansson, J., *Electrofuels for the transport sector: A review of production costs*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 81: p. 1887-1905 DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.288.
374. Omari, A., Heuser, B., Wiartalla, A. und Bergmann, D., *Electricity-generated fuels for mobile machinery. ATZoffhighway worldwide*, 2018. 11(2): p. 40-45 DOI: 10.1007/s41321-018-0016-0.
375. Semelsberger, T. A., Borup, R. L. und Greene, H. L., *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*. Journal of Power Sources, 2006. 156(2): p. 497-511 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.082.
376. Werner, M. und Wachtmeister, G., *Dimethylether - Dieselalternative der Zukunft?* MTZ - Forschung Großmotoren, 2010
377. Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R. und Kinoshita, E., *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*. Fuel, 2008. 87(7): p. 1014-1030 DOI: 10.1016/j.fuel.2007.06.007.
378. Park, S. H. und Lee, C. S., *Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system*. Progress in Energy and Combustion Science, 2013. 39(1): p. 147-168 DOI: 10.1016/j.pecs.2012.10.002.

379. Good, D. A., Francisco, J. S., Jain, A. K. und Wuebbles, D. J., *Lifetimes and global warming potentials for dimethyl ether and for fluorinated ethers: CH₃OCHF₃ (E143a), CHF₂OCHF₂ (E134), CHF₂OCHF₃ (E125)*. Journal of Geophysical Research, 1998. 103(D21): p. 28181-28186
380. IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change - Climate Change 2014 Synthesis Report - Summary for Policymakers*. 2014
381. McKone, T., Rice, D., Ginn, T., Bastani, M., Levy, A., Lenhart, A., Applestein Syz, B. und Boudreaux, R., *California Dimethyl Ether Multimedia Evaluation*. 2015
382. Reif, K., *Konventioneller Antriebsstrang und Hybridantriebe mit Brennstoffzellen und alternativen Kraftstoffen*. Bosch Fachinformation Automobil. 2010, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-8348-9711-4.
383. ASTM, *Standard Specification for Dimethyl Ether for Fuel Purposes*. 2014, ASTM International: West Conshohocken, PA DOI: 10.1520/D7901-14B.
384. ISO, *ISO 16861:2015, Petroleum products - Fuels (class F) - Specification of dimethyl ether (DME)*. 2015. p. 5
385. Hu, Y., Nie, Z. und Fang, D., *Simulation and model design of pipe-shell reactor for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008. 17: p. 195-200 DOI: 10.1016/S1003-9953(08)60051-1.
386. Ateka, A., Perez-Uriarte, P., Gamero, M., Erena, J., Aguayo, A. T. und Bilbao, J., *A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the synthesis of methanol and of DME*. Energy, 2017. 120: p. 796-804 DOI: 10.1016/j.energy.2016.11.129.
387. Bonura, G., Cannilla, C., Frusteri, L., Mezzapica, A. und Frusteri, F., *DME production by CO₂ hydrogenation: Key factors affecting the behaviour of CuZnZr/ferrierite catalysts*. Catalysis Today, 2017. 281: p. 337-344 DOI: 10.1016/j.cattod.2016.05.057.
388. Frusteri, F., Migliori, M., Cannilla, C., Frusteri, L., Catizzzone, E., Aloise, A., Giordano, G. und Bonura, G., *Direct CO₂ -to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield*. Journal of CO₂ Utilization, 2017. 18: p. 353-361 DOI: 10.1016/j.jcou.2017.01.030.
389. Bonura, G., Frusteri, F., Cannilla, C., Drago Ferrante, G., Aloise, A., Catizzzone, E., Migliori, M. und Giordano, G., *Catalytic features of CuZnZr-zeolite hybrid systems for the direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction*. Catalysis Today, 2016. 277: p. 48-54 DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.013.
390. Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapica, A., Spadaro, L., Arena, F. und Frusteri, F., *Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation*. Catalysis Today, 2014. 228: p. 51-57 DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.017.
391. Zhang, Y., Li, D., Zhang, Y., Cao, Y., Zhang, S., Wang, K., Ding, F. und Wu, J., *V-modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalyst for efficient direct synthesis of DME from CO₂ hydrogenation*. Catalysis Communications, 2014. 55: p. 49-52 DOI: 10.1016/j.catcom.2014.05.026.
392. De Falco, M., Capocelli, M. und Basile, A., *Selective membrane application for the industrial one-step DME production process fed by CO₂ rich streams: Modeling and simulation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. 42(10): p. 6771-6786 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.047.
393. Frusteri, F., Cordaro, M., Cannilla, C. und Bonura, G., *Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂ -to-DME hydrogenation reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. 162: p. 57-65 DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.06.035.
394. Qin, Z.-z., Zhou, X.-h., Su, T.-m., Jiang, Y.-x. und Ji, H.-b., *Hydrogenation of CO₂ to dimethyl ether on La-, Ce-modified Cu-Fe/HZSM-5 catalysts*. Catalysis Communications, 2016. 75: p. 78-82 DOI: 10.1016/j.catcom.2015.12.010.
395. Bonura, G., Cordaro, M., Spadaro, L., Cannilla, C., Arena, F. und Frusteri, F., *Hybrid Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 140-141: p. 16-24 DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.03.048.
396. Akarmazyan, S. S., Panagiotopoulou, P., Kambolis, A., Papadopoulou, C. und Kondarides, D. I., *Methanol dehydration to dimethylether over Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 145: p. 136-148 DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.043.
397. Laugel, G., Nitsch, X., Ocampo, F. und Louis, B., *Methanol dehydration into dimethylether over ZSM-5 type zeolites: Raise in the operational temperature range*. Applied Catalysis A: General, 2011. 402(1-2): p. 139-145 DOI: 10.1016/j.apcata.2011.05.039.
398. Dębek, R., Ribeiro, M. F. G., Fernandes, A. und Motak, M., *Dehydration of methanol to dimethyl ether over modified vermiculites*. Comptes Rendus Chimie, 2015. 18(11): p. 1211-1222 DOI: 10.1016/j.crci.2015.05.003.
399. Royae, S. J., Falamaki, C., Sohrabi, M. und Ashraf Talesh, S. S., *A new Langmuir-Hinshelwood mechanism for the methanol to dimethylether dehydration reaction over clinoptilolite-zeolite catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2008. 338(1-2): p. 114-120 DOI: 10.1016/j.apcata.2008.01.011.

400. Ghavipour, M. und Behbahani, R. M., *Fixed-bed reactor modeling for methanol to dimethyl ether (DME) reaction over γ -Alumina using a new practical reaction rate model*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. 20(4): p. 1942-1951 DOI: 10.1016/j.jiec.2013.09.015.
401. Aboul-Fotouh, S. M. K., *Methanol conversion to DME as a blue fuel: The beneficial use of ultrasonic irradiation for the preparation of CuO/H-MOR nanocatalyst*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014. 42(11): p. 1340-1350 DOI: 10.1016/s1872-5813(14)60051-7.
402. Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T. und Rahimpour, M. R., *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014. 82: p. 150-172 DOI: 10.1016/j.ccep.2014.06.007.
403. Sun, J., Yang, G., Yoneyama, Y. und Tsubaki, N., *Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis*. ACS Catalysis, 2014. 4(10): p. 3346-3356 DOI: 10.1021/cs500967j.
404. Lu, W.-Z., Teng, L.-H. und Xiao, W.-D., *Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor*. Chemical Engineering Science, 2004. 59(22-23): p. 5455-5464 DOI: 10.1016/j.ces.2004.07.031.
405. Ng, K. L., Chadwick, D. und Toseland, B. A., *Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas*. Chemical Engineering Science, 1999. 54
406. Qi, G.-X., Fei, J.-H., Zheng, X.-M. und Hou, Z.-Y., *DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Mo/HZSM-5*. Catalysis Letters, 2000. 72
407. Clausen, L. R., Elmegaard, B. und Houbak, N., *Technoeconomic analysis of a low CO₂ emission dimethyl ether (DME) plant based on gasification of torrefied biomass*. Energy, 2010. 35(12): p. 4831-4842 DOI: 10.1016/j.energy.2010.09.004.
408. Lump, B., Rothe, D., Pastötter, C., Lämmermann, R. und Jacob, E., *Oxymethylene Ethers as Diesel Fuel Additives of the Future*. MTZ worldwide eMagazine, 2011. 72(3): p. 34-38 DOI: 10.1365/s38313-011-0027-z.
409. Liu, H., Wang, Z., Zhang, J., Wang, J. und Shuai, S., *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 DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.183.
410. Liu, H.-y., Wang, Z. und Wang, J.-X., *Performance, Combustion and Emission Characteristics of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers (PODE3-4)/ Wide Distillation Fuel (WDF) Blends in Premixed Low Temperature Combustion (LTC)*. SAE Int. J. Fuels Lubr., 2015. 8(2): p. 298-306 DOI: 10.4271/2015-01-0810.
411. Liu, J., Wang, H., Li, Y., Zheng, Z., Xue, Z., Shang, H. und Yao, M., *Effects of diesel/PODE (polyoxymethylene dimethyl ethers) blends on combustion and emission characteristics in a heavy duty diesel engine*. Fuel, 2016. 177: p. 206-216 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.019.
412. Pellegrini, L., Marchionna, M., Patrini, R. und Florio, S., *Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in an Old Light-Duty Diesel Car*. 2013, SAE International DOI: 10.4271/2013-01-1035.
413. Wang, Z., Liu, H., Zhang, J., Wang, J. und Shuai, S., *Performance, Combustion and Emission Characteristics of a Diesel Engine Fueled with Polyoxymethylene Dimethyl Ethers (PODE3-4)/ Diesel Blends*. Energy Procedia, 2015. 75: p. 2337-2344 DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.479.
414. Maus, W., *Synthetische Kraftstoffe - OME1: Ein potenziell nachhaltig hergestellter Dieselmotorkraftstoff*, in Fortschritt-Berichte VDI Reihe. 2014, Wiener Motorensymposium. p. 325-347
415. Iannuzzi, S. E., Barro, C., Boulouchos, K. und Burger, J., *Combustion behavior and soot formation/oxidation of oxygenated fuels in a cylindrical constant volume chamber*. Fuel, 2016. 167: p. 49-59 DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.060.
416. Yuvarajan, D., Ravikumar, J. und Babu, M. D., *Simultaneous optimization of smoke and NOX emissions in a stationary diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends using the grey relational analysis in the Taguchi method*. Analytical Methods, 2016. 8(32): p. 6222-6230 DOI: 10.1039/c6ay01696k.
417. Liu, H., Wang, Z., Wang, J. und He, X., *Improvement of emission characteristics and thermal efficiency in diesel engines by fueling gasoline/diesel/PODEn blends*. Energy, 2016. 97: p. 105-112 DOI: 10.1016/j.energy.2015.12.110.
418. Omari, A., Heuser, B. und Pischinger, S., *Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines*. Fuel, 2017. 209: p. 232-237 DOI: 10.1016/j.fuel.2017.07.107.
419. Burger, J., *A novel process for the production of diesel fuel additives by hierarchical design*, in Scientific report series / Laboratory of Engineering Thermodynamics. 2012, Techn. Univ. Kaiserslautern. p. 115
420. Schmitz, N., Burger, J., Ströfer, E. und Hasse, H., *From methanol to the oxygenated diesel fuel poly(oxymethylene) dimethyl ether: An assessment of the production costs*. Fuel, 2016. 185: p. 67-72 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.085.
421. Baranowski, C. J., Bahmanpour, A. M. und Kröcher, O., *Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. 217: p. 407-420 DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.06.007.
422. ASG, *Internes Dokument: Lieferspezifikation OME (Prüfbericht: 2602506-1, 04.04.2018)*. 2018, ASG Analytik-Service GmbH

423. Wilharm, T. und Stein, H. *OME as a Diesel Fuel: The way to a fuel specification*. in *Perspectives on Power-to-Liquids and Power-to-Chemicals 2018*. 2018. Freiburg.
424. Staudinger, H., Singer, R., Johnner, H., Lüthy, M., Russidis, W. K. D. und Schweitzer, O., *Über hochpolymere Verbindungen. Über die Konstitution der Polyoxymethylene*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1929. 474(1): p. 145-275 DOI: doi:10.1002/jlac.19294740105.
425. Hackbarth, K., Haltenort, P., Arnold, U. und Sauer, J., *Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. 90: p. 1-10 DOI: doi:10.1002/cite.201800068.
426. Peters, R., *Identification and thermodynamic analysis of reaction pathways of methylal and OME-n formation*. Energy, 2017. 138(Supplement C): p. 1221-1246 DOI: 10.1016/j.energy.2017.07.050.
427. Frieze, K., Rauls, M., Freyhof, R., Frieze, T., Armbruster, H., Zeiner, H., Egbers, G., Ströfer, E., Heck, L. und Hildenbrand, P., *Verfahren zur herstellung von reinem trioxan*. 2003, Google Patents
428. Grützner, T., *Entwicklung eines destillationsbasierten Verfahrens zur Herstellung von Trioxan*. 2007, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart. p. 250
429. Grützner, T., Hasse, H., Lang, N., Siegert, M. und Ströfer, E., *Development of a new industrial process for trioxane production*. Chemical Engineering Science, 2007. 62(18–20): p. 5613-5620 DOI: 10.1016/j.ces.2007.01.047.
430. Walker, J. F., *Formaldehyde*. 1964: Reinhold
431. Oestreich, D., *Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd*, in *Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik*. 2017, Karlsruher Institut für Technology: Karlsruhe
432. Hagen, G. P. und Spangler, M. J., *US5959156A - Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by catalytic conversion of dimethyl ether with formaldehyde formed by oxy-dehydrogenation of dimethyl ether* 1999. p. 16
433. Xia, C., Song, H., Chen, J., Jin, F. und Kang, M., *US20140114092A1 - System and method for continuously producing polyoxymethylene dimethyl ethers* 2012
434. Chen, J., Song, H., Xia, C. X., Kang, M. und Jin, R., *US9067188B2 - System and method for continuously producing polyoxymethylene dialkyl ethers* 2012
435. Stroofer, E., Schelling, H., Hasse, H. und Blagov, S., *US7999140B2 - Method for the production of polyoxymethylene dialkyl ethers from trioxan and dialkylethers* 2005
436. Schelling, H., Ströfer, E., Pinkos, R., Haunert, A., Tebben, G.-D., Hasse, H. und Blagov, S., *WO2006045506A1 - Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers* 2005
437. Peter, A., Fehr, S. M., Dybbert, V., Himmel, D., Lindner, I., Jacob, E., Ouda, M., Schaadt, A., White, R. J., Scherer, H. und Krossing, I., *Towards a Sustainable Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ether by Homogeneous Catalysis and Uptake of Molecular Formaldehyde*. Angew Chem Int Ed Engl, 2018. 57(30): p. 9461-9464 DOI: 10.1002/anie.201802247.
438. Ouda, M., Mantei, F., Hesterwerth, K., Bargiacchi, E., Klein, H. und White, R. J., *A hybrid description and evaluation of oxymethylene dimethyl ethers synthesis based on the endothermic dehydrogenation of methanol*. Reaction Chemistry & Engineering, 2018 DOI: 10.1039/C8RE00100F.
439. Frieze, T., Hasse, H., Lang, N., Siegert, M., Stammer, A. und Stroofer, E., *Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch mittels Druckwechsel-Rektifikation* 2005
440. Drunsel, J.-O., *Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Methylal und Ethylal*, in *Scientific report series / Laboratory of Engineering Thermodynamics*. 2012, Techn. Univ: Kaiserslautern. p. 162
441. Hasse, H., Drunsel, J.-O., Burger, J., Schmidt, U., Renner, M. und Blagov, S., *Process for the Production of pure Methylal*. 2014: USA. p. 8
442. Arnold, U., Lautenschütz, L., Oestreich, D. und Sauer, J., *Verfahren zur herstellung von oxymethylenalkylethern und deren verwendung*. 2016, Google Patents
443. Deutsch, D., Oestreich, D., Lautenschütz, L., Haltenort, P., Arnold, U. und Sauer, J., *High Purity Oligomeric Oxymethylene Ethers as Diesel Fuels*. Chemie Ingenieur Technik, 2017. 89(4): p. 486-489 DOI: 10.1002/cite.201600158.
444. Oestreich, D., Lautenschütz, L., Arnold, U. und Sauer, J., *Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde*. Chemical Engineering Science, 2017. 163(Supplement C): p. 92-104 DOI: 10.1016/j.ces.2016.12.037.
445. Zhang, J., Shi, M., Fang, D. und Liu, D., *Reaction kinetics of the production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde with acid cation exchange resin catalyst*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2014. 113(2): p. 459-470 DOI: 10.1007/s11144-014-0771-6.
446. Ouda, M., Yarcce, G., White, R. J., Hadrich, M., Himmel, D., Schaadt, A., Klein, H., Jacob, E. und Krossing, I., *Poly(oxymethylene) dimethyl ether synthesis - a combined chemical equilibrium investigation towards an increasingly efficient and potentially sustainable synthetic route*. Reaction Chemistry & Engineering, 2017. 2(1): p. 50-59 DOI: 10.1039/C6RE00145A.

447. Schmitz, N., Strofer, E., Burger, J. und Hasse, H., *Conceptual Design of a Novel Process for the Production of Poly(oxyethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. 56(40): p. 11519-11530 DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02314.
448. Schelling, H., Strofer, E., Pinkos, R., Haunert, A., Tebben, G. D., Hasse, H. und Blagov, S., *Method for Producing Polyoxymethylene Dimethyl Ethers*. 2007, Google Patents
449. Ströfer, E., Schelling, H., Hasse, H. und Blagov, S., *Verfahren zur Herstellung von polyoxymethylendialkylethern aus trioxan und dialkylether*. 2006, Google Patents
450. Oestreich, D., Lautenschütz, L., Arnold, U. und Sauer, J., *Production of oxymethylene dimethyl ether (OME)-hydrocarbon fuel blends in a one-step synthesis/extraction procedure*. Fuel, 2018. 214(Supplement C): p. 39-44 DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.116.
451. Burger, J., Schmitz, N., Hasse, H. und Strofer, E., *Process for preparing polyoxymethylene dimethyl ethers from formaldehyde and methanol in aqueous solutions*. 2018: United States
452. Burger, J., Schmitz, N., Hasse, H. und Eckhard, S., *Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern aus Formaldehyd und Methanol in wässrigen Lösungen*. 2018, OME Technologies GmbH
453. Burger, J., *Large-Scale Production of OME - State of the Art*, in *OME Infotag DECHEMA*. 2017: Frankfurt
454. Burger, J., Ströfer, E. und Hasse, H., *Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxyethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. 51(39): p. 12751-12761 DOI: 10.1021/ie301490q.
455. Burger, J., Ströfer, E. und Hasse, H., *Production process for diesel fuel components poly(oxyethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. 91(12): p. 2648-2662 DOI: doi.org/10.1016/j.cherd.2013.05.023.
456. Chen, J., Song, H., Xia, C. und Li, Z., *Method for synthesizing polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by an ionic liquid*. 2011, Google Patents
457. Lautenschütz, L., Oestreich, D., Haltenort, P., Arnold, U., Dinjus, E. und Sauer, J., *Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites*. Fuel Processing Technology, 2017. 165: p. 27-33 DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.05.005.
458. Lautenschütz, L. P., *Neue Erkenntnisse in Der Syntheseoptimierung Oligomerer Oxymethylendimethylether Aus Dimethoxymethan und Trioxan*. 2015, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
459. Wang, F., Zhu, G., Li, Z., Zhao, F., Xia, C. und Chen, J., *Mechanistic study for the formation of polyoxymethylene dimethyl ethers promoted by sulfonic acid-functionalized ionic liquids*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. 408: p. 228-236 DOI: 10.1016/j.molcata.2015.07.028.
460. Xue, Z., Shang, H., Xiong, C., Lu, C., An, G., Zhang, Z., Cui, C. und Xu, M., *Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by sulfonic acid-functionalized mesoporous SBA-15*. RSC Advances, 2017. 7(33): p. 20300-20308 DOI: 10.1039/C7RA02678A.
461. Wu, Q., Wang, M., Hao, Y., Li, H., Zhao, Y. und Jiao, Q., *Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers Catalyzed by Brønsted Acid Ionic Liquids with Alkanesulfonic Acid Groups*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(42): p. 16254-16260 DOI: 10.1021/ie502409t.
462. Wu, J., Zhu, H., Wu, Z., Qin, Z., Yan, L., Du, B., Fan, W. und Wang, J., *High Si/Al ratio HZSM-5 zeolite: An efficient catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene*. Green Chemistry, 2015. 17(4): p. 2353-2357 DOI: 10.1039/c4gc02510e.
463. Zhang, X., Zhang, S. und Jian, C., *Synthesis of methylal by catalytic distillation*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. 89(6): p. 573-580 DOI: 10.1016/j.cherd.2010.09.002.
464. Drunsel, J.-O., Renner, M. und Hasse, H., *Experimental study and model of reaction kinetics of heterogeneously catalyzed methylal synthesis*. Chemical Engineering Research and Design, 2012. 90(5): p. 696-703 DOI: 10.1016/j.cherd.2011.09.014.
465. Burger, J., Ströfer, E. und Hans, H., *Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxyethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. 51: p. 12751-12761
466. Baranowski, C. J., Bahmanpour, A. M., Héroguel, F., Luterbacher, J. S. und Kröcher, O., *Prominent role of mesopore surface area and external acid sites for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME) on a hierarchical H-ZSM-5 zeolite*. Catalysis Science & Technology, 2019 DOI: 10.1039/C8CY02194E.
467. Xue, Z., Shang, H., Zhang, Z., Xiong, C., Lu, C. und An, G., *Efficient Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers on Al-SBA-15 Catalysts with Different Si/Al Ratios and Pore Sizes*. Energy & Fuels, 2017. 31(1): p. 279-286 DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02255.

468. Haltenort, P., Hackbarth, K., Oestreich, D., Lautenschütz, L., Arnold, U. und Sauer, J., *Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane*. Catalysis Communications, 2018. 109: p. 80-84
469. Breitzkreuz, C. F., Schmitz, N., Ströfer, E., Burger, J. und Hasse, H., *Design of a Production Process for Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Dimethyl Ether and Trioxane*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. 90(10): p. 1-9 DOI: 10.1002/cite.201800038.
470. Himmel, D., White, R. J., Jacob, E. und Krossing, I., *Highly correlated ab initio thermodynamics of oxymethylene dimethyl ethers (OME): formation and extension to the liquid phase*. Sustainable Energy & Fuels, 2017. 1(5): p. 1177-1183 DOI: 10.1039/C7SE00053G.
471. Maurer, G., *Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde- and Water-Containing Multicomponent Mixtures*. AIChE Journal, 1986. 32(6): p. 932-948
472. Ott, M., Schoenmakers, H. und Hasse, H., *Distillation of formaldehyde containing mixtures: laboratory experiments, equilibrium stage modeling and simulation*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2005. 44(6): p. 687-694 DOI: 10.1016/j.cep.2003.09.011.
473. Schmitz, N., Breitzkreuz, C. F., Ströfer, E., Burger, J. und Hasse, H., *Vapor-liquid equilibrium and distillation of mixtures containing formaldehyde and poly(oxymethylene) dimethyl ethers*. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2018. 131: p. 116-124 DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.012.
474. Fredenslund, A., Jones, R. L. und Prausnitz, J. M., *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*. AIChE Journal, 1975. 21(6): p. 1086-1099 DOI: 10.1002/aic.690210607.
475. Joback, K. G. und Reid, R. C., *Estimation of pure-component properties from group-contributions*. Chemical Engineering Communications, 1987. 57(1-6): p. 233-243 DOI: 10.1080/00986448708960487.
476. Constantinou, L. und Gani, R., *New group contribution method for estimating properties of pure compounds*. AIChE Journal, 1994. 40(10): p. 1697-1710 DOI: 10.1002/aic.690401011.
477. Aspen Technology, I., *Aspen Plus[®], Aspen Plus User Guide*. 2000
478. Aspen Technology, I., *Aspen Physical Property System*, in *Physical Property Methods and Models*. 2001
479. Renon, H. und Prausnitz, J. M., *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. AIChE Journal, 1968. 14(1): p. 135-144 DOI: 10.1002/aic.690140124.
480. Peng, D.-Y. und Robinson, D. B., *A New Two-Constant Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. 15(1): p. 59-64 DOI: 10.1021/i160057a011.
481. Redlich, O. und Kwong, J. N. S., *On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*. Chemical Reviews, 1949. 44(1): p. 233-244 DOI: 10.1021/cr60137a013.
482. Albert, M., García, B. C., Kreiter, C. und Maurer, G., *Vapor-liquid and chemical equilibria of formaldehyde-water mixtures*. AIChE Journal, 1999. 45(9): p. 2024-2033 DOI: 10.1002/aic.690450919.
483. Soboleva, O. D., Kazakova, S. V., Blazhin, Y. M. und Ogorodnikov, S. K., *Liquid-Vapor Equilibrium in the Formaldehyde-Water System*. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1984. 57(860-865)
484. Kogan, L. V., Blazhin, Y. M., Ogorodnikov, S. K. und Kafarov, V. V., *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1977. 50(12): p. 2682-2687
485. Aspen Technology, I., *Aspen Plus[®] - NIST TDE, Version 8.8*.
486. Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R. und Kolb, T., *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*. Renewable Energy, 2016. 85: p. 1371-1390 DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
487. Lapuerta, M., Armas, O., Hernández, J. J. und Tsolakis, A., *Potential for reducing emissions in a diesel engine by fuelling with conventional biodiesel and Fischer-Tropsch diesel*. Fuel, 2010. 89(10): p. 3106-3113 DOI: 10.1016/j.fuel.2010.05.013.
488. Salvi, B. L., Subramanian, K. A. und Panwar, N. L., *Alternative fuels for transportation vehicles: A technical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. 25: p. 404-419 DOI: 10.1016/j.rser.2013.04.017.
489. Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S.-S., Jun, K.-W., Choi, M.-J., Kishan, G. und Lee, K.-W., *Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1999. 186(1-2): p. 201-213 DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00173-8.
490. Wang, W.-C. und Tao, L., *Bio-jet fuel conversion technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 53: p. 801-822 DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.016.
491. Matar, S. und Hatch, L. F., *Chemistry of petrochemical processes*. Vol. 2. 2000
492. Zacharopoulou, V. und Lemonidou, A., *Olefins from Biomass Intermediates: A Review*. Catalysts, 2018. 8(1): p. 2
493. Haro, P., Ollero, P. und Trippe, F., *Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production*. Fuel Processing Technology, 2013. 114: p. 35-48 DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.024.
494. Tsao, G. T., Ouyang, P. und Chen, J., *Biotechnology in China II*. 2010

495. Yakovleva, I. S., Banzaraktsaeva, S. P., Ovchinnikova, E. V., Chumachenko, V. A. und Isupova, L. A., *Catalytic Dehydration of Bioethanol to Ethylene*. 2015 DOI: 10.1134/S2070050416020148.
496. Mohsenzadeh, A., Zamani, A. und Taherzadeh, M. J., *Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economic Evaluation*. ChemBioEng Reviews, 2017. 4(2): p. 75-91 DOI: 10.1002/cben.201600025.
497. García-López, E. I., Marci, G., Pomilla, F. R., Kirpsza, A., Micek-Ilnicka, A. und Palmisano, L., *Supported H3PW12O40 for 2-propanol (photo-assisted) catalytic dehydration in gas-solid regime: The role of the support and of the pseudo-liquid phase in the (photo)activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 189: p. 252-265 DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.02.063.
498. Marci, G., García-López, E. I., Pomilla, F. R., Liotta, L. F. und Palmisano, L., *Enhanced (photo)catalytic activity of Wells-Dawson (H6P2W18O62) in comparison to Keggin (H3PW12O40) heteropolyacids for 2-propanol dehydration in gas-solid regime*. Applied Catalysis A: General, 2016. 528: p. 113-122 DOI: 10.1016/j.apcata.2016.10.002.
499. Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J. und Cordero, T., *A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts*. Journal of Catalysis, 2010. 271(1): p. 33-42 DOI: 10.1016/j.jcat.2010.01.023.
500. Khan, Y., Marin, M., Karinen, R., Lehtonen, J. und Kanervo, J., *1-Butanol dehydration in microchannel reactor: Kinetics and reactor modeling*. Chemical Engineering Science, 2015. 137: p. 740-751 DOI: 10.1016/j.ces.2015.07.026.
501. Gunst, D., Alexopoulos, K., Van Der Borgh, K., John, M., Galvita, V., Reyniers, M.-F. und Verberckmoes, A., *Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: Effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways*. Applied Catalysis A: General, 2017. 539: p. 1-12 DOI: 10.1016/j.apcata.2017.03.036.
502. John, M., Alexopoulos, K., Reyniers, M.-F. und Marin, G. B., *Reaction path analysis for 1-butanol dehydration in H-ZSM-5 zeolite: Ab initio and microkinetic modeling*. Journal of Catalysis, 2015. 330: p. 28-45 DOI: 10.1016/j.jcat.2015.07.005.
503. Liu, Z. und Liang, J., *Methanol to olefin conversion catalysts*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999. 4(1): p. 80-84 DOI: 10.1016/S1359-0286(99)80015-1.
504. Keil, F. J., *Methanol-to-hydrocarbons: process technology*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. 29(1): p. 49-66 DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00320-5.
505. Olsbye, U., *Single-Pass Catalytic Conversion of Syngas into Olefins via Methanol*. Angew Chem Int Ed Engl, 2016. 55(26): p. 7294-5 DOI: 10.1002/anie.201603064.
506. Tian, P., Wei, Y., Ye, M. und Liu, Z., *Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization*. ACS Catalysis, 2015. 5(3): p. 1922-1938 DOI: 10.1021/acscatal.5b00007.
507. Schmidt, F., Reichelt, L. und Pätzold, C., *6.4 Catalysis of Methanol Conversion to Hydrocarbons*, in *The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. 2014
508. Torres Galvis, H. M. und de Jong, K. P., *Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review*. ACS Catalysis, 2013. 3(9): p. 2130-2149 DOI: 10.1021/cs4003436.
509. de Klerk, A., *Fischer-Tropsch fuels refinery design*. Energy and Environmental Science, 2011. 4(4): p. 1177-1205 DOI: 10.1039/c0ee00692k.
510. Arvidsson, M., Haro, P., Morandin, M. und Harvey, S., *Comparative thermodynamic analysis of biomass gasification-based light olefin production using methanol or DME as the platform chemical*. Chemical Engineering Research and Design, 2016. 115: p. 182-194 DOI: 10.1016/j.cherd.2016.09.031.
511. Haro, P., Trippé, F., Stahl, R. und Henrich, E., *Bio-syngas to gasoline and olefins via DME – A comprehensive techno-economic assessment*. Applied Energy, 2013. 108: p. 54-65 DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.03.015.
512. König, D. H., Freiberg, M., Dietrich, R.-U. und Wörner, A., *Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons*. Fuel, 2015. 159: p. 289-297 DOI: 10.1016/j.fuel.2015.06.085.
513. Swain, P. K., Das, L. M. und Naik, S. N., *Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. 15(9): p. 4917-4933 DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.061.
514. Selvatico, D., Lanzini, A. und Santarelli, M., *Low Temperature Fischer-Tropsch fuels from syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations*. Fuel, 2016. 186: p. 544-560 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.08.093.
515. Güttel, R., Kunz, U. und Turek, T., *Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese*. Chemie Ingenieur Technik, 2007. 79(5): p. 531-543 DOI: 10.1002/cite.200600160.
516. Tijmensen, M. J. A., Faaij, A. P. C., Hamelinck, C. N. und Van Hardeveld, M. R. M., *Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification*. Biomass and Bioenergy, 2002. 23(2): p. 129-152 DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00037-5.
517. Jager, B. *Development of Fischer Tropsch Reactors (Sasol Technology Netherlands BV)*. in *AIChE Spring meeting*. 2003. New Orleans.

518. Swanson, R. M., Platon, A., Satrio, J. A. und Brown, R. C., *Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification*. Fuel, 2010. 89, Supplement 1: p. S11-S19 DOI: 10.1016/j.fuel.2010.07.027.
519. *Technologiecharakterisierungen in Form von Steckbriefen, Virtuelles Institut: Gas zu Strom und Wärme - Flexibilisierungsoptionen im Strom-Gas-Wärme-System*. 2015, gwi, ewi, FZ Jülich, Wuppertaler Institut, ZBT, RUB
520. Pabst, K., González, M. I., Kraushaar-Czarnetzki, B. und Schaub, G., *Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing in a Single-Stage Reactor. Part I. Mathematical Modeling of the Reaction Kinetics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. 52(26): p. 8978-8987 DOI: 10.1021/ie303047a.
521. James, O. O., Mesubi, A. M., Ako, T. C. und Maity, S., *Increasing carbon utilization in Fischer-Tropsch synthesis using H₂-deficient or CO₂-rich syngas feeds*. Fuel Processing Technology, 2010. 91(2): p. 136-144 DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.09.017.
522. Al-Mayyahi, M. A., Hoadley, A. F. A. und Rangaiah, G. P., *Energy optimization of crude oil distillation using different designs of pre-flash drums*. Applied Thermal Engineering, 2014. 73(1): p. 1204-1210 DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.09.024.
523. Errico, M., Tola, G. und Mascia, M., *Energy saving in a crude distillation unit by a preflash implementation*. Applied Thermal Engineering, 2009. 29(8-9): p. 1642-1647 DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2008.07.011.
524. Luyben, W. L., *Design of a Petroleum Preflash Column*. Energy & Fuels, 2012. 26(2): p. 1268-1274 DOI: 10.1021/ef201763g.
525. Schulz, H. F. und Weitkamp, J. H., *Zeolite Catalysts. Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Dodecane*. Product R&D, 1972. 11(1): p. 46-53 DOI: 10.1021/i360041a007.
526. Jones, D. S. J. und Pujadó, P. R., *Handbook of petroleum processing*. 2006, Dordrecht: Springer. xiv, 1353 p.
527. Bouchy, C., Hastoy, G., Guillon, E. und Martens, J. A., *Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization*. Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP, 2009. 64(1): p. 91-112 DOI: 10.2516/ogst/2008047.
528. Olsbye, U., Svelle, S., Bjørgen, M., Beato, P., Janssens, T. V. W., Joensen, F., Bordiga, S. und Lillerud, K. P., *Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe: Wie Zeolith-Hohlräume und Porengröße die Produktselektivität bestimmen*. Angewandte Chemie, 2012. 124(24): p. 5910-5933 DOI: 10.1002/ange.201103657.
529. Phillips, S. D., Tarud, J. K., Biddy, M. J. und Dutta, A., *Gasoline from Wood via Integrated Gasification, Synthesis, and Methanol-to-Gasoline Technologies*. 2011, NREL - National Renewable Energy Laboratory: Golden, Colorado. p. 115
530. Yurchak, R. F. H. D. M. B. C. D. C. S., *Methane Conversion*. Studies in Surface Science and Catalysis, 1987. 36
531. Totten, G. E., Westbrook, S. R. und Shah, R. J., *1.7 Processes for Heteroatom Removal and Aromatic/Olefin Saturation*, in *Fuels and Lubricants Handbook - Technology, Properties, Performance, and Testing: (MNL 37WCD)*. ASTM International
532. Bloch, H. P., *S2.42 Hydrogenation*, in *Compressors and Modern Process Applications*. John Wiley & Sons
533. Červený, L., *18.5 Gasoline Cut Hydrotreating*, in *Catalytic Hydrogenation*. Elsevier
534. Trippe, F., *Techno-ökonomische Bewertung alternativer Verfahrenskonfigurationen zur Herstellung von Biomass-to-Liquid (BtL) Kraftstoffen und Chemikalien*. Print on demand ed. Produktion und Energie. 2013, Karlsruhe; Hannover: KIT Scientific Publishing Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek. 73
535. Agora, *Agora Energiewende - Stromspeicher in der Energiewende - Untersuchung zum Bedarf an neuen Stromspeichern in Deutschland für den Erzeugungsausgleich, Systemdienstleistungen und im Verteilnetz*. 2014
536. JEC, *WELL-TO-TANK Appendix 1 - Version 4a (Conversion factors and fuel properties)*. 2014 DOI: 10.2790/95629
537. Smolinka, T., Wiebe, N., Sterchele, P., Palzer, A., Lehner, F., Jansen, M., Kiemel, S., Miehe, R., Wahren, S. und Zimmermann, F., *Studie IndWEde (Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme)*. 2018, NOW
538. Mayyas, A. und Mann, M., *Manufacturing Competitiveness Analysis for Hydrogen Refueling Stations and Electrolyzers*, in *DOE Hydrogen and Fuel Cell Program - 2018 Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting*. 2018, National Renewable Energy Laboratory
539. Held, M., Tönges, Y., Pélerin, D., Härtl, M., Wachtmeister, G. und Burger, J., *On the energetic efficiency of producing polyoxymethylene dimethyl ethers from CO₂ using electrical energy*. Energy & Environmental Science, 2019 DOI: 10.1039/C8EE02849D.
540. Walman, F., *Entwicklung einer Methode zur ökonomischen Bewertung von alternativen Kraftstoffen basierend auf erneuerbarem Strom*. 2018, RWTH Aachen
541. Robinius, M., Otto, A., Heuser, P., Welder, L., Syranidis, K., Ryberg, D. S., Grube, T., Markewitz, P., Peters, R. und Stolten, D., *Linking the Power and Transport Sectors-Part 1: The Principle of Sector Coupling*. Energies, 2017. 10(7): p. 22 DOI: 10.3390/en10070956.
542. Seydel, P., *Entwicklung und Bewertung einer langfristigen regionalen Strategie zum Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur - auf Basis der Modellverknüpfung eines Geografischen Informationssystems und eines Energiesystemmodells*. 2008, ETH Zürich

543. Krieg, D., *Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff*. 2012, RWTH Aachen University
544. Robinus, M., Kuckertz, P., Stolten, D., Grube, T., Syranidis, K., Reuß, M., Stenzel, P. und Linßen, J., *Comparative Analysis of Infrastructures: Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles*. 2018, Elektrochemische Verfahrenstechnik
545. Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. und Meyer, M., *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. 2005, IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change): The Edinburgh Building Shaftesbury Road, Cambridge, England. p. 443
546. Chaves, I. D. G., López, J. R. G., García Zapata, J. L., Leguizamón Robayo, A. und Rodríguez Niño, G., *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering*. 1st ed. 2016 ed. 2016, Cham; s.l.: Springer International Publishing. 426 DOI: 10.1007/978-3-319-14812-0.
547. Towler, G. und Sinnott, R., *Chemical Engineering Design - Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 2008
548. Luyben, W. L., *Distillation design and control using Aspen simulation*. Second edition. ed. 2013, Hoboken, New Jersey: AIChE : 1 online resource (742 pages) : illustrations tables, graph, charts
549. AspenTech, *Aspen Plus User Guide V10.2*.
550. Köller, M., *Synthese von Polyoxymethyldimethylethern auf Basis von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid*, in Institut für Energietechnik. 2018, Technische Universität Dresden
551. Crawley, E., de Weck, O., Eppinger, S., Magee, C., Moses, J., Seering, W., Schindall, J., Wallace, D. und Whitney, D., *The Influence of Architecture in Engineering Systems*. Engineering Systems Monograph, 2004
552. BASF SE. *Produzieren im Verbund*. 2017 [Zugriff am 24. September 2017]; Verfügbar über: <https://www.basf.com/de/de/company/about-us/sites/ludwigshafen/production/the-production-verbund.html>.
553. Rieckmann, T., *Persönliche Mitteilung*. 2017: Fortbildung Kostenschätzung, DECHEMA, Frankfurt
554. Blass, E., *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse*. 1997, Berlin Heidelberg: Springer- Verlag
555. Bongartz, D., Burre, J. und Mitsos, A., *Production of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Hydrogen and Carbon Dioxide—Part I: Modeling and Analysis for OME1*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019 DOI: 10.1021/acs.iecr.8b05576.
556. Burre, J., Bongartz, D. und Mitsos, A., *Production of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Hydrogen and Carbon Dioxide—Part II: Modeling and Analysis for OME3–5*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019 DOI: 10.1021/acs.iecr.8b05577.
557. Tremel, A., *Electricity-based fuels*. Springer briefs in applied sciences and technology. 2018, Cham: Springer. 95
558. Kohl, T., Laukkanen, T., Tuomaala, M., Niskanen, T., Siitonen, S., Järvinen, M. P. und Ahtila, P., *Comparison of energy efficiency assessment methods: Case Bio-SNG process*. Energy, 2014. 74(Supplement C): p. 88-98 DOI: 10.1016/j.energy.2014.03.107.
559. Tran, K.-C., Harp, G., Sigurbjornsson, O., Bergins, C. und Buddenberg, T., *Carbon Recycling for Converting Coke Oven Gas to Methanol for the Reduction of Carbon Dioxide at Steel Mills*.
560. Lühe, C., *Modulare Kostenschätzung als Unterstützung der Anlagenplanung für die Angebots- und frühe Basic Engineering Phase*. 2013
561. Christensen, P., Dysert, L. R., Bates, J., Burton, D., Creese, R. und Hollmann, J., *Cost Estimate Classification system-as applied in engineering, procurement, and construction for the process industries*. AACE, Inc, 2005. 2011
562. Peters, M. S., Timmerhaus, K. und West, R., *Plant design and economics for chemical engineers*, ed. Edition, F. 2003: McGraw-Hill New York
563. Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B. und Shaeiwitz, J. A., *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes (3rd Edition)*. 3rd ed. 2008: Pearson Education. 1088
564. Ulrich, G. D., *A guide to chemical engineering process design and economics*. 1984: Wiley New York
565. Guthrie, K. M., *Data and techniques for preliminary capital cost estimating*. Chemical Engineering, 1969. 76(6): p. 114-&
566. Feng, Y. und Rangaiah, G. P., *Evaluating capital cost estimation programs*. Chemical Engineering, 2011. 118(8): p. 22-29
567. Lang, H. J., *Simplified approach to preliminary cost estimates*. Chem. Eng. 1948. 55(6): p. 112-113
568. Hand, W., *From flow sheet to cost estimate*. Petroleum Refiner, 1958. 37(9): p. 331-334
569. Navarrete, P. F. und Cole, W. C., *Planning, estimating, and control of chemical construction projects*. 2001: CRC Press
570. Perry, R. H., Green, D. W. und Maloney, J., *Perry's handbook of chemical engineering*. Perry's Handbook of Chemical Engineering, pp. Top, 1997
571. Alkhatat, W. A. und Gerrard, A. M., *Estimating Manning Levels for Process Plants*. AACE Transactions, I.2.1-I.2.4, 1984
572. Humphreys, K. K., *Project and cost engineers' handbook*. 2004: CRC Press

573. Erdmann, G. und Zweifel, P., *Energieökonomik, Theorie und Anwendung*. 2008, Berlin: Springer-Verlag
574. Burger, J., Siegert, M., Ströfer, E. und Hasse, H., *Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts*. Fuel, 2010. 89(11): p. 3315-3319 DOI: 10.1016/j.fuel.2010.05.014.
575. Schmitz, N., Breitkreuz, C. F., Ströfer, E., Burger, J. und Hasse, H., *Separation of water from mixtures containing formaldehyde, water, methanol, methylal, and poly(oxymethylene) dimethyl ethers by pervaporation*. Journal of Membrane Science, 2018. 564: p. 806-812 DOI: 10.1016/j.memsci.2018.07.053.
576. Atsonios, K., Kouglioumtzis, M.-A., D. Panopoulos, K. und Kakaras, E., *Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohols synthesis: Process modeling, techno-economic assessment and comparison*. Applied Energy, 2015. 138: p. 346-366 DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.10.056.
577. Meschede, S., *Synthese von Polyoxymethylendimethylethern (OME) auf basis erneuerbaren Stroms und CO₂*. 2017, Ruhr-Universität Bochum
578. Inc., A. T., *Aspen Physical Property System 11.1 - Physical Property Data*. 2001
579. Boyd, R. H., *Some Physical Properties of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers*. Journal of Polymer Science, 1961: p. 9
580. Albert, M., Coto García, B., Kuhnert, C., Peschla, R. und Maurer, G., *Vapor-liquid equilibrium of aqueous solutions of formaldehyde and methanol*. AIChE Journal, 2000. 46(8): p. 1676-1687 DOI: 10.1002/aic.690460818.
581. Gmehling, J., Rasmussen, P. und Fredenslund, A., *Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1982. 21(1): p. 118-127 DOI: 10.1021/i200016a021.
582. Gauss, C. F., *Abhandlungen zur Methode der kleinsten Quadrate*. 1887, Berlin: P. Stankiewicz
583. Hasse, H., Hahnenstein, I. und Maurer, G., *Revised vapor-liquid equilibrium model for multicomponent formaldehyde mixtures*. AIChE Journal, 1990. 36(12): p. 1807-1814 DOI: 10.1002/aic.690361204.
584. Hasse, H. und Maurer, G., *Kinetics of the poly(oxymethylene) glycol formation in aqueous formaldehyde solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991. 30(9): p. 2195-2200 DOI: 10.1021/ie00057a022.
585. Shan, Z., Wang, Y., Qiu, S., Zheng, C. und Shi, J., *Vapor liquid equilibria for the quaternary system of formaldehyde(1)-methanol(2)-methylal(3)-water(4)*. Fluid Phase Equilibria, 1995. 111(1): p. 113-126 DOI: 10.1016/0378-3812(95)02738-Z.
586. Albert, M., Hahnenstein, I., Hasse, H. und Maurer, G., *Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde mixtures: New data and model revision*. AIChE Journal, 1996. 42(6): p. 1741-1752 DOI: 10.1002/aic.690420625.
587. Albert, M., *Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen*. 1999, Universität Kaiserslautern: Aachen
588. Albert, M., Hahnenstein, I., Hasse, H. und Maurer, G., *Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria in Binary and Ternary Mixtures of Water, Methanol, and Methylal*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001. 46(4): p. 897-903 DOI: 10.1021/je000352l.
589. Albert, M., Hasse, H., Kuhnert, C. und Maurer, G., *New Experimental Results for the Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary System (Trioxane + Water) and the Ternary System (Formaldehyde + Trioxane + Water)*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. 50(4): p. 1218-1223 DOI: 10.1021/je050015i.
590. Kuhnert, C., Albert, M., Breyer, S., Hahnenstein, I., Hasse, H. und Maurer, G., *Phase Equilibrium in Formaldehyde Containing Multicomponent Mixtures: Experimental Results for Fluid Phase Equilibria of (Formaldehyde + (Water or Methanol) + Methylal) and (Formaldehyde + Water + Methanol + Methylal) and Comparison with Predictions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45(14): p. 5155-5164 DOI: 10.1021/ie060131u.
591. Schmitz, N., Friebe, A., von Harbou, E., Burger, J. und Hasse, H., *Liquid-liquid equilibrium in binary and ternary mixtures containing formaldehyde, water, methanol, methylal, and poly(oxymethylene) dimethyl ethers*. Fluid Phase Equilibria, 2016. 425: p. 127-135 DOI: 10.1016/j.fluid.2016.05.017.
592. Kuhnert, C., *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in mehrkomponentigen formaldehydhaltigen Systemen*. 2004, Universität Kaiserslautern
593. Álvarez, V. H., Mattedi, S., Iglesias, M., Gonzalez-Olmos, R. und Resa, J. M., *Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.3 kPa*. Physics and Chemistry of Liquids, 2011. 49(1): p. 52-71 DOI: 10.1080/00319100903012403.
594. Kovac, A. und Ziak, J., *Liquid-vapor equilibria of the trioxane + water system*. Petrochemia, 1970. 10: p. 77-80
595. Qiu, Z., Luo, Z. und Hu, Y., *Vapor-liquid equilibria of two binary systems containing methylal*. Journal of chemical engineering of Chinese universities, 1994. 8(2): p. 106-110
596. Smirnov, V. S. und Volkova, M. I., *Liquid-vapor equilibrium in methylal + trimethylcarbinol, methylal + 4,4- dimethyl-1,3-dioxane, and methylal + water systems*. Zh. Prikl. Khim., 1977. 50: p. 2104
597. de Klerk, A., *Can Fischer-Tropsch syn crude be refined to on-specification diesel fuel?* Energy and Fuels, 2009. 23(9): p. 4593-4604 DOI: 10.1021/ef9005884.

598. Sudiro, M. und Bertucco, A., *Production of synthetic gasoline and diesel fuel by alternative processes using natural gas and coal: Process simulation and optimization*. Energy, 2009. 34(12): p. 2206-2214 DOI: 10.1016/j.energy.2008.12.009.
599. Bechtel, *Aspen Process Flowsheet Simulation Model of a Battelle Biomass-Based Gasification, Fischer-Tropsch Liquefaction and Combined-Cycle Power Plant*. 1998
600. *DESIGN OF A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FUELS AND/OR CHEMICALS FROM HYDROCARBON FEEDSTOCKS*, Department of Chemical Engineering, A. U., Editor. 2013
601. Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F. und Wernicke, H.-J., *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Berlin Heidelberg. 2014: Springer-Verlag DOI: 10.1007/978-3-642-39709-7.
602. Graaf, G. H., Winkelman, J. G. M., Stamhuis, E. J. und Beenackers, A. A. C. M., *Kinetics of the three phase methanol synthesis*. Chemical Engineering Science, 1988. 43(8): p. 2161-2168 DOI: 10.1016/0009-2509(88)87098-2.
603. Graaf, G. H. und Winkelman, J. G. M., *Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water-Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016. 55(20): p. 5854-5864 DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00815.
604. Seidel, C., Jörke, A., Vollbrecht, B., Seidel-Morgenstern, A. und Kienle, A., *Kinetic modeling of methanol synthesis from renewable resources*. Chemical Engineering Science, 2018. 175: p. 130-138 DOI: 10.1016/j.ces.2017.09.043.
605. Woods, D. R., *Rules of Thumb in Engineering Practice*. 2007. 1-44
606. Engineering, I. S. a. *DME production process flow sheet*. 2012 [Zugriff am 22. April 2018]; Verfügbar über: <http://www.inclusive-science-engineering.com/dme/>.
607. Yang, G., San, X., Jiang, N., Tanaka, Y., Li, X., Jin, Q., Tao, K., Meng, F. und Tsubaki, N., *A new method of ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas in a sequential dual bed reactor with the modified zeolite and Cu/ZnO catalysts*. Catalysis Today, 2011. 164(1): p. 425-428 DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.027.
608. Pavlíček, J., Bogdanić, G. und Wichterle, I., *Vapour-liquid and chemical equilibria in the ethyl ethanoate+ethanol+propyl ethanoate+propanol system accompanied with transesterification reaction*. Fluid Phase Equilibria, 2012. 328: p. 61-68 DOI: doi.org/10.1016/j.fluid.2012.05.016.
609. *persönliche Mitteilung*. 2017, Wärmä, Johan
610. Panzer, E. und Emig, G., *Verfahrensoptimierung der technischen Formaldehydsynthese am Silberkatalysator*, in *FORKAT II, Teilprojekt C.6*. 2000, Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg
611. Chauvel, A. und Lefebvre, G., *Petrochemical Processes*. 2001: Editions OPHRYS
612. Maiwald, M., Grützner, T., Ströfer, E. und Hasse, H., *Quantitative NMR spectroscopy of complex technical mixtures using a virtual reference: chemical equilibria and reaction kinetics of formaldehyde–water–1,3,5-trioxane*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. 385(5): p. 910-917 DOI: 10.1007/s00216-006-0477-3.
613. Weidert, J.-O., Burger, J., Renner, M., Blagov, S. und Hasse, H., *Development of an Integrated Reaction–Distillation Process for the Production of Methylal*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. 56(2): p. 575-582 DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03847.
614. Körting Hannover AG, *Persönliche Mitteilung (29. März 2018)*. 2018
615. GEA, *Wiegand GmbH - Produktkatalog - Strahlpumpen, Mischer, Anwärmer, Vakuumsysteme*. 2018: Ettlingen
616. Meyers, R. A., *Handbook of petroleum refining processes*. 3rd ed. ed. 2004, New York, NY: McGraw-Hill. Getr. Pag
617. Avidan, A. A., *Gasoline and Distillate Fuels From Methanol*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bibby, D. M., et al., Editors. 1988, Elsevier. p. 307-323 DOI: 10.1016/S0167-2991(09)60524-3.
618. Trubyanov, M. M., Mochalov, G. M., Vorotyntsev, V. M. und Suvorov, S. S., *High-pressure distillation: Simultaneous impact of pressure, temperature and loading on separation performance during distillation of high-purity gases in high-performance randomly-packed columns*. Separation and Purification Technology, 2014. 135: p. 117-126 DOI: 10.1016/j.seppur.2014.08.010.
619. Samimi, F., Rahimpour, M. R. und Shariati, A., *Development of an Efficient Methanol Production Process for Direct CO₂ Hydrogenation over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst*. Catalysts, 2017. 7(11): p. 332 DOI: 10.3390/catal7110332.
620. Schiebahn, S., Grube, T., Robinius, M., Tietze, V., Kumar, B. und Stolten, D., *Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40(12): p. 4285–4294 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.123.
621. Edwards, R., Hass, H., Larivé, J.-F., Lonza, L., Maas, H. und Rickeard, D., *JRC Technical Reports - JEC Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context (JRC, EUCAR, CONCAWE)*. 2014
622. Ho, M. T. und Wiley, D. E., *28 - Liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture in industrial processes A2 - Feron, Paul H.M.*, in *Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide*. 2016, Woodhead Publishing. p. 711-756 DOI: doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00028-7.
623. Schwencke, T., *BDEW-Strompreisanalyse Mai 2016 - Haushalte und Industrie*. 2017, BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.: Berlin

624. Statista. *Jährliche Entwicklung des Wechselkurses des Euro gegenüber dem US-Dollar von 1999 bis 2017*. 2017 [Zugriff am 12.01.2018; Verfügbar über: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/200194/umfrage/wechselkurs-des-euro-gegenueber-dem-us-dollar-seit-2001/>].
625. Hannula, I., *Co-production of synthetic fuels and district heat from biomass residues, carbon dioxide and electricity: Performance and cost analysis*. Biomass and Bioenergy, 2015. 74: p. 26-46 DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.01.006.
626. Hannula, I. und Kurkela, E., *Liquid transportation fuels via large-scale fluidised-bed gasification of lignocellulosic biomass*. 2013, VTT Technical Research Centre of Finland
627. Andersson, J., Lundgren, J. und Marklund, M., *Methanol production via pressurized entrained flow biomass gasification – Techno-economic comparison of integrated vs. stand-alone production*. Biomass and Bioenergy, 2014. 64: p. 256-268 DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.03.063.
628. Garrett, D. E., *Chemical engineering economics*. 1989: Springer Science & Business Media
629. Kreutz, T. G., Larson, E. D., Liu, G. und Williams, R. H. *Fischer-Tropsch Fuels from Coal and Biomass*. in *25th Annual International Pittsburgh Coal Conference*. 2008. Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
630. NETL, *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity* 2010, National Energy Technology Laboratory
631. Machhammer, O., Bode, A. und Hormuth, W., *Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale*. Chemie Ingenieur Technik, 2015. 87(4): p. 409-418 DOI: 10.1002/cite.201400151.
632. Perstorp Oxo AB, *Sicherheitsdatenblatt für 2-Ethylhexanol (CAS-Nr. 104-76-7)*. 2018
633. Fishedick, M., Görner, K. und Thomeczek, M., eds. *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. 2015, Springer Vieweg: Berlin. 31579 DOI: 10.1007/978-3-642-19528-0.
634. IEA, *International Energy Agency - CO₂ Emissions from Fuel Combustion*. 2015
635. ICCT, *The International Council on Clean Transportation - Global Transportation Energy and Climate ROADMAP The impact of transportation policies and their potential to reduce oil consumption and greenhouse gas emissions*. 2012
636. Haendschke, S., Kalinowska, D. und Rumpke, D., *Hintergrundpapier: Energieverbrauch und Energieträger im Straßenverkehr bis 2025*. 2013, Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena): Berlin
637. BMWi, *Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWi) - Aviation Strategy of the Federal German Government*, in *Public Relations*. 2014
638. ICAO, *International Civil Aviation Organization - Environmental Report 2007 (Aviation and Climate Change)*. 2007
639. umwelt.nrw, *Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen - Klimaschutz wächst von unten: Der Klimaschutzplan NRW im Überblick*. 2015: p. 36
640. BGR, *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe - Energiestudie 2015 (Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen)*. 2015: Hannover. p. 172
641. Loutia, A., Mellios, C. und Andriosopoulos, K., *Do OPEC announcements influence oil prices?* Energy Policy, 2016. 90: p. 262-272 DOI: 10.1016/j.enpol.2015.11.025.
642. European Commission, *White Paper on transport - Roadmap to a Single European Transport Area - Towards a competitive and resource efficient transport system*. 2011
643. Hao, H., Liu, Z., Zhao, F., Du, J. und Chen, Y., *Coal-derived alternative fuels for vehicle use in China: A review*. Journal of Cleaner Production, 2017. 141: p. 774-790 DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.09.137.
644. Soletair, *Soletair Process Calculations*. SOLETAIR POWER Oy
645. Westbrook, C. K., *Biofuels Combustion*. Annual Review of Physical Chemistry, 2013. 64: p. 201-219
646. Gambhir, A., Tse, L. K. C., Tong, D. und Martinez-Botas, R., *Reducing China's road transport sector CO₂ emissions to 2050: Technologies, costs and decomposition analysis*. Applied Energy, 2015. 157: p. 905-917 DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.01.018.
647. Kauw, M., Benders, R. M. J. und Visser, C., *Green methanol from hydrogen and carbon dioxide using geothermal energy and/or hydropower in Iceland or excess renewable electricity in Germany*. Energy, 2015. 90, Part 1: p. 208-217 DOI: 10.1016/j.energy.2015.06.002.
648. DoD, *Assistant Secretary of Defense for Research and Engineering (ASD(R&E)) Technology Readiness Assessment (TRA) Guidance*. 2011, Department of Defense
649. European Commission, *Horizon 2020: Work Programme 2016-2017, 20. General Annexes: G. Technology readiness level (TRL)*. 2017
650. European Commission, *Technology Readiness Level Guidance Principles for Renewable Energy technologies - Final Report*. 2017: Brussels
651. Aspen Technology, I., *Aspen Plus®, Aspen Plus databanks, Version 8.8*.
652. Lapuerta, M. n., García-Contreras, R., Campos-Fernández, J. und Dorado, M. P., *Stability, Lubricity, Viscosity, and Cold-Flow Properties of Alcohol-Diesel Blends*. Energy & Fuels, 2010. 24(8): p. 4497-4502 DOI: 10.1021/ef100498u.

653. Lackner, M., Winter, F. und Agarwal, A. K., *Handbook of Combustion*. 2010: Wiley-VCH DOI: 10.1002/9783527628148.
654. The International Technical Information Institute, ITII. *Toxic and Hazardous Industrial Chemicals Safety Manual*. 1982, Tokyo, Japan
655. Atmanli, A., *Effects of a cetane improver on fuel properties and engine characteristics of a diesel engine fueled with the blends of diesel, hazelnut oil and higher carbon alcohol*. Fuel, 2016. 172: p. 209-217 DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.013.
656. Kroeger, C. A., *A Neat Methanol Direct Injection Combustion System for Heavy-Duty Applications*. 1986, SAE International DOI: 10.4271/861169.
657. Abou-Rachid, H., Marrouni, K. E. und Kaliaguine, S., *DFT studies of the hydrogen abstraction from primary alcohols by O₂ in relation with cetane number data*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2003. 631(1-3): p. 241-250 DOI: 10.1016/s0166-1280(03)00257-4.
658. Chauhan, B. S., Singh, R. K., Cho, H. M. und Lim, H. C., *Practice of diesel fuel blends using alternative fuels: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 59: p. 1358-1368 DOI: 10.1016/j.rser.2016.01.062.
659. Freedman, B. und Bagby, M. O., *Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from their Physical Properties*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1990. 67: p. 565-571
660. Wilhoit, R. und Zwolinski, B. J., *Physical and thermodynamic properties of aliphatic alcohols*. Journal of physical and chemical reference data, 1973. 2: p. 389-408
661. Cheremisinoff, N., *Industrial Solvents Handbook*. 2003
662. Hunwartz, I., *Modification of CFR Test Engine Unit to Determine Octane Numbers of Pure Alcohols and Gasoline-Alcohol Blends*. 1982, SAE International DOI: 10.4271/820002.
663. Heuser, B., Mauermann, P., Wankhade, R., Kremer, F. und Pischinger, S., *Combustion and emission behavior of linear C₈-oxygenates*. International Journal of Engine Research, 2015. 16(5): p. 627-638 DOI: 10.1177/1468087415594951.
664. Geissman, T. A., *The Cannizzaro Reaction*, in *Organic Reactions*. 2004, John Wiley & Sons, Inc. DOI: 10.1002/0471264180.or002.03.
665. Gabriëls, D., Hernández, W. Y., Sels, B., Van Der Voort, P. und Verberckmoes, A., *Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization*. Catalysis Science & Technology, 2015. 5(8): p. 3876-3902 DOI: 10.1039/C5CY00359H.
666. Kozłowski, J. T. und Davis, R. J., *Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols*. ACS Catalysis, 2013. 3(7): p. 1588-1600 DOI: 10.1021/cs400292f.
667. Biermann, M., Gruß, H., Hummel, W. und Gröger, H., *Guerbet Alcohols: From Processes under Harsh Conditions to Synthesis at Room Temperature under Ambient Pressure*. ChemCatChem, 2016. 8(5): p. 895-899 DOI: 10.1002/cctc.201501241.
668. Schönweiz, A., *Optimierung von Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Katalysatoren für die kontinuierliche Gasphasen-Hydroformylierung*. 2014, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
669. Torres, G. M., Frauenlob, R., Franke, R. und Börner, A., *Production of alcohols via hydroformylation*. Catal. Sci. Technol., 2015. 5(1): p. 34-54 DOI: 10.1039/c4cy01131g.
670. Miyagawa, C., *Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung höhermolekularer Olefine in Mikroemulsionen*. 2002, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig: Braunschweig
671. Beller, M., Cornils, B., Frohning, C. D., Kohlpaintner und W., C., *Progress in hydroformylation and carbonylation*. Journal of Molecular Catalysis, 1995
672. Sage, V., Sun, Y., Hazewinkel, P., Bhatelia, T., Braconnier, L., Tang, L., Chiang, K., Batten, M. und Burke, N., *Modified product selectivity in Fischer-Tropsch synthesis by catalyst pre-treatment*. Fuel Processing Technology, 2017. 167: p. 183-192 DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.002.
673. Müller, M. und Hübsch, U., *Dimethyl Ether*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA DOI: 10.1002/14356007.a08_541.
674. Wu, J., Xu, Z., Liu, Z. und Wang, B., *Density and viscosity of saturated liquid dimethoxymethane from (218.15 to 383.15) K*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2005. 50(3): p. 966-968 DOI: 10.1021/je049559v.
675. Wu, J., Liu, Z., Bi, S. und Meng, X., *Viscosity of Saturated Liquid Dimethyl Ether from (227 to 343) K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2003. 48(2): p. 426-429 DOI: 10.1021/je0256232.
676. Yanfeng, G., Shenghua, L., Hejun, G., Tiegang, H. und Longbao, Z., *A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions*. Applied Thermal Engineering, 2007. 27(1): p. 202-207 DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.04.021.
677. Lide, D. R., ed. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 84th ed. ed. 2003, CRC Press: Boca Raton. 2500
678. Rantanen, L., Linnaila, R., Aakko, P. und Harju, T., *NExBTL - Biodiesel of the second generation*. 2005

679. Abu-Jrai, A., Tsolakis, A., Theinnoi, K., Cracknell, R., Megaritis, A., Wyszynski, M. L. und Golunski, S. E., *Effect of gas-to-liquid diesel fuels on combustion characteristics, engine emissions, and exhaust gas fuel reforming. Comparative study.* Energy and Fuels, 2006. 20(6): p. 2377-2384 DOI: 10.1021/ef060332a.
680. Bezergianni, S. und Dimitriadis, A., *Comparison between different types of renewable diesel.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. 21: p. 110-116 DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.042.
681. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz und Bundesamt für Justiz, *Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen vom 18. April 2017 (BGBl. I S. 905).* 2017
682. VDI, *VDI-Wärmeatlas, 11. Auflage*, ed. Chemieingenieurwesen, V. D. I.-G. V. u. 2013, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag
683. Smith, J. M., Van Ness, H. C. und Abbott, M. M., *Introduction to chemical engineering thermodynamics.* 2005, Boston: McGraw-Hill
684. Pfenning, A., *Thermodynamik der Gemische.* 2004, Berlin: Springer. X, 394 S.
685. Schaber, K., Mayinger, F., Stephan, P. und Stephan, K., *Thermodynamik [E-Book] : Grundlagen und technische Anwendungen – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen.* 15., neu bearbeitete Auflage. ed. Springer-Lehrbuch. 2010, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. online resource
686. Schuberth, H., *Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion. 0001 : Eine Einf. in die Mischphasenthermodynamik.* Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden. Vol. Bd 0016. 1972, Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften. 228 S.
687. Wilson, G. M., *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing.* Journal of the American Chemical Society, 1964. 86(2): p. 127-130 DOI: 10.1021/ja01056a002.
688. Gmehling, J., *Chemical thermodynamics: for process simulation.* 2012, Weinheim: Wiley-VCH. XXV, 735 S.
689. Larsen, B. L., Rasmussen, P. und Fredenslund, A., *A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987. 26(11): p. 2274-2286 DOI: 10.1021/ie00071a018.
690. Weidlich, U. und Gmehling, J., *A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and .gamma..infin.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987. 26(7): p. 1372-1381 DOI: 10.1021/ie00067a018.
691. Schwartzentruber, J. und Renon, H., *Extension of UNIFAC to high pressures and temperatures by the use of a cubic equation of state.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. 28(7): p. 1049-1055 DOI: 10.1021/ie00091a026.
692. Inc., A. T. *Aspen Physical Property System V7.3.2.* 2012.
693. Noothout, P., Wiersma, F., Hurtado, O., Macdonald, D., Kemper, J. und van Alphen, K., *CO2 Pipeline Infrastructure – Lessons Learnt.* Energy Procedia, 2014. 63: p. 2481-2492 DOI: doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.271.
694. Smolinka, T., Günther, M. und Garche, J., *NOW-Studie "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien".* 2011
695. Mergel, J., Carmo, M. und Fritz, D., *Status on Technologies for Hydrogen Production by Water Electrolysis, in Transition to Renewable Energy Systems.* 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 423-450 DOI: 10.1002/9783527673872.ch22.
696. Hirschberg, H. G., *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik und Wirtschaftlichkeit.* 2013: Springer Berlin Heidelberg
697. Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H. und Onken, U., *Technische chemie.* 2013: John Wiley & Sons
698. Niaz, S., Manzoor, T. und Pandith, A. H., *Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 50: p. 457-469 DOI: 10.1016/j.rser.2015.05.011.
699. Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M. und Liao, S., *Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. 42(1): p. 289-311 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.195.
700. Veneman, R., *Adsorptive systems for post-combustion CO2 capture.* 2015, University of Twente
701. Krekel, D., Samsun, R. C., Peters, R. und Stolten, D., *The separation of CO2 from ambient air - A techno-economic assessment.* Applied Energy, 2018. 218: p. 361-381 DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.144.
702. Smolinka, T., Thomasson, M., Oyarce, A. und Marchal, F., *MEGASTACK: Stack Design for a Megawatte Scale PEM Electrolyzer (Cost benefit analysis and cost and performance target for large scale PEM electrolyser stack – Public Summary).* 2016
703. Hank, C., Gelpke, S., Schnabl, A., White, R. J., Full, J., Wiebe, N., Smolinka, T., Schaadt, A., Henning, H.-M. und Hebling, C., *Economics & carbon dioxide avoidance cost of methanol production based on renewable hydrogen and recycled carbon dioxide - power-to-methanol.* Sustainable Energy & Fuels, 2018 DOI: 10.1039/C8SE00032H.
704. Pivovar, B., Rustagi, N. und Satyapal, S., *Hydrogen at Scale (H2@Scale) Key to a Clean, Economic, and Sustainable Energy System.* The Electrochemical Society Interface, 2018: p. 69-72

705. DOE. *U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Office - DOE H2A Production Analysis*. 2018 [Zugriff am; Verfügbar über: https://www.hydrogen.energy.gov/h2a_analysis.html].
706. Fasihi, M. und Breyer, C. *Synthetic Fuels and Chemicals: Options and Systemic Impact*. in *Strommarkttreffen - Power-to-gas und power-to-fuel*. 2018. Berlin.
707. Kuramochi, T., Ramirez, A., Turkenburg, W. und Faaij, A., *Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. 38(1): p. 87-112 DOI: 10.1016/j.pecs.2011.05.001.
708. Hendriks, C., Graus, W. und van Bergen, F., *Global carbon dioxide storage potential and costs (by Ecofys in cooperation with TNO)*. 2004
709. Keith, D. W., Holmes, G., St. Angelo, D. und Heidel, K., *A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere*. *Joule*, 2018. 2(8): p. 1573-1594 DOI: 10.1016/j.joule.2018.05.006.
710. Hirano, M., Akano, T., Imai, T. und Kuroda, K., *Methanol synthesis from carbon dioxide on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts*. *Energy Conversion and Management*, 1995. 36(6): p. 585-588 DOI: 10.1016/0196-8904(95)00073-M.
711. Choi, E., Song, K., An, S., Lee, K., Youn, M., Park, K., Jeong, S. und Kim, H., *Cu/ZnO/AlOOH catalyst for methanol synthesis through CO₂ hydrogenation*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018. 35(1): p. 73-81 DOI: 10.1007/s11814-017-0230-y.
712. Doss, B., Ramos, C. und Atkins, S., *Optimization of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen: Demonstration of a Pilot-Scale Carbon-Neutral Synthetic Fuels Process*. *Energy & Fuels*, 2009. 23(9): p. 4647-4650 DOI: 10.1021/ef900466u.
713. DOW, *Product Data Sheet: Amberlyst (R) 15WET- Industrial Grade Strongly Acidic Catalyst*. The Dow Chemical Company
714. DOW, *Product Data Sheet: Amberlyst(R) 46 - Industrial Grade Strongly Acidic Catalyst (Form No. 177-03028-1102)*. The Dow Chemical Company
715. Guerra, L., Gomes, J., Puna, J. und Rodrigues, J., *Preliminary study of synthesis gas production from water electrolysis, using the ELECTROFUEL® concept*. *Energy*, 2015. 89: p. 1050-1056 DOI: 10.1016/j.energy.2015.06.048.
716. Zhang, X., Yu-ping Li, Y.-p., Song-bai Qiu, Tie-jun Wang, Ming-yue Ding, Qi Zhang, Long-long Ma und Yu, Y. x., *Synthesis of Methyl Acetate by Dimethyl Ether Carbonylation over Cu/HMOR: Effect of Catalyst Preparation Method* *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2013. 26(77) DOI: 10.1063/1674-0068/26/01/77-82.
717. Bell, W. K., Haag, W. O., Huang, T. J. und Varghese, P., *Process for the catalytic hydration of olefines*. 1988, Mobil Oil Corporation, New York
718. Swift, H. E., *Aldol Condensation Process*. 1970: US
719. *VDI-Wärmeatlas*. 2006: Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC)
720. Sulzer, *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*. Sulzer Chemtech
721. Jiang, Y. und Bhattacharyya, D., *Process modeling of direct coal-biomass to liquids (CBTL) plants with shale gas utilization and CO₂ capture and storage (CCS)*. *Applied Energy*, 2016. 183: p. 1616-1632 DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.09.098.
722. Hoinkis, J., *Chemie für Ingenieure*. 2015, Weinheim: Wiley-VCH
723. Ferioli, F., Schoots, K. und van der Zwaan, B. C. C., *Use and limitations of learning curves for energy technology policy: A component-learning hypothesis*. *Energy Policy*, 2009. 37(7): p. 2525-2535 DOI: doi.org/10.1016/j.enpol.2008.10.043.
724. NETL, *Technology Learning Curve (FOAK to NOAK) Quality Guidelines for Energy System Studies*. 2013
725. Statista. *Krankheitsbedingte Fehltage im Jahr je Arbeitnehmer in Deutschland von 1991 bis 2016*. 2018 [Zugriff am 05.02.2018; Verfügbar über: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/13441/umfrage/entwicklung-der-jaehrlichen-anzahl-krankheitsbedingter-fehltage-je-arbeitnehmer/>].
726. Statista. *Durchschnittliche Anzahl der Urlaubstage und der gesetzlichen Feiertage in Europa im Jahr 2016*. 2018 [Zugriff am 05.02.2018; Verfügbar über: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/197069/umfrage/urlaubstage-und-feiertage-in-europa/>].
727. Statista. *Bruttomonatsverdienste der vollzeitbeschäftigten Arbeitnehmer in der Chemieindustrie in Deutschland in den Jahren 2000 bis 2016 (in Euro)*. 2018 [Zugriff am 05.02.2018; Verfügbar über: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/203407/umfrage/bruttomonatsverdienste-der-vollzeitbeschaeftigten-arbeitnehmer-in-der-chemischen-industrie-in-deutschland/>].
728. (Destatis), S. B. *EU-Vergleich der Lohnnebenkosten*. 2018 [Zugriff am 05.02.2018; Verfügbar über: <https://www.destatis.de/Europa/DE/Thema/BevoelkerungSoziales/Arbeitsmarkt/HoeheLohnnebenkosten.html>].
729. Vatauvuk, W. M., *Updating the CE plant cost index*. *Chemical Engineering*, 2002. 109(1): p. 62-70
730. *Economic Indicators*. *Chemical Engineering* 2017 [Zugriff am; Verfügbar über: www.chemengonline.com].

731. Harges, H.-D. und Uhly, A., *Grundzüge der Volkswirtschaftslehre*. 2007: Walter de Gruyter GmbH & Co KG
732. Chilton, C. H., *Six-tenths factor applies to complete plant costs*. Chem. Eng, 1950. 57(4): p. 112-114
733. Kölbel, H. und Schulze, J., *Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie*. 2013: Springer-Verlag
734. Biegler, L. T., Grossmann, I. E. und Westerberg, A. W., *Systematic methods for chemical process design*. 1997
735. Bryant, D. R. und E. Billig, *Hydroformylation process*. 1981
736. Logsdon, J. E., Loke, R. A., Merriam, J. S. und Voight, R. W., *Vapor phase catalytic hydrogenation to alcohol*. 1989
737. Tudor, R. und Ashley, M., *Enhancement of Industrial Hydroformylation Processes by the Adoption of Rhodium-Based Catalyst: Part I*. Platinum Metals Review, 2007. 51(3): p. 116-126 DOI: 10.1595/147106707x216855.
738. Ueda, W., Ohshida, T., Kuwabara, T. und Morikawa, Y., *Condensation of alcohol over solid-base catalyst to form higher alcohols*. Catalysis Letters, 1992. 12(1): p. 97-104 DOI: 10.1007/bf00767192.
739. Liu, Q., Xu, G., Wang, X. und Mu, X., *Selective upgrading of ethanol with methanol in water for the production of improved biofuel—isobutanol*. Green Chem., 2016. 18(9): p. 2811-2818 DOI: 10.1039/c5gc02963e.
740. ExxonMobil. *Oxo products*. 2017 [Zugriff am 23. Mai 2017]; Verfügbar über: <http://www.reachcentrum.eu/consortium/oxo-products-exxonmobil-lead-registrant-support-148.html>.
741. Zhi, Y., Shi, H., Mu, L., Liu, Y., Mei, D., Camaioni, D. M. und Lercher, J. A., *Dehydration Pathways of 1-Propanol on HZSM-5 in the Presence and Absence of Water*. J Am Chem Soc, 2015. 137(50): p. 15781-94 DOI: 10.1021/jacs.5b09107.
742. Shi, B. C., Dabbagh, H. A. und Davis, B. H., *Alcohol dehydration. Isotope studies of the conversion of 3-pentanol*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 1999. 141(1-3): p. 257-262 DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00269-6.
743. Komarewsky, V. I., Uhlick, S. C. und Murray, M. J., *Catalytic Dehydration of 1-Hexanol and 1-Octanol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1945
744. Appleby, W. G., Dobratz, C. J. und Kapranos, W., *Vapor Phase Dehydration of 1-Heptanol over Activated Alumina*. 1944
745. de Klerk, A., *Fischer-Tropsch Refining*, in *Department of Chemical Engineering*. 2008, University of Pretoria DOI: 10.1002/9783527635603.
746. Vervloet, D., Kapteijn, F., Nijenhuis, J. und van Ommen, J. R., *Fischer-Tropsch reaction-diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity and selectivity for a variable chain growth probability*. Catalysis Science & Technology, 2012. 2(6): p. 1221-1233 DOI: 10.1039/C2CY20060K.
747. Yates, I. C. und Satterfield, C. N., *Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst*. Energy & Fuels, 1991. 5(1): p. 168-173 DOI: 10.1021/ef00025a029.
748. Park, S.-J., Han, K.-J. und Gmehling, J., *Isothermal Phase Equilibria and Excess Molar Enthalpies for Binary Systems with Dimethyl Ether at 323.15 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007. 52(5): p. 1814-1818 DOI: 10.1021/je700174h.
749. Song, H., Zhang, H., Ying, W. und Fang, D., *Study on Vapor-Liquid Equilibrium for Dimethyl Ether/ Water Binary System*. Natural gas chemical industry, 2005. 30(5)
750. Chang, E., Calado, J. C. G. und Streett, W. B., *Vapor-liquid equilibrium in the system dimethyl ether/methanol from 0 to 180.degree.C and at pressures to 6.7 MPa*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1982. 27(3): p. 293-298 DOI: 10.1021/je00029a019.
751. Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz, *Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen - 13. BImSchV)*. 2017
752. Grützner, T. und Hasse, H., *Solubility of Formaldehyde and Trioxane in Aqueous Solutions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004. 49(3): p. 642-646 DOI: 10.1021/je030243h.
753. Schmitz, N., Ströfer, E., Burger, J. und Hasse, H., *Supporting Information on: Conceptual design of a novel process for the production of poly (oxymethylene) dimethyl ethers from formaldehyde and methanol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. 56(40): p. 11519-11530
754. *Adsorbents for Process Applications*. 2010: Grace GmbH & Co. KG, Worms
755. Burger, J., Ströfer, E. und Hasse, H., *Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly (oxymethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. 51(39): p. 12751-12761
756. Körting Hannover AG, *Strahlpumpen für die Mineralölindustrie - Vakuumlösungen für Raffinerien und die Petrochemie*. 2018
757. Scherzer, J. und Gruija, A. J., *Hydrocracking Science and Technology*. 1996: CRC Press
758. Davis, B. H. und Ocelli, M. L., *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis - Advances and Applications*. 2016
759. Subiranas, A. M., *Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor*. 2008, Universität Karlsruhe (TH). p. 186

760. Calemma, V., Gambaro, C., Parker, W. O., Carbone, R., Giardino, R. und Scorletti, P., *Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties*. Catalysis Today, 2010. 149(1): p. 40-46 DOI: 10.1016/j.cattod.2009.03.018.
761. Martens, J. A., Jacobs, P. A. und Weitkamp, J., *Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. II. Relative rates of primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites*. Applied Catalysis, 1986. 20(1): p. 283-303 DOI: 10.1016/0166-9834(86)80021-5.
762. Sie, S. T., Senden, M. M. G. und Van Wechem, H. M. H., *Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process (SMDS)*. Catalysis Today, 1991. 8(3): p. 371-394 DOI: 10.1016/0920-5861(91)80058-H.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

AACE	Association for the Advancement of Cost Engineering
BDI	Bundesverband der Deutschen Industrie e.V.
BOP	Anlagenperipherie (engl.: balance of plant)
CN	Cetanzahl
dena	Deutsche Energie-Agentur GmbH
DoD	US Department of Defense
DWV	Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellenverband
EE	Erneuerbare Energie
FVV	Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen
IEA	International Energy Agency
LCA	Lebenszyklusanalyse
MRD	Mittelwert der relativen Abweichungen
PM	Feinstaub (engl.: particulate matter)
s	Standardabweichung
STP	Standardbedingungen
THGE	Treibhausgasemissionen
w/	mit (engl.: with)
w/o	ohne (engl.: without)
WWFC	Worldwide Fuel Charter
WGK	Wassergefährdungsklasse

Abkürzungen technischen Bewertung

ASF	Anderson-Schulz-Flory (Produktverteilung)
FRL	Technologischer Reifegrad (engl.: Fuel Readiness Level)
HD-Dampf	Hochdrucksattdampf
H_u	Unterer Heizwert
LHV	Unterer Heizwert (engl.: lower heating value)
MD-Dampf	Mitteldrucksattdampf
ND-Dampf	Niederdrucksattdampf
PCES	Property Constant Estimation System (Aspen Plus® Gruppenbeitragsmethode)
POX	Partielle Oxidation
TOX	Totaloxidation
TRL	Technologischer Reifegrad (engl.: Technology Readiness Level)

Symbole der technischen Bewertung

f	Effizienzfaktor
P	Energieaufwand
η_A	Anlagenwirkungsgrad
η_{H_2}	Elektrolysewirkungsgrad
η_{LHV}	chemischer Umsetzungsgrad
η_{PTL}	Power-to-Fuel-Wirkungsgrad
T	Temperatur
ΔT_{min}	Temperaturdifferenz
Δh^{LV}	Verdampfungsenthalpie
ΔG_R	Gibbs-Energie der Reaktion
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
p	Druck
τ	Verweilzeit

Symbole und Abkürzungen der ökonomischen Bewertung

ACC	Jährliche Kapitalausgaben (engl.: annual capital costs)
C	Kosten
CAPEX	Kapitalgebundene Kosten (engl.: capital expenditures)
CEPCI	Anpassungsfaktor für Bauteilkosten (engl.: Chemical Engineering Plant Cost Index)
COM	Herstellkosten (engl.: cost of manufacturing)
<i>d</i>	Degressions- bzw. Skalierungsexponent
FCI	Investitionskosten (engl.: fixed capital investment)
OPEX	Betriebskosten (engl.: operational expenditures)
S	Kapazität
TCI	Gesamtkapitalbedarf (engl.: total cost of investment)
TPI	Permanente Investitionen (engl.: total permanent investment)
WC	Umlaufvermögen (engl.: working capital)

Abkürzungen für Prozesse und Verfahren

ATJ	Alcohol-to-Jetfuel
ATR	Autothermer Reformer
BTL	Bio-to-Liquid
CTL	Coal-to-Liquid
DTO	DME-to-Olefins
FSJF	Vollsynthetisches Kerosin (engl.: fully synthetic jet fuel)
FT	Fischer-Tropsch
GTL	Gas-to-Liquid
HEFA	Hydrierte Fette/Öle (engl.: hydro processed esters and fatty acids)
HFS-SIP	iso-Paraffine aus hydriertem fermentiertem Zucker (engl.: hydro processed fermented sugar to synthesized iso-paraffins)
LTFT	Niedertemperatur-Fischer-Tropsch
MAS	Mixed-Alcohol-Synthesis
MOGD	Methanol-to-Olefins-to- Gasoline/Distillate
MTG	Methanol-to-Gasoline
MTO	Methanol-to-Olefins
PBT	Power and Biomass-to-Liquid
PEM	Polymerelektrolytmembran
PTF	Power-to-Fuel
PTL	Power-to-Liquid
RWGS	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion
SOEC	engl.: solid oxide electrolysis cell
SPK	Synthetisches Kerosin (engl.: synthetic paraffinic kerosene)
SPK/A	FT-SPK mit Aromaten

Abkürzungen für Stoffe

W	Wasser
MeOH	Methanol
EtOH	Ethanol
PrOH	Propanol
BuOH	Butanol
PeOH	Pentanol
OkOH	Oktanol
PrOH	Propanol
PeOH	Pentanol
DMC	Dimethylcarbonat
FA	Formaldehyd
TRI	Trioxan
HF _n	Hemiformal mit Polymerisationsgrad n
MG _n	Methylenglykol mit Polymerisationsgrad n
DME	Dimethylether
OME _n	Polyoxymethylen dimethylether mit Ketten- länge n
DMM	OME ₁ , Methylal, Dimethoxymethan
FAME	Fettsäuremethylester
HVO	Hydrierte Pflanzenöle (engl.: hydrotreated vegetable oil)
LPG	Autogas (engl.: Liquefied petroleum gas)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Das Power-to-Fuel-Konzept	1
Abbildung 1-2:	Grafische Darstellung der Methodik	8
Abbildung 2-1:	Molekulare Kohlenstofflängen (links), repräsentatives Molekül (links) und typische Zusammensetzung (rechts) von Kerosin [114, 118, 119, 152-156]	26
Abbildung 2-2:	Skelettformeln von Alkoholen, Ethern und n-Alkanen mit $n \geq 0$	35
Abbildung 2-3:	Molekülstruktur von OME_n	47
Abbildung 2-4:	Molekülstruktur von Trioxan	53
Abbildung 2-5:	OME_{3-5} -Syntheserouten basierend auf Methanol (reproduziert mit Modifikationen nach Burger [419])	54
Abbildung 2-6:	Gleichgewichtsreaktionen innerhalb wässriger und methanolhaltiger Formaldehyd- lösungen nach Maurer [471]	57
Abbildung 2-7:	Phasengleichgewicht (p-xy) des Stoffsystems FA-W nach Aspen Plus® im Vergleich zu experimentellen Daten [471, 482-484]	60
Abbildung 2-8:	Phasengleichgewicht (p-xy) des Stoffsystems FA-MeOH nach Aspen Plus® im Vergleich zu experimentellen Daten [484]	60
Abbildung 3-1:	Bilanzraum der techno-ökonomischen Bewertung (mit blau markiert) integriert in ein vereinfachtes Energiesystem	70
Abbildung 3-2:	Beispielhafte Unterteilung einer Syntheseroute in Teilprozesse mit Schnittstellen zur Übergabe von Zwischenprodukten	73
Abbildung 3-3:	Kostenstruktur zur Ermittlung der Herstellkosten angelehnt an Turton et al. [563] und Peters et al. [562]	79
Abbildung 3-4:	Produktionskette zur Herstellung von 200 MW Methylal aus H_2 und CO_2	86
Abbildung 4-1:	Vielversprechende Syntheserouten zu höheren Alkoholen [62]	88
Abbildung 4-2:	Selektierte Syntheserouten zu Methanol, Ethanol, 1-/2-Butanol und iso-Oktanol	90
Abbildung 4-3:	Selektierte Synthesepfade für den gegenüberstellenden Vergleich	93
Abbildung 5-1:	Verwendete Normalsiedepunkte von OME_{1-10} , MG_{1-10} und HF_{1-10}	101
Abbildung 5-2:	In Excel modelliertes Phasengleichgewicht des Stoffsystems FA-W für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [471, 482-484]	105
Abbildung 5-3:	In Excel modelliertes Phasengleichgewicht des Stoffsystems FA-MeOH für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [484]	105
Abbildung 5-4:	Phasendiagramm des Stoffsystems FA-W nach Aspen Plus® nach Implementierung des thermodynamischen Modells	107
Abbildung 5-5:	Phasendiagramm des Stoffsystems FA-MeOH nach Aspen Plus® nach Implementierung des thermodynamischen Modells	108
Abbildung 5-6:	Phasendiagramm (p-xy) des Stoffsystems TRI-MA mit den Werten aus Tabelle A-36 (Anhang E.8) bei 80 °C	110
Abbildung 5-7:	Phasengleichgewicht des Stoffsystems Wasser-Methanol für $p = 1,013$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [593]	112
Abbildung 5-8:	Phasengleichgewicht des Stoffsystems Wasser-Trioxan für $p = 1,0132$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [594]	112
Abbildung 5-9:	Phasengleichgewicht des Stoffsystems Wasser-Methylal für $p = 1,013$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [595, 596]	112
Abbildung 5-10:	Phasengleichgewicht des Stoffsystems Methanol-Trioxan für $p = 0,933$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [583]	112

Abbildung 5-11:	Phasengleichgewicht des Stoffsystems Methanol-Methylal für $p = 0,933$ bar im Vergleich zu experimentellen Daten [588].....	113
Abbildung 5-12:	Temperatur- und Konzentrationsprofile der Nachmodellierung (jeweils links) einer aus der Literatur [455] bekannten Destillationskolonne (jeweils rechts; OME ₁ : helle Dreiecke, OME ₂ : dunkle Dreiecke, OME ₃ : helle Vierecke, OME ₄ : dunkle Vierecke; mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer: 4570810979756).....	114
Abbildung 5-13:	Konzentrationsverläufe der FA-Kolonnen aus Literatur [472] und Simulation (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer: 4570811213988)	115
Abbildung 5-14:	Verfahrensfließbild der Methanol-Synthese aus H ₂ und CO ₂	118
Abbildung 5-15:	Verfahrensfließbild der Ethanol-Synthese aus DME, H ₂ und CO ₂	122
Abbildung 5-16:	Verfahrensfließbild der 1-Butanol-Synthese aus Ethanol.....	124
Abbildung 5-17:	Verfahrensfließbild der iso-Oktanolsynthese aus Butanol	127
Abbildung 5-18:	Verfahrensfließbild der Formalin-Synthese aus Methanol.....	131
Abbildung 5-19:	Tatsächliche Zusammensetzung in Gew.-% von Formalin I und Formalin II bei 1 bar und 60 °C.....	132
Abbildung 5-20:	Tatsächliche Zusammensetzung in Gew.-% von Formalin I und Formalin II bei 1 bar und 60 °C.....	132
Abbildung 5-21:	Zusammensetzung am Reaktorein- und austritt der Trioxansynthese.....	136
Abbildung 5-22:	Verfahrensfließbild der OME-Synthese aus Methanol und Formalin I.....	140
Abbildung 5-23:	Verfahrensfließbild der Synthese von OME ₃₋₅ aus DME und TRI	144
Abbildung 5-24:	Syntheserouten zu höheren Alkoholen inkl. Nebenproduktverwertung	146
Abbildung 5-25:	Blockfließbild des entwickelten Fischer-Tropsch-Verfahrens.....	151
Abbildung 5-26:	Blockfließbild des entwickelten MTG-Verfahrens	154
Abbildung 5-27:	Fließbild des MTG-Verfahrens basierend auf H ₂ und CO ₂	155
Abbildung 6-1:	Vergleich der ermittelten CAPEX der Methanolsynthese mit Literaturwerten [373]	165
Abbildung 6-2:	Zusammensetzung der Investitionskosten für 300 MW OME ₃₋₅ (Route A, B und C)	167
Abbildung 6-3:	Gegenüberstellung der spezifischen CAPEX der verschiedenen Syntheserouten für 300 MW	170
Abbildung 6-4:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von Methanol aus H ₂ und CO ₂	173
Abbildung 6-5:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME ₃₋₅ via Route C aus H ₂ und CO ₂	173
Abbildung 6-6:	Vergleich spezifischer Herstellkosten bei verschiedenen Anlagenkapazitäten für MeOH und OME ₁	175
Abbildung 7-1:	Gegenüberstellung des Energiebedarfs zur Synthese von 1 I _{DE} Elektrokraftstoff	178
Abbildung 7-2:	Gegenüberstellung der Kosten zur Synthese von 1 I _{DE} Elektrokraftstoff	179
Abbildung 7-3:	Zielwertanalyse hinsichtlich des H ₂ -Preises für Herstellungskosten von 1 €/I _{DE}	183
Abbildung A-1:	Molekulare Kohlenstofflängen für Diesel laut verschiedener Literaturquellen [25, 115-117, 156, 189, 211, 227, 238, 254, 409, 514, 598, 643-645].....	241
Abbildung A-2:	Ternäre Diagramme zu Wasser, Benzin und jeweils Methanol, Ethanol, Propanol bzw. Butanol [647] (zitiert mit Genehmigung des Verlags; Lizenznummer: 4196480193720)	245
Abbildung A-3:	Aldolkondensation von Ethanol zu n-Butanol [62]	251
Abbildung A-4:	Oxosynthese bzw. Hydroformylierung zu 1-Butanol aus Propen und Synthesegas [62]..	252
Abbildung A-5:	Reaktionsmechanismus der Alkoholsynthese via CO-Hydrierung an FeCu-Katalysatoren [267] (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer 4575830854486)	253
Abbildung A-6:	Aspen Flowsheet des RWGS	260
Abbildung A-7:	Rückführströme bei Kombination von RWGS und FT-Synthese nach Kaiser et al. [224].	261
Abbildung A-8:	Veranschaulichung der Rechnung aus Kapitel 4.5	290

Abbildung A-9:	Mit Aspen Plus® berechnete Dampfdrücke auf Basis der Korrelationsparameter aus Tabelle A-28	292
Abbildung A-10:	Lineare Regression von Korrelationsparameter A der Dampfdruckgleichung 5-1 für OME ₂₋₅ nach Boyd [579]	293
Abbildung A-11:	Lineare Regression von Korrelationsparameter B der Dampfdruckgleichung 5-1 für OME ₂₋₅ nach Boyd [579]	293
Abbildung A-12:	Lineare Regression von Korrelationsparameter C der Dampfdruckgleichung 5-1 für OME ₂₋₅ nach Boyd [579]	294
Abbildung A-13:	Durch die Vorhersagemodelle von Aspen Plus® geschätzten Normalsiedepunkte von MG ₁₋₁₀ und HF ₁₋₁₀	296
Abbildung A-14:	Phasengleichgewicht des Stoffsystems FA-H ₂ O nach Aspen Plus® für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [471, 482-484]	302
Abbildung A-15:	Phasengleichgewicht des Stoffsystems Formaldehyd-Methanol nach Aspen Plus® für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [484]	303
Abbildung A-16:	Gleichgewichtsverteilung in der Flüssigphase des Stoffsystems FA-W für 90 °C	303
Abbildung A-17:	Gleichgewichtsverteilung in der Flüssigphase des Stoffsystems FA-MeOH für 80 °C	304
Abbildung A-18:	Gleichgewichtsverteilung in der Gasphase des Stoffsystems FA-W für 90 °C	304
Abbildung A-19:	Gleichgewichtsverteilung in der Gasphase des Stoffsystems FA-MeOH für 80 °C	305
Abbildung A-20:	Vergleich der Phasengleichgewichte von Variante 1 und 2 anhand experimenteller Daten [748, 749] für das Stoffsystem DME-MeOH bei T = 80 °C	307
Abbildung A-21:	Vergleich der Phasengleichgewichte von Variante 1 und 2 anhand experimenteller Daten [750] für das Stoffsystem DME-W bei T = 50 °C	307
Abbildung A-22:	Kompressionskältemaschine	308
Abbildung A-23:	Temperaturverläufe im Wärmeübertrager W-1 aus Abbildung 5-14 für eine Anlagenkapazität von rund 730 kg _{MeOH} /h	310
Abbildung A-24:	Verfahrensfließbild der DME-Synthese aus Methanol	311
Abbildung A-25:	Konzentrationsprofile der Kolonne K-1 aus Abbildung A-24	311
Abbildung A-26:	Mischungslücke (blaue Linie) im ternären System DME-MeOH-W bei 10 bar	313
Abbildung A-27:	Phasendiagramme: Binäres Ethanol-Ethylacetat-Azeotropes bei 30 bar und 1 bar	315
Abbildung A-28:	Verfahrensfließbild der 2-Butanol-Synthese aus 1-Butanol	317
Abbildung A-29:	Verfahrensfließbild des Wasserstoff-Brenners	318
Abbildung A-30:	Sensitivitätsanalyse FA-Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis O ₂ /Methanol	320
Abbildung A-31:	Sensitivitätsanalyse FA-Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit der Katalysatormasse (Reaktorbetthohlraum = 0,5; Methanolzufuhr = 1 kg/s)	321
Abbildung A-32:	Verfahrensfließbild der Trioxansynthese	324
Abbildung A-33:	Ternäres System Formaldehyd-Wasser-Trioxan bei 1 bar und druckabhängig [429] (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer 4571351456140)	326
Abbildung A-34:	Verfahrensfließbild der OME ₁ -Synthese aus MeOH und FA	327
Abbildung A-35:	VLE des Systems Methanol-OME ₁ bei 1 und 4 bar, berechnet mit UNIFAC	328
Abbildung A-36:	Konzentrationsprofile der Kolonne K-1 aus Abbildung A-34	328
Abbildung A-37:	Produktverteilung der OME-Synthese aus methanolhaltigen FA-Lösungen verglichen mit den Simulationsergebnisse von Schmitz et al. [447] (oben; mit Genehmigung; Copyright 2016 American Chemical Society)	330
Abbildung A-38:	Verfahrenskonzept von Schmitz et al. [447] zur OME ₃₋₅ -Synthese aus Methanol und wässrigen Formaldehydlösungen (verwendet mit Genehmigung; Copyright 2019 American Chemical Society)	331

Abbildung A-39:	Ternäres Stoffsystem FA-Wasser-OME ₃ [447] (verwendet mit Genehmigung; Copyright 2019 American Chemical Society)	331
Abbildung A-40:	Verfahrensfließbild der OME ₃₋₅ -Synthese aus OME ₁ und TRI	335
Abbildung A-41:	Produktverteilung am Austritt von R-1 (Abbildung A-40).....	336
Abbildung A-42:	System zur Vakuumherzeugung der Kolonne K-2 in Abbildung A-40	337
Abbildung A-43:	Produktverteilung eines Batch-Reaktor in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 80 °C und einem molaren Trioxan:DME-Verhältnis von 1:4 [468] (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer 4570810461831)	338
Abbildung A-44:	Produktverteilung im Pseudogleichgewicht bei einer Temperatur von 80 °C und molarem TRI:DME-Verhältnis von 1:4.....	339
Abbildung A-45:	Produktverteilung des Reaktors R-1 (Abbildung 5-23), berechnet mittels Pseudogleichgewichtskonstanten	340
Abbildung A-46:	Fließbild der Fischer-Tropsch-Verfahrens basierend auf H ₂ und CO ₂	341
Abbildung A-47:	Produktverteilung des FT-Reaktors bei H ₂ /CO = 1,8 und 210 °C	345
Abbildung A-48:	Temperaturverlauf in der atmosphärischen Destillation.....	347
Abbildung A-49:	Produktverteilung der atmosphärischen Destillation des FT-Verfahrens	347
Abbildung A-50:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von Ethanol aus H ₂ und CO ₂	353
Abbildung A-51:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von 1-Butanol aus H ₂ und CO ₂	354
Abbildung A-52:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von 2-Butanol aus H ₂ und CO ₂	354
Abbildung A-53:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von iso-Oktanol aus H ₂ und CO ₂	354
Abbildung A-54:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von DME aus H ₂ und CO ₂	355
Abbildung A-55:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME ₁ aus H ₂ und CO ₂	355
Abbildung A-56:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME ₃₋₅ via Route A aus H ₂ und CO ₂	355
Abbildung A-57:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME ₃₋₅ via Route B aus H ₂ und CO ₂	356
Abbildung A-58:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten via MTG aus H ₂ und CO ₂	356
Abbildung A-59:	Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten via Fischer-Tropsch aus H ₂ und CO ₂	356

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Spezifikationen für Dieselkraftstoffe nach den Normen EN 590 [91], EN 15940 [108] und ASTM D975 [95] sowie Empfehlungen des WWFC [90]	15
Tabelle 2-2:	Spezifikationen für Ottokraftstoffe nach den Normen EN 228 [92] sowie Empfehlungen des WWFC [90]	21
Tabelle 2-3:	Beimischungen von Aral Super 95 E5, Super 95 E10 und SuperPlus 98	23
Tabelle 2-4:	Kraftstoff-Ethanol nach EN 15376 und der Empfehlung des WWFC Komitees	24
Tabelle 2-5:	In ASTM D7566 spezifizierte Beimischungen für Kerosin vom Typ Jet A/Jet A-1	27
Tabelle 2-6:	Spezifikationen nach ASTM D1655 und D7566 (mit * gekennzeichnet) für konventionelles und synthetisches Kerosin via Fischer-Tropsch-Verfahren	28
Tabelle 2-7:	Wichtigste Schlussfolgerungen aus Kraftstoffdiskussion.....	31
Tabelle 2-8:	Spezifikation nach EN 590 [91], vorgeschlagene Spezifikationen DIN 51699 [423] für OME ₃₋₅ und Lieferspezifikation für OME ₃₋₅ der ASG mbH [422]	52
Tabelle 2-9:	In den Aspen Plus® Datenbanken vorhandene und nicht vorhandene Stoffe für die OME ₃₋₅ -Synthese	58
Tabelle 2-10:	Fraktionsanteile von MTG-Produkten (Festbett und Wirbelschicht).....	65
Tabelle 3-1:	Betriebsmittel: Sattdampf, Kühlwasser, Kühlluft, Betriebsstrom.....	75
Tabelle 3-2:	Definitionen der Wirkungsgrade zur Bewertung der Herstellungsverfahren.....	77
Tabelle 3-3:	Lineare Abhängigkeit von η_{PTL} zu η_{H_2} , wenn $P_A = 0$ und $P_{CO_2} = 0$	77
Tabelle 3-4:	Kostenkomponenten für die Ermittlung der Betriebskosten [563, S. 194]	80
Tabelle 3-5:	Gültigkeitsbereich für Größenparameter zur Bauteilkostenberechnung	83
Tabelle 4-1:	Vielversprechende Elektrokraftstoffe inklusive jeweiliger Kraftstoffspezifikation.....	87
Tabelle 4-2:	Heizwerte und maximal mögliche chemische Umsetzungsgrade für die verschiedenen Elektrokraftstoffe.....	94
Tabelle 4-3:	Heizwerte von OME _n laut verschiedener Quellen	96
Tabelle 5-1:	Korrelationsparameter der Dampfdruckgleichung 5-1 und Normalsiedepunkte für HF ₁ und MG ₁	100
Tabelle 5-2:	Normalsiedepunkte von MG ₁₋₁₀ und HF ₁₋₁₀ , bestimmt durch die Gruppenbeitragsmethode PCES mittels Molekülstrukturformel	100
Tabelle 5-3:	In dieser Arbeit verwendete Normalsiedepunkte von MG ₁₋₁₀ und HF ₁₋₁₀	101
Tabelle 5-4:	Mittelwerte der relativen Abweichungen und Standardabweichungen der modellierten Phasengleichgewichte zu den experimentellen Daten [583, 588, 593-596].....	113
Tabelle 5-5:	Eigenschaften der Pseudokomponenten für Wachsfraktionen [600]	116
Tabelle 5-6:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Methanol-Synthese aus H ₂ und CO ₂	119
Tabelle 5-7:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der DME-Synthese aus Methanol	120
Tabelle 5-8:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Ethanol synthese aus DME, H ₂ und CO ₂	123
Tabelle 5-9:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der 1-Butanol synthese aus Ethanol	125
Tabelle 5-10:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der 2-Butanol-Synthese aus 1-Butanol	126
Tabelle 5-11:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der iso-Oktanol-Synthese aus 1-Butanol	129
Tabelle 5-12:	Produkte der Formalinsynthese und eingesetzte Waschflüssigkeit	132
Tabelle 5-13:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Formalinsynthese	133
Tabelle 5-14:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der Trioxansynthese	136
Tabelle 5-15:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME ₁ -Synthese aus MeOH und Formalin I	138
Tabelle 5-16:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME ₃₋₅ -Synthese aus MeOH und Formalin I	140
Tabelle 5-17:	Produktzusammensetzung der Synthese von OME ₃₋₅ aus Methanol und Formalin.....	141

Tabelle 5-18:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME ₃₋₅ -Synthese aus OME ₁ und TRI.....	143
Tabelle 5-19:	Produktzusammensetzung der Synthese von OME ₃₋₅ aus OME ₁ und Trioxan.....	143
Tabelle 5-20:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf der OME ₃₋₅ -Synthese aus DME und TRI.....	145
Tabelle 5-21:	Produktzusammensetzung der Synthese von OME ₃₋₅ aus DME und Trioxan	145
Tabelle 5-22:	Edukt- und Betriebsmittel der Methanol-Synthese aus H ₂ , CO ₂ und Rückföhrgas der 1-Butanol-Synthese.....	146
Tabelle 5-23:	Masse der Alkohole pro energetischem Äquivalent eines Liters konventionellem Diesels	147
Tabelle 5-24:	Edukt- und Energiebedarf zur Synthese von 1 l _{DE} : Alkohole	147
Tabelle 5-25:	Produktzusammensetzung der simulierten OME ₃₋₅ -Synthesen und Literaturvergleich ...	148
Tabelle 5-26:	Masse der Ether pro energetischem Äquivalent eines Liters konventionellem Diesels...	148
Tabelle 5-27:	Edukt- und Energiebedarf zur Synthese von 1 DE: Methanol und Ether.....	149
Tabelle 5-28:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf des FT-Verfahrens.....	152
Tabelle 5-29:	Vergleich der Kennzahlen des FT-Verfahrens mit Literatur	153
Tabelle 5-30:	Produkte der Fischer-Tropsch-Simulation	153
Tabelle 5-31:	Edukt- und Betriebsmittelbedarf des MTG-Verfahrens ausgehend von H ₂ und CO ₂	156
Tabelle 5-32:	Produktqualität der MTG-Simulation	157
Tabelle 5-33:	Eduktbedarf und Dampföberschuss der Kraftstoffsynthesen basierend auf H ₂ und CO ₂ .	158
Tabelle 5-34:	Kennzahlen der Kraftstoffsynthesen basierend auf H ₂ und CO ₂	159
Tabelle 6-1:	Getroffene Annahmen für die ökonomische Analyse.....	163
Tabelle 6-2:	Benötigte Anlagenkapazitäten der Teilprozesse der Alkohol-Syntheserouten für 300 MW Produktionsleistung.....	164
Tabelle 6-3:	Investitionskosten für Syntheserouten für Alkohole (300 MW Kapazität).....	164
Tabelle 6-4:	Ermittelte Degressionsexponenten der Methanolanlage zum Verfahren in Kapitel 5.3.1	165
Tabelle 6-5:	Benötigte Anlagenkapazitäten der Teilprozesse der OME ₃₋₅ -Syntheserouten für 300 MW _{OME3-5} Produktionsleistung.....	166
Tabelle 6-6:	Investitionskosten für Syntheserouten für Ether (300 MW Kapazität)	167
Tabelle 6-7:	Referenzkosten für Reaktoren des FT-Prozesses [186, 629]	168
Tabelle 6-8:	Bauteilgrößen für eine 300 MW-FT-Anlage	168
Tabelle 6-9:	Referenzkosten für einen MTG-Reaktor [529, S. 67]	169
Tabelle 6-10:	Aufschlüsselung der Herstellkosten der verschiedenen Elektrokraftstoffe für den Basisfall	171
Tabelle 6-11:	Obere und untere Grenzen der Parameter der Sensitivitätsanalyse.....	172
Tabelle 7-1:	Übersicht der wesentlichen Werte, Kennzahlen und Attribute der verschiedenen Elektrokraftstoffe.....	190
Tabelle A-1:	Definitionen technologischer Reife (TRL) des DoD und der Europäischen Kommission ..	246
Tabelle A-2:	Definitionen technologischer Reife (TRL) der CAAFI [167, 168]	247
Tabelle A-3:	Übersicht einiger BTL-, GTL- und PTL-Anlagen für Methanol und DME	247
Tabelle A-4:	Übersicht einiger BTL-, CTL-, GTL- und PTL-Anlagen für FT- und MTG-Produkte	248
Tabelle A-5:	Kraftstoffeigenschaften der primären C ₁ -C ₈ -Alkanole	249
Tabelle A-6:	Kraftstoffeigenschaften von primärem Butanol und Oktanol sowie deren Isomeren	250
Tabelle A-7:	Kraftstoffeigenschaften (1/2) von DME und OME	253
Tabelle A-8:	Kraftstoffeigenschaften (2/2) von DME und OME [59, 92, 254, 409, 411, 431, 443, 674-676]	254
Tabelle A-9:	Kraftstoffeigenschaften von FT-Diesel	254
Tabelle A-10:	Überblick über Gefahrenhinweise und Wassergefährungsklassen verschiedener Kraftstoffe und Substanzen (entsprechende Quellen, siehe Anhang B.9)	258

Tabelle A-11:	Ergebnisse der Voruntersuchungen zum RWGS-Reaktor	260
Tabelle A-12:	Edukte und Produkte für die Fälle der thermodynamischen RWGS-Analysen.....	260
Tabelle A-13:	Annahmenkatalog bzgl. Bilanzraum und Verfahrenstechnik.....	268
Tabelle A-14:	Annahmenkatalog bzgl. Wirtschaftlichkeitsanalyse	269
Tabelle A-15:	CO ₂ -Abscheidungskosten zusammengetragen von Brynolf et al. [373].....	271
Tabelle A-16:	Raumgeschwindigkeiten in den verschiedenen Reaktionen	271
Tabelle A-17:	Typische Wärmedurchgangskoeffizienten für Rohrbündelwärmeübertrager [719]	273
Tabelle A-18:	Beispiele für mögliche Druckverluste innerhalb der Anlagen.....	274
Tabelle A-19:	Klassifikation der Kostenschätzungen nach AACE International [561]	276
Tabelle A-20:	Einflussfaktoren auf die Kostenschätzung der Investitionssumme nach Turton et al. [563, S. 194]	279
Tabelle A-21:	Produkte, Syntheseschritte, Edukte und Literaturstellen zu Teilprozessen der Alkoholsynthese	285
Tabelle A-22:	Zwischenprodukte.....	286
Tabelle A-23:	Produktverteilung des Simulierten MAS-Verfahrens	287
Tabelle A-24:	Herstellungsseitig nicht untersuchte Kraftstoffe	288
Tabelle A-25:	Heizwerte (LHV) und maximal erreichbare chemische Umsetzungsgrade für Alkohole und Ether	289
Tabelle A-26:	Heizwerte (LHV) und maximal erreichbare chemische Umsetzungsgrade für Kohlenwasserstoffe	290
Tabelle A-27:	Vergleich der kritischen Größen aus den Datenbanken von Aspen Plus mit den integrierten Vorhersagemodellen	291
Tabelle A-28:	Korrelationsparameter der Dampfdruckgleichung (Gl. 5-1) und daraus berechneten Normalsiedepunkte relevanter Stoffe	292
Tabelle A-29:	Korrelationsparameter der Dampfdruckgleichung 5-1 und Normalsiedepunkte für OME _n	294
Tabelle A-30:	Korrelationsparameter für Gleichung A-35 [471]	296
Tabelle A-31:	UNIFAC Gruppenteilung.....	298
Tabelle A-32:	UNIFAC Volumen- und Oberflächenparameter	298
Tabelle A-33:	Wechselwirkungsparameter Ψ_{ij} zwischen den Molekülgruppen.....	299
Tabelle A-34:	Temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter und deren Berechnung für den Fall T = 353 K	300
Tabelle A-35:	In Aspen Plus® verwendete Korrelationsparameter der Gleichgewichtskonstanten der Flüssigphasenreaktionen von FA-W und FA-MeOH und zugehörige Fehlerquadratsummen	301
Tabelle A-36:	NRTL-Parameter des Stoffsystems TRI-MA und Datenregression der UNIFAC-Wechselwirkungsparameter.....	305
Tabelle A-37:	NRTL- und UNIFAC-Parameter der Stoffsysteme DME-W und DME-MeOH.....	306
Tabelle A-38:	Wärmequellen und -senken der Methanol-Synthese aus H ₂ und CO ₂	310
Tabelle A-39:	Wärmequellen und -senken der DME-Synthese aus Methanol	313
Tabelle A-40:	Molare Produktverteilung des Ethanol-Synthesereaktors	314
Tabelle A-41:	Wärmequellen und -senken der Ethanol-Synthese aus DME, H ₂ und CO ₂	315
Tabelle A-42:	Kinetische Parameter für Aldolkondensation von Ethanol zu Butanol nach [348].....	316
Tabelle A-43:	Wichtige Azeotrope bei der iso-Oktanolsynthese bei 1 atm	319
Tabelle A-44:	Korrelationsparameter zur Beschreibung der Kinetik nach Panzer und Emig [610] für die FA-Synthese	319
Tabelle A-45:	Optimierte Reaktorbetriebsgrößen der Formaldehydsynthese	321

Tabelle A-46:	Wärmequellen- und Senken der Formalinsynthese	323
Tabelle A-47:	Wärmequellen und –senken der Trioxansynthese	326
Tabelle A-48:	Wärmequellen und -senken der OME ₁ -Synthese aus MeOH und Formalin I	329
Tabelle A-49:	Wärmequellen und -senken der OME-Synthese aus MeOH und Formalin I	333
Tabelle A-50:	Parameter zur Berechnung der Desorptionswärme [447, 754].....	334
Tabelle A-51:	Wärmequellen und -senken der OME ₃₋₅ -Synthese aus OME ₁ und TRI	336
Tabelle A-52:	Wärmequellen und -senken der OME ₃₋₅ -Synthese aus DME und TRI.....	340
Tabelle A-53:	Auslegungsparameter und Annahmen für das Fischer-Tropsch-Verfahren	342
Tabelle A-54:	Wärmequellen und -senken des Fischer-Tropsch-Verfahrens abzgl. interner Wärmeintegration	343
Tabelle A-55:	Zusammensetzung der Rückführströme des FT-Verfahrens	343
Tabelle A-56:	Produktverteilungen der Kerosin- und Dieselfraktion aus der FT-Synthese in kg/kg.....	348
Tabelle A-57:	Auslegungsparameter und Annahmen für das MTG-Verfahren.....	349
Tabelle A-58:	Produktverteilung der Benzinfraktion aus der MTG-Synthese für einen Dampfdruck von 60 kPa	350
Tabelle A-59:	Edukt- und Energiebedarfe der Syntheserouten	351
Tabelle A-60:	Übersicht über FCI und N _{np} der Teilprozesse	352
Tabelle A-61:	Zielwertanalyse hinsichtlich des H ₂ -Preises für Herstellungskosten von 1 €/I _{DE}	353
Tabelle A-62:	Spezifische Degressionsexponenten	357

Anhang – Ergänzende Informationen

A. Ergänzende Informationen zu Kapitel 1

(Verweise in Kapitel 1 und Kapitel 2.1)

Fakten

Straßenverkehr

- Weltweit ist der Verkehrssektor für 23 % der anthropogenen CO₂-Emissionen verantwortlich [633, 634].
- Deutschlandweit sind Pkw für die Hälfte dieser Emissionen verantwortlich [633]. Von 1999 bis 2012 nahm der Personenverkehrsaufwand um 7 % zu [82]. Im Personenverkehrsaufwand hat dabei der motorisierte Individualverkehr mit 80,5 % (2012) eine dominierende Stellung [82].
- Beim inländischen Güterverkehr stieg die Transportleistung laut dem Bundesumweltamt von 1999 bis 2012 um 27,4 %, gemessen an Tonnenkilometern [82]. Der Anteil des Straßenverkehrs an der gesamten Güterverkehrsleistung stieg von 1994 bis 2011 von 64,5 auf 71,8 % [1]. Gleichzeitig sank der Energiebedarf des Verkehrssektors von 1999 bis 2012 um 8 % [82]. Damit ist eine steigende Energieeffizienz im Verkehrssektor belegt: Zwischen 2005 und 2012 sank der Energiebedarf im Straßenverkehr um knapp 2 % [82].
- Laut dem ICCT (International Council on Clean Transportation) wird es 2030 1,5 Milliarden Autos weltweit geben (50 % mehr als 2012) [635]
- Straßenverkehr macht in Deutschland etwa 82 % des Energieverbrauchs des Verkehrssektors aus [1, 636].
- Deutschlandweit trug der Verkehrssektor 2013 zu lediglich 3 % der Treibhausgasvermeidung durch den Einsatz erneuerbarer Energien bei [89].

Schienenverkehr

- Schienenverkehr machte 2012 lediglich 2,3 % des Endenergieverbrauchs des deutschen Verkehrssektors aus, wobei 98 % dieser Energie elektrischer Strom war. Für den deutschen Schienenverkehr sieht die MKS bis 2050 eine Umstellung auf 100 % regenerative elektrische Energie vor [1]. Weltweit wäre eine komplette Elektrifizierung des Schienenverkehrs beispielsweise in Europa, Japan und Russland möglich [35]. Der nordamerikanische und chinesische Schienenverkehr wird auch langfristig weiterhin mit Diesel versorgt [35].

Luftverkehr

- 33 % der Kosten der Luftfahrt sind Energie- und Kraftstoffkosten [1].
- Der globale Anstieg des Luftverkehrs (gemessen in Passagierkilometern) beträgt jährlich rund 5 % [637]. Für Europa geht die ICAO von einer Verdopplung der Luftfahrt von 2005 bis 2020 aus [638].

Schifffahrt

- Die Schifffahrt hatte für Deutschland 2010 eine vier Mal so hohe Transportleistung bezogen auf die Güterströme wie der Straßengüterverkehr. 2012 lag der Anteil der Schifffahrt in Deutschland bei 0,5 % des Endenergiebedarfs des Verkehrssektors [82]. Weltweit vergrößerte

sich die Handelsschiff flotte von 1970 bis 2001 um 70 % [1]. Wegen der wachsenden Globalisierung wird ein weiterer Anstieg erwartet [1]. Trotz der hohen Energieeffizienz bezogen auf die Güterströme ist der Kraftstoffverbrauch in der Schifffahrt hoch. So liegt der tägliche Verbrauch eines gängigen Containerschiffs bei etwa 140 t Schiffsdiesel. Da es sich bei diesem um Schweröl handelt, emittiert der Schiffsektor neben Treibhausgasen verstärkt Schadstoffe wie NO_x, SO₂, Partikel und Schwermetalle [1].

CO₂-Emissionen

- 80 % der deutschen CO₂-Emissionen entstehen durch Verbrennung fossiler Energiequellen in den Sektoren Strom, Wärme und Verkehr [19]
- Mit einem Gesamtanteil von 18,2 % der deutschen CO₂-Emissionen entstanden 2011 über 90 % des CO₂ des Verkehrssektors im straßengebundenen Personen- und Güterverkehr [633].
- In NRW, einem der verkehrstechnisch am stärksten ausgelasteten Bundesländer, stammten 2012 68 % der CO₂-Emissionen aus dem Personen- und 23 % aus dem Güterverkehr [639].
- Der Luftverkehr produzierte 2005 2,5 % aller globalen anthropogenen CO₂-Emissionen [637].

Kraftstoffmarkt und Erdölabhängigkeit

Eine Verringerung der Erdölabhängigkeit bringt nicht nur umwelttechnische, sondern auch wirtschaftliche und politische Vorteile mit sich. Deutschland importierte 2014 mit knapp 90 Millionen Tonnen 98 % seines benötigten Erdöls, wovon 33,6 % aus Russland und 17 % aus Norwegen stammten [640]. Erdöl machte 2014 40,2 % der Kosten und 35 % der Energie importierter Energierohstoffe aus [640]. Im Vergleich zum Vorjahr nahmen die Menge der eingeführten Energierohstoffe um 7,1 % und ihr Wert um 19,2 % ab, was an Effizienzsteigerung und dem Ausbau alternativen Energiequellen liegt. Die Rohölimporte verringerten sich allerdings nur um 1,4 % [640], was die Abhängigkeit nochmals verdeutlicht. Rohölimporte selbst sind stark von der politischen und wirtschaftlichen Situation des Exportlandes abhängig. So halbierten sich beispielsweise 2014 die deutschen Rohölimporte aus Libyen auf Grund der dortigen Krisensituation [640]. Insgesamt werden die Ölspotpreise WTI und Brent deutlich von der Ölförderungspolitik der OPEC-Staaten beeinflusst, welche über 40 % des weltweiten Erdöls fördern und 70 % der weltweiten Erdölreserven besitzen [641]. Bis Ende 2014 wurden bereits 45 % der bis dahin prognostizierten weltweiten Reserven gefördert [640].

Politische Ziele und Forderungen

- BMWi und BMU – *Energiekonzept* [19]: Reduktion der Treibhausgasemissionen bis 2050 um 80-95 %₁₉₉₀
- EU Kommission – *Flightpath* [85]: Reduktion der CO₂-Emission pro Personenkilometer um 50 %₂₀₀₀ im Jahr 2020 und 75 %₂₀₀₀ in 2050
- EU Kommission – *EU-Richtlinie für Erneuerbare Energien* (Richtlinie 2009/28/EG) [131]: bis 2050 eine sektorübergreifende Reduzierung um 80-95 % (bezogen auf 1990)
- Stromsektor soll bis 2050 zu 96-99 % CO₂-emissionsfrei sein [18]
- EU-Kommission – *White Paper on Transport* [642]:

- Reduzierung der CO₂-Emissionen des Verkehrssektors um 60 %₁₉₉₀ bis 2050 sowie eine Verringerung der Erdölimportabhängigkeit Europas
- Halbierung der Anzahl und vollständiger Ersatz konventionell betankter Pkw in Städten bis 2030 bzw. 2050
- Landesregierung NRW [639]: bis 2020 und 2050 eine Reduzierung der Treibhausgase im Verkehrssektor um 8 % bzw. 60 %₁₉₉₀.

B. Ergänzende Informationen zu Kapitel 2

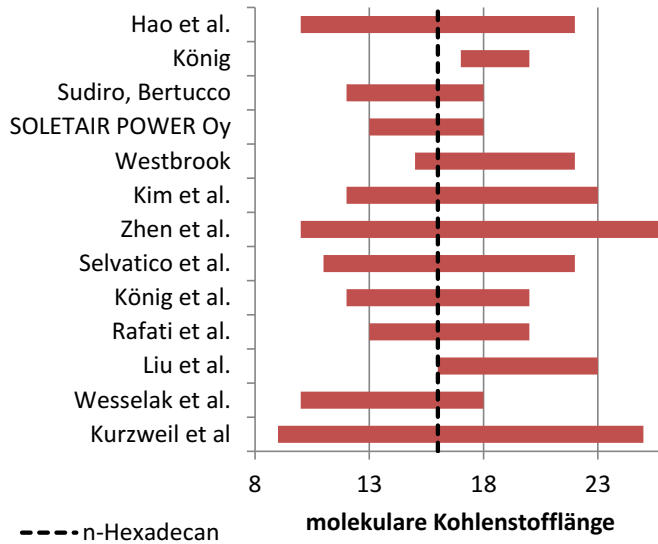


Abbildung A-1: Molekulare Kohlenstofflängen für Diesel laut verschiedener Literaturquellen [25, 115-117, 156, 189, 211, 227, 238, 254, 409, 514, 598, 643-645]

B.1. Kraftstoffeigenschaften laut EN 590, EN 228, ASTM

(Verweise in Kapitel 2.2)

Viskosität und Schmierfähigkeit von Dieseldieselkraftstoff

Die Viskosität eines Stoffes ist die Eigenschaft der Spannungsaufnahme bei Verformung, ist abhängig von den intermolekularen Anziehungskräften und nimmt bei konstanter Temperatur und Druck mit der Molekülgröße auf Grund steigender Van-der-Waals-Kräfte zu. Van-der-Waals-Kräfte bilden sich besonders bei langen und unverzweigten Alkanketten aus. Deshalb hat Diesel verglichen mit Benzin eine fast zehnmal höhere Viskosität [110], die bei herkömmlichen Dieseldieselkraftstoffen linear mit der Dichte korreliert [58].

Generell steigt die Viskosität von Flüssigkeiten bei gesenkter Temperatur und erhöhtem Druck. Durch die Temperatur- und Druckabhängigkeit verdoppelt sich die Viskosität des konventionellen Dieseldieselkraftstoffs von 40 °C auf 20 °C oder bei Druckerhöhung von 1 bar auf 600 bar [97]. Auf Grund der

Temperaturabhängigkeit sollte der Grenzbereich für die Viskosität in einem möglichst engen Rahmen definiert werden [90].

Beim Dieselmotor beeinflusst die Viskosität das Förderverhalten des Kraftstoffs und die Ausbildung des Einspritzstrahls in den Verbrennungsraum [107]. Letzterer beeinflusst die Zerstäubung, welche wiederum für die Bildung des homogenen Kraftstoff-Luft-Gemisches notwendig ist. Eine zu hohe Viskosität erschwert eine gleichmäßige Zerstäubung und führt zu größeren Sauterdurchmessern der Tröpfchen, was zu schlechterer Verdampfung und Gemischbildung, weniger effizienter Verbrennung und damit höheren Emissionen führt [41, 107]. Zudem behindert sie die Pumpfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, was zu Kaltstartproblemen führen kann [97]. Sie erschwert zudem den Heißstart und führt zu Leistungsverlusten bei hohen Temperaturen [97]. Eine zu geringe Viskosität verschlechtert die Schmierung und führt zu Verschleiß bei den Einspritzpumpen [41, 97, 102].

Generell sind Einspritzsysteme auf die sich aus der Kraftstoffherstellung ergebende Viskosität angepasst. Für den Dieselmotor sind deshalb enge Limitierungen bezüglich der Viskosität gesetzt. Die internationale Automobilindustrie empfiehlt im WWFC eine kinematische Viskosität von 2–4 mm²/s [90]. Diese Empfehlung wurde seit Einführung der EURO II Abgasnorm beibehalten. In der EN 590 und der ASTM D975 sind die Bereiche 2–4,5 mm²/s bzw. 1,9–4,1 mm²/s festgelegt. Grund für die geringere Viskosität des amerikanischen Diesels kann der erhöhte Aromatenanteil sein.

Wegen der Abstimmung der Einspritzsysteme auf die Viskosität erdölbasierter Kraftstoffe muss die Viskosität alternativer Kraftstoffe für die verschleißarme Nutzung in Bestandsfahrzeugen den in den Normen festgelegten Anforderungen entsprechen. Deshalb wurde in der EN 15940 für paraffinische Dieselmotorkraftstoffe der Wert von 2–4,5 mm²/s beibehalten, auch wenn paraffinische Dieselmotorkraftstoffe auf Grund stärkerer intermolekularer Van-der-Waals-Kräfte viskoser sind. Zur Gewährleistung der Schmierfähigkeit kann eine zu geringe Viskosität durch die Zugabe geeigneter Kraftstoffadditive¹⁵ pariert werden [102]. Eine zu hohe Viskosität kann demnach kritisch sein.

Flammpunkt

Der Flammpunkt ist eine sicherheitstechnische Kenngröße und gibt die Mindesttemperatur bei Umgebungsdruck an, bei der ein Dampf-Luft-Gemisch in geschlossenem Raum gezündet werden kann [97]. Er gewährleistet eine sichere Lagerung und begrenzt die Verwendung leichtflüchtiger Komponenten [97]. Für die Verbrennung im Motor ist er irrelevant [97]. In der EN 590 ist ein minimaler Flammpunkt von 55 °C angegeben, welcher auch von der internationalen Automobilindustrie [90] empfohlen wird. Die Flammpunkte von amerikanischem und japanischem Diesel liegen mit > 52 °C und > 50 °C tiefer.

Schwefelgehalt

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil des Rohöls und wird im Raffinerieprozess aus wirtschaftlichen und technischen Gründen nicht komplett entfernt [104]. Zwar wirkt sich der Schwefel positiv auf die Schmierfähigkeit des Kraftstoffs aus, allerdings führt er zu Erhöhung der Abgasemissionen und Verringerung der Aktivität von Abgasnachbehandlungssystemen (AGN-Systeme) [41, 104]. Zu den

¹⁵ Additive sind chemische Zusätze mit einem Anteil < 1 Vol.-%.

AGN-Systemen zählen DeNox-Katalysator, NO_x-Speicherkatalysator, Diesel-Oxidationskatalysator und Diesel-Rußpartikelfilter. Auch die Lebensdauer von Motor und AGN-System wird durch Schwefel beeinträchtigt [97, 104]. Deshalb fordert die Automobilindustrie für moderne Motoren und AGN-Systeme schwefelfreie Kraftstoffe. Der Einsatz schwefelfreier Kraftstoffe würde die Abgasemissionen deutlich reduzieren: CO um 10–50 %, HC um 10–30 %, NO_x um 15–30 %, PM um 5–20 % [104]. Zudem würden schwefelfreie Kraftstoffe den Kraftstoffverbrauch der Fahrzeugflotte und damit deren CO₂-Emissionen um mindestens 5 % reduzieren [104]. Bei kraftstoffgeschmierten Einspritzpumpen führen Kraftstoffe mit sehr geringem Schwefelgehalt zu hohem Verschleiß [41, 97]. Bei einem schwefelfreien Kraftstoff ist deshalb zur Gewährleistung der in der DIN EN 590 geforderten Schmierfähigkeit die Zugabe von Additiven nötig [41]. Alternativ können auch verschleißmindernde polare Substanzen als Beimischungen zugegeben werden [97].

Kaltfließverhalten/Schmelzpunkt

Bei niedrigen Temperaturen können besonders langkettige n-Paraffine mit hoher Zündqualität in Form von Wachskristallen ausfallen [41]. Das kann zur Verstopfung von Leitungen, Kraftstofffilter und Einspritzsystem führen und damit die Betriebssicherheit beeinträchtigen [97]. Aus diesem Grund fordert die DIN EN 590 für Dieseldieselkraftstoffe im Winter ein verbessertes Kaltfließverhalten [91]. Dieses wird durch eine im Durchschnitt kürze Kettenlänge der n-Paraffine im Winter als im Sommer erreicht [41]. Durch die kürzere Kettenlänge der n-Paraffine ist die Dichte, Viskosität sowie Zündwilligkeit beziehungsweise Zündqualität geringer. Das Kaltfließverhalten kann mit geeigneten Additiven verbessert werden [97]. In den GTL-Anlagen von Shell werden die Produkte deshalb hydroisomerisiert, um molekulare Verzweigungen zu erzeugen, die die Kälteeigenschaften verbessern [58].

Additive

Dem fossilen Diesel werden in der Regel Additive beigemischt. Dabei handelt es sich um chemische Zusätze mit einem Volumenanteil von unter 1 % [104]. Sie dürfen nicht zu zusätzlichen Schadstoffemissionen führen [104]. Beim Einsatz in Dieseldieselkraftstoffen dienen sie zur Erhöhung der Cetanzahl, Anpassung der Viskosität und Schmierfähigkeit, zum Korrosionsschutz und Verbesserung des Kälteverhaltens [41, 104]. Weiterhin können Antioxidantien Kraftstoffalterung durch Oxidation und Polymerisation verhindern und so die Lagerstabilität verbessern [97]. Antioxidantien können allerdings zu minimalen Ablagerungen führen [97]. Durch intramolekulare O-Atome können sie zur Reduktion der Partikelemission beitragen [104].

Luftbedarf

Der Luftbedarf einer vollständigen Verbrennung ist abhängig vom C/H/O-Verhältnis [102]. Je höher der stöchiometrische Luftbedarf, desto geringer ist der Heizwert des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Brennraum [102]. In der Regel vergrößert ein erhöhter H-Anteil den Luftbedarf. Ein höherer O-Anteil senkt sowohl den stöchiometrischen Luftbedarf als auch den Heizwert [102]. Ist der Gemischheizwert verschiedener Kraftstoffe ungefähr gleich, so ist auch die durch die Verbrennung erhaltene spezifische Arbeit ungefähr gleich. Die spezifische Arbeit spiegelt sich im Drehmoment oder, bei gleicher Drehzahl, der hubraumbezogenen Leistung wider [102].

B.2. Phasentrennung

Die Phasentrennung bei Kraftstoff Drop-Ins nach Kontamination mit Wasser ist nach Gambhir et al. [646] ein wichtiges Kriterium zur Eignung als Blendpartner für Ottokraftstoffe, welche direkt von der Löslichkeit des Drop-Ins in Wasser abhängig ist. Aufgrund des ähnlichen Löslichkeitsverhaltens von Diesel in Wasser lässt sich dieses Kriterium auch auf Diesel-Blendpartner anwenden. Während Benzin und Diesel unpolar und wasserunlöslich sind, sind Methanol, Ethanol und Propanol polar und wasserlöslich (vgl. Tabelle A-5). Die Polarität beziehungsweise Wasserlöslichkeit des Alkohols nimmt mit der Länge der Kohlenstoffkette ab (siehe Tabelle A-5), so dass höhere Alkohole und nicht verzweigte Alkohole (vgl. Tabelle A-6) eine stärkere Löslichkeit in Wasser und somit ein höheres Potential als Blendpartner für Diesel- und Ottomotoren aufweisen. Die Folgen einer hohen Wasserlöslichkeit lassen sich mithilfe der in Abbildung A-2 aufgeführten ternären Diagramme für Wasser-Alkohol-Benzin-Gemische der primären Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol erklären. Es besteht grundsätzlich die Gefahr, dass das Kraftstoff-Alkohol-Gemisch während Lagerung und Transport mit Wasser in Kontakt kommt und sich ein ternäres Gemisch bildet. Dieses Gemisch zerfällt entlang der Konode in zwei Phasen: eine wässrige Phase und eine Kraftstoffphase. Ideal ist der Zerfall zu einem Gemisch, welches möglichst identisch mit dem ursprünglichen Kraftstoff-Alkohol Gemisch ist. Nach Abbildung A-2 ist dies nur für Butanol gewährleistet. Durch die aufgezeigte Abhängigkeit des Phasentrennungsverhaltens von der Löslichkeit ist dieser ideale Zerfall auch für die höheren Alkohole ab einschließlich Butanol gewährleistet.

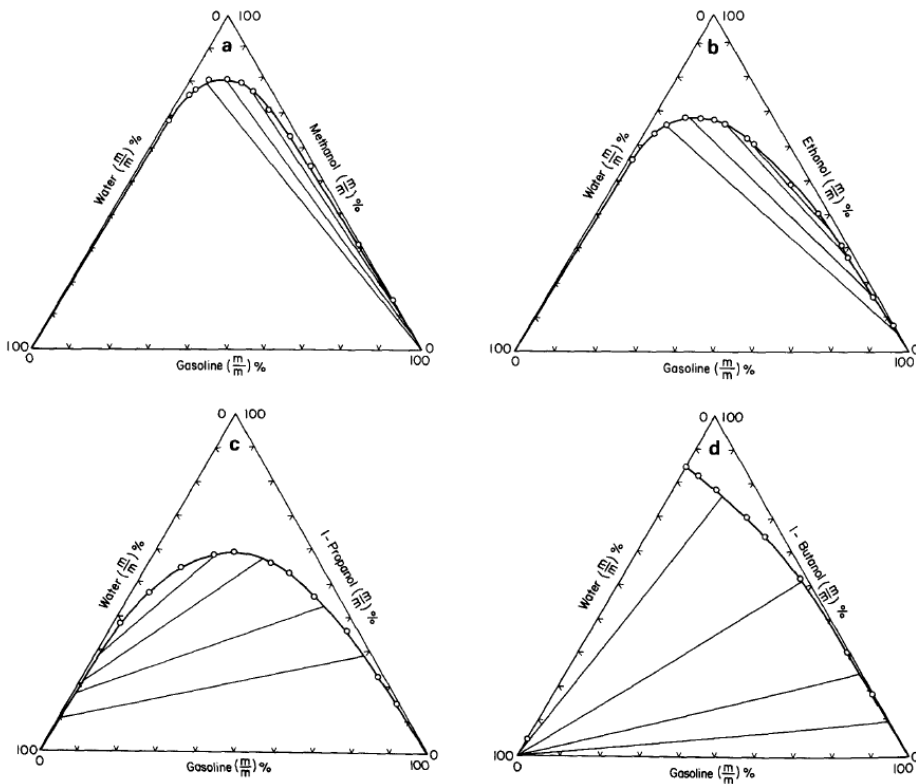


Abbildung A-2: Ternäre Diagramme zu Wasser, Benzin und jeweils Methanol, Ethanol, Propanol bzw. Butanol [647] (zitiert mit Genehmigung des Verlags; Lizenznummer: 4196480193720)

B.3. Technologischer Reifegrad – TRL und FRL

In diesem Beitrag wird die technische Reife der Prozessschritte und Syntheserouten mit der Technology Readiness Level (TRL)-Methode, die die Reife einer Technologie auf einer Skala von 1 bis 9. Die Methode wurde vom United States Department of Defense (DoD) [648] entwickelt und von der Europäischen Kommission im Rahmen des Programms Horizon2020 [649] adaptiert. Da die Definitionen nach Anpassung der ursprünglichen TRL-Methode an andere Forschungsbereiche nicht eindeutig sind, hat die Europäische Kommission einen Leitfaden entwickelt, der unter den energiebezogenen Forschungsbereichen konsistent ist [650]. Dieser Leitfaden ersetzt keine bestehenden Definitionen, sondern präzisiert die Definitionen so, dass sie für alle Bereiche der Energieforschung konsistent sind. Die ursprünglichen Definitionen des DoD [648] sowie die angepassten Definitionen der Europäischen Kommission [649, 650] für die TRL 1–9 sind in Tabelle A-1 aufgeführt. Um übersetzungsbedingte Verfälschungen der Definitionen zu vermeiden, sind die Definitionen des DoD und der EC TRL Guidance [650] auf englischer Sprache aufgeführt.

Tabelle A-1: Definitionen technologischer Reife (TRL) des DoD und der Europäischen Kommission

TRL	Definitionen gemäß dem Department of Defense [648] (engl.)	Definitionen gemäß EC Horizon2020 Programm [649] (übersetzt)	Definitionen gemäß der EC TRL Guidance [650] (engl.)
1	Basic principles observed and reported.	Grundprinzipien beobachtet	Identification of new concept, application, and barriers
2	Technology concept and/or application formulated.	Technologiekonzept formuliert	Definition of application, consideration of interfaces and commercial offers
3	Analytical and experimental critical function and/or characteristic proof of concept.	Experimenteller Nachweis des Konzepts	Proof of concept prototype ready: concept is laboratory tested
4	Component and/or breadboard validation in a laboratory environment.	Technologie und relevante Komponenten wurde identifiziert	Integrated small-scale prototype with auxiliary system laboratory validated
5	Component and/or breadboard validation in a relevant environment.	Technologie in relevanter Umgebung überprüft (bei Schlüsseltechnologien im industrieorientierten Umfeld)	Large-scale prototype completed with auxiliaries, refined commercial assessment
6	System/subsystem model or prototype demonstration in a relevant environment.	Technologie in relevanter Umgebung getestet (bei Schlüsseltechnologien im industriellen Umfeld)	Technology pilot in relevant environment, manufacturing strategy defined
7	System prototype demonstration in an operational environment.	Test eines System-Prototyps im realen Einsatz	Pilot demonstrated in operational environment; manufacturing approach demonstrated
8	Actual system completed and qualified through test and demonstration.	System ist komplett und qualifiziert für kommerzielle Ebene	Technology in its final form, low-rate production
9	Actual system proven through successful mission operations.	System funktioniert in operationeller Umgebung (bei Schlüsseltechnologien oder Raumfahrt wettbewerbsfähige Fertigung)	System fully operational and ready for commercialization

Neben der verbreiteten TRL-Methode gibt es die Fuel Readiness Level (FRL)-Methode [167, 168]. Letztere ist allerdings auf die Luftfahrt zugeschnitten und im Vergleich zur TRL-Methode unbekannt

bzw. in der Wissenschaft nicht nennenswert verbreitet. Zudem überschneiden sich die TRL- und die FRL-Methode stark. Die Definitionen der FRL-Methode sind in gibt Tabelle A-2 aufgeführt. Auf eine Übersetzung wurde an dieser Stelle verzichtet, um die Definition nicht zu verfälschen.

Tabelle A-2: Definitionen technologischer Reife (TRL) der CAAFI [167, 168]

TRL	Beschreibung (engl.)	Anmerkung (eng.)
1	Basic principles	Feedstock & process basic principles identified
2	Technology concept formulated	Feedstock & complete process identified
3	Proof of concept	Lab-scale fuel sample produced from realistic feedstock; Energy balance analysis conducted for initial environmental assessment; Basic fuel properties validated
4	Preliminary technical evaluation	System performance and integration studies; Specification properties evaluated
5	Process validation	Scaling from laboratory to pilot plant
6	Full-scale technical evaluation	ASTM certification tests conducted: fit-for-purpose properties evaluated, turbine hot; section testing, components, and testing
7	Certification /fuel approval	Fuel listed in international standards
8	Commercialization	Business model validated for production; Airline purchase agreements secured; Plant-specific independent greenhouse gas assessment conducted in line with; internationally accepted methodology
9	Production capability established	Full-scale plant operational

B.4. Übersicht über einige BTL-, CTL-, GTL- und PTL-Anlagen

Weitere BTL-, CTL- und GTL-Anlagen sind beispielsweise von Haarlemmer et al. [180] und weitere BTL-Anlagen von Langer-Müller et al. [183] aufgeführt.

Tabelle A-3: Übersicht einiger BTL-, GTL- und PTL-Anlagen für Methanol und DME

Name, Standort	Baujahr	Kapazität ¹ / Lit.-angabe / MW	Rohstoff, Prozess	Produkt
Lurgi „MegaMethanol	-	10.000 t/d 230 MW	Erdgas, Dampf- reformierung	Methanol
Mitsui Chemicals Methanol Pilotanlage	2008	100 t/a 0,15 MW	EE, Wasser, CO ₂	Methanol
CRI “George Olah Plant, Island	2014	5 Mio. l/a 3 MW	EE, Wasser, CO ₂	Methanol
CRI kommerzielle Anlage	-	50.000 t/a 35 MW	EE, Wasser, CO ₂	Methanol
Oberon Fuels, San Diego	2013	1000 kg/h 12,5 MW	Biogas, Erdgas	DME

Tabelle A-4: Übersicht einiger BTL-, CTL-, GTL- und PTL-Anlagen für FT- und MTG-Produkte

Name, Standort	Baujahr	Kapazität ¹ / Lit.-angabe / MW	Rohstoff, Prozess	Produkt
PetroSA, Südafrika	1991	36.000 b/d 2.180 MW	Erdgas, GTL	FT-Produkte
Shell, Bintulu, Malaysia	1993	14.700 b/d 790 MW	Erdgas, GTL	FT-Produkte
Shell „Pearl“, Katar	2010	260.000 b/d 15.700 MW	Erdgas, GTL	FT-Produkte
Sasol „Oryx“, Katar	2007	34.000 b/d 2.060 MW	Erdgas, GTL	FT-Produkte
ExxonMobil MtG-Anlage, Neuseeland	1985- 1995	14.500 b/d 880 MW	Kohle, MTG	synth. Benzin, LPG
Jincheng MTG-Anlage, China	2009	100 kt/a 150 MW	Kohle, MTG	Synth. Benzin, LPG
Sunfire, Dresden	2017	48 kg/d 0,02 MW	EE, Wasser, CO ₂	FT-Produkte
Nordic Blue Crude AS, Norwegen	ab 2020	8000 t/a 12 MW	EE, Wasser, CO ₂	FT-Produkte
Ineratec, Soletair Projekt, Finnland	2017	80 l/d 0,03 MW	EE, Wasser, CO ₂	FT-Produkte
Ineratec Projekt, Deutschland	ab 2018	400.000 l/a 0,5 MW	EE, Wasser, CO ₂	FT-Produkte
Bioliq Pilotanlage	2013	1 t/d 0,5 MW	Biomasse- vergasung	synth. Benzin
Fulcrum Bioenergy Inc., USA	2015	100.000 l/d 37,5 MW	Biomasse- vergasung	FT-Kerosin
British Airways, UK	2015	280 t/d 116 MW	Biomasse- vergasung	FT-Kerosin

1. Kapazität, wie in Literatur angegeben sowie energetisch umgerechnet auf MW (Annahmen: $LHV_{FT}=43$ MJ/kg, $LHV_{MeOH}=19,92$ MJ/kg, $LHV_{DME}=28,84$ MJ/kg und Dichten $\rho_{MeOH}=0,79$ kg/l, $\rho_{FT}=0,77$ kg/l, $\rho_{DME}=0,67$ kg/l; 1 b = 159 l, 8000 Jahresbetriebsstunden)

B.5. Kraftstoffeigenschaften: Alkohole

Wie aus Tabelle A-5 ersichtlich unterscheiden sich besonders die kürzeren Alkohole signifikant hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften. Innerhalb des PTL-Konzepts sind deshalb reine Alkohole und keine Gemische zu bevorzugen.

Tabelle A-5: Kraftstoffeigenschaften der primären C₁-C₈-Alkanole

Kraftstoffeigenschaft	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	1-Hexanol	1-Heptanol	1-Oktanol
Formel	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₅ H ₁₁ OH	C ₆ H ₁₃ OH	C ₇ H ₁₅ OH	C ₈ H ₁₇ OH
Unterer Heizwert / MJ/kg	19,92 [651]; 19,9 [536]	26,81 [651]; 28,4 [536]	30,68 [651]	33,11 [651]	34,76 [651]	35,97 [651]	36,88 [651]	37,59 [651]; 37,5 [258]
Unterer Heizwert / MJ/l		19,6 [357]		29,2 [357]				33,7 [357]
Siedepunkt / °C	64,7 [652]	78,3 [652]	97,1 [652]	117,5 [652]	137,9 [652]	157 [80]	175 [80]	195 [80]
Flammpunkt / °C	11 [254]	13 [653]	22 [654]	35 [251]	49 [655]	59 [80]	71 [80]	81 [80]
Selbstentzündungs- temperatur / °C	465 [254]	423 [653]	371 [80]	343 [80]	300 [80]	304 [80]	275 [80]	253 [80]
Research-Oktanzahl (ROZ)	108,7 [254]	111,2 [135]; 106 [252]	102,6 [135]	96 [135, 252]	78 [135]	-	-	< 70 [252]
Motor-Oktanzahl (MOZ)	88,6 [254]	-	-	-	-	-	-	-
Cetanzahl	3 [254]; 5 [104]	8 [104, 656]; 11 [100]	12 [657]	17 [100, 657]; 17-25 [248]; 25 [658]	20 [657]	23,3 [659]	29,5 [659]	39,1 [659]; 39 [100]
Dampfdruck / kPa bei 25°C	168 [651]	79 [651]	28 [651]	9 [651]	3 [651]	1 [651]	< 10 ⁻³ [651]	< 10 ⁻³ [651]
Verdampfungswärm / kJ/kg	1169 [651]; 1109 [254]	924 [651]; 918 [251]	798 [651]; 728 [251]	722 [651]; 585 [251]	648 [651]; 509 [80]	625 [651]; 605 [80]	599 [651]; 575 [80]	555 [651]; 545 [80]
Viskosität / mm/s² bei 25°C, 1 bar	0,07 [651]	0,14 [651]	0,24 [651]	0,32 [651]	0,42 [651]	0,55 [651]	0,71 [651]	0,89 [651]
Viskosität / mm/s² bei 40°C, 1 bar	0,75 [102]	1,5 [102]		2,63–3,7 [248]				7,5 [258]
Dichte / kg/m³ bei 25°C, 1 bar	790 [651]; 792 [102]	786 [651]; 785 [102]	800 [651]	804 [651]; 810 [248, 658]	812 [651]	816 [651]	821 [651]	826 [651]; 850 [258]
Löslichkeit in Wasser / g/l 25°C	1000 [80]	1000 [80]	1000 [80]	68 [80]	22 [80]	5,9 [80]	1,67 [80]	0,54 [80]

Tabelle A-6: Kraftstoffeigenschaften von primärem Butanol und Oktanol sowie deren Isomeren

Kraftstoffeigenschaft	1-Butanol	Iso-Butanol	2-Butanol	tert-Butanol	1-Oktanol	iso-Oktanol
Formel	C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₈ H ₁₇ OH	C ₈ H ₁₇ OH
Unterer Heizwert / MJ/kg	33,11 [651]	33,04 [651]	33,00 [651]	32,70 [651]	37,59 [651]	37,57 [651]
Siedepunkt / °C	117,5 [652]	107,9 [660]	99,6 [660]	82,4 [660]	195 [80]	183 [80]
Flammpunkt / °C	35 [251]; 29 [661]	28 [661]	24 [661]	11 [661]	81 [80]	81 [80]
Selbstentzündungs- temperatur / °C	343 [80]	415 [661]	405 [661]	478 [661]	253 [80]	270 [80]
Researched- Oktanzahl (ROZ)	96 [135]	105 [646]	105 [646]	105 [662]	< 70 [252]	-
Motor-Oktanzahl (MOZ)	85 [646]	90 [646]	93 [646]	89 [662]	-	-
Cetanzahl	17 [657]	-	-	-	39,1 [659]; 33,8 [374]	34 [663]
Dampfdruck / kPa bei 25°C	9 [651]	1,4 [651]	2,3 [651]	5,6 [651]	< 10 ⁻³ [651]	< 10 ⁻³ [651]
Verdampfungswärme / kJ/kg	722 [651]; 585 [251]	702 [651]	680 [651]	629 [651]	555 [651]; 545 [80]	559 [651]
Viskosität / mm/s² bei 25°C, 1 bar	0,32 [651]	0,42 [651]	0,38 [651]	0,58 [651]	0,89 [651]; 5,7 [374]	0,91 [651]
Dichte / kg/m³ bei 25°C, 1 bar	804 [651]	798 [651]	802 [651]	783 [651]	826 [651]; 820 [374]	830 [651]
Löslichkeit in Wasser / g/L bei 25°C	68 [80]	66,5–90,9 [80]	181 [80]	1000 [80]	0,54 [80]	0,88 [80]

B.6. Reaktionsmechanismen der Alkoholsynthese

(Verweise in Kapitel 2.4.3 und 4.5)

Aldolkondensation

Abbildung A-3 zeigt die Aldol-Kondensation am Beispiel der Synthese von n-Butanol aus Ethanol.

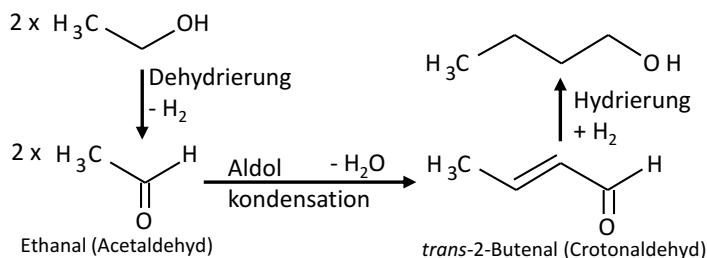


Abbildung A-3: Aldolkondensation von Ethanol zu n-Butanol [62]

Bei der herkömmlichen Aldolkondensation wird aus zwei C_n -Aldehyden unter Wasserabspaltung ein ungesättigtes C_{n+1} -Aldehyd gebildet. Die C_n -Aldehyde werden durch die Dehydrierung der entsprechenden C_n -Alkohole gebildet (vgl. Abbildung A-3: Ethanal). Um ungesättigte C_{n+1} -Aldehyde (siehe Abbildung A-3: Crotonaldehyd) zu C_{n+1} -Alkoholen umzuformen, wird entweder eine Cannizzaro-Reaktion oder eine Hydrierung mit H_2 durchgeführt.

Bei der Cannizzaro-Reaktion reagiert der Aldehyd in einem stark basischen Medium zu Alkohol und dem Salz einer Carbonsäure [664], während bei der Hydrierung ausschließlich Alkohol entsteht. Die Cannizzaro-Reaktion wird im Guerbet-Verfahren [665-667] verwendet, während die Hydrierung im Alfol-Verfahren [249] eingesetzt wird. Die Hydrierung erfolgt dabei an Cu-Katalysatoren und die Aldolkondensation an alkalischen Katalysatoren [329].

Abbildung A-3 zeigt den Weg durch Hydrierung mit dem Produkt n-Butanol. Die Aldolkondensation wird mit zwei identischen Alkoholmolekülen, wie zuvor erwähnt, oder mit zwei Alkoholmolekülen unterschiedlicher Kettenlänge durchgeführt. In der Literatur ist die Verfügbarkeit von Daten für die Kondensation von Alkoholen mit unterschiedlichen Kettenlängen schlechter, was auf niedrige Selektivitäten und Ausbeuten zurückzuführen ist. Ein Beispiel für die vergleichsweise schlechten Selektivitäten und Ausbeuten für Alkohole unterschiedlicher Kettenlänge ist die Aldolkondensation von Propanol aus Ethanol und Methanol, die von Ueda et al. [325].

Die Dehydrierung von Ethanol zu Ethanal ist ein industriell genutztes Verfahren, das an Cu-Katalysatoren mit einer Ausbeute von 90 % durchgeführt wird. Eine Alternative ist die Oxidation von Ethanol [326]. Obwohl Verfahren wie das Veba-Chemie-Verfahren Ausbeuten von 97–99% aufweisen, würde der durch die Bildung von Wasser verursachte Verlust an H_2 die Prozesseffizienz im Power-to-Fuel-Konzept erheblich verringern.

Oxosynthese (Hydroformylierung)

Die Oxosynthese, auch als Hydroformylierung bekannt, ist der zweite Weg, um die Kohlenstoffkette von Alkoholen zu verlängern [328, 668, 669]. Das Verfahren wurde 1938 von Otto Roelen [350] entwickelt und ist das konventionelle Verfahren für die Herstellung von Alkoholen, wobei über 50 % der weltweiten Produktion auf die Synthese von Butyraldehyd aus Propanol zurückzuführen sind [328, 350, 670]. Nach Todić et al. [671], die die Entwicklung der Hydroformylierung in den Jahren 1980–1995 ergründen, wird die Hydroformylierung am häufigsten in industriellen Verfahren wie dem UCC- oder dem BASF-Verfahren eingesetzt. Industrielle Verfahren können in solche unterteilt werden, die Katalysatoren auf Rhodiumbasis verwenden, und solche, die Katalysatoren auf Kobaltbasis verwenden. Eine detailliertere Diskussion der verschiedenen industriellen Prozesse einschließlich Prozessselektivitäten und Katalysatorsystemen wird von Bahrmann et al. [328].

Abbildung A-4 zeigt die Hydroformylierung bzw. Oxosynthese von Propen zu Butanol. Bei der Hydroformylierung reagiert ein C_n -Olefin (Abbildung A-4: Propen) mit H_2/CO (Synthesegas) und einem ungesättigten C_{n+1} -Aldehyd (Abbildung A-4: Butanal), das dann durch Hydrierung in einen C_{n+1} -Alkohol umgewandelt wird (Abbildung A-4: Butanol). Die benötigten Olefine werden derzeit ausschließlich durch petrochemische Verfahren erhalten [350].

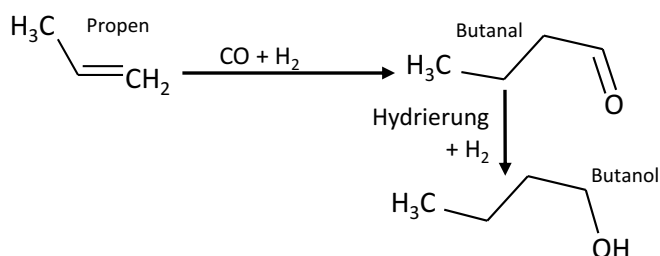


Abbildung A-4: Oxosynthese bzw. Hydroformylierung zu 1-Butanol aus Propen und Synthesegas [62]

In der Regel entstehen zwei Isomere, der *n*-Aldehyd und der *iso*-Aldehyd [261, S. 159]. Die für die vorgestellten Oxosynthesen benötigten Alkene werden durch Dehydratisierung der nächstniedrigeren Alkohole synthetisiert (siehe Abbildung A-4). Alternative Alken-Synthesen umfassen den Methanol-to-Olefins (MTO)-Prozess [505], die Produktion über den Fischer-Tropsch-Prozess [508, 672] oder den DME-to-Olefins (DTO)-Prozess [510]. Bei diesen Prozessen gibt es immer eine Produktverteilung und die Selektivität bezüglich eines bestimmten Alkens kann nicht garantiert werden, so dass diese Prozesse in der nachfolgenden Analyse nicht berücksichtigt werden.

Mixed-Alcohol-Synthesis

Abbildung A-5 zeigt den Reaktionsmechanismus der Alkoholsynthese via CO-Hydrierung an FeCu-Katalysatoren nach Fang et al. [267]. Dabei dient die Fe-Komponente der CO-Dissoziation, dem Kettenwachstum (ähnlich wie bei FT-Synthese) sowie der Hydrierung und die Cu-Komponente der molekularen Adsorption von CO.

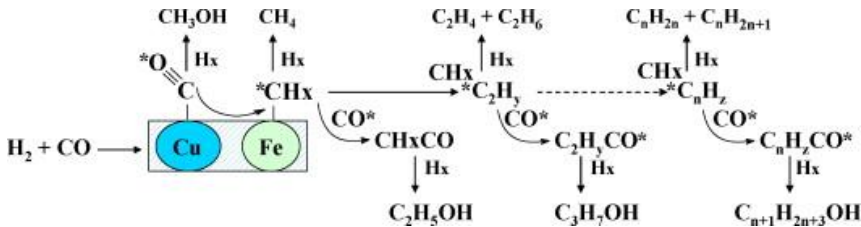


Abbildung A-5: Reaktionsmechanismus der Alkoholsynthese via CO-Hydrierung an FeCu-Katalysatoren [267] (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer 4575830854486)

Dem in Abbildung A-5 dargestellten Reaktionsmechanismus zu Folge erscheint eine Rückführung von Methanol als sinnvoll.

B.7. Kraftstoffeigenschaften: Ether

Tabelle A-7: Kraftstoffeigenschaften (1/2) von DME und OME

	Dichte bei 15 °C / kg/m ³	Cetanzahl / -	Viskosität bei 40 °C / mm ² /s
DIN EN 590 [91]	820–845	min. 51	2–4,5
Fossiler Diesel [102]	780–840	50–54	3,5–3,9
DME	668 [408]; 661 [375] (at -25 °C); 667 [378];	55 [116, 123, 382]; 55–60 [25, 102]; > 55 [378]; 55–66 [658]; 44–60 [673]	< 0,1 [378, 408]; 0,12–0,15 [102]
OME ₁ (Methylal)	867 [408]; 864.5 [674]; 850 [197]; 863 [60]; 868 [443]	50 [59, 408]; 28 [443]; 29 [116, 123, 487]; 30 [197]; 37,6 [60]	0,3184 [674]; 0,33 [60]; 0,36 [443]
OME ₂	961 [408]; 971 [443]	63 [116, 123, 408, 411, 415]; 68 [443]	0,56 [443]; 0,64 [408]
OME ₃	1021 [408]; 1035 [443]	70 [123, 408]; 72 [443]; 78 [116]	0,87 [443]; 1,05 [408]
OME ₄	1059 [408]; 1079 [443]	84 [443]; 90 [116, 123, 408]	1,33 [443]; 1,75 [408]
OME ₅	1100 [116, 411]; 1111 [443]	100 [116, 411]; 93 [443]	1,96 [443]; 2,63 (bei 25 °C) [59]
OME ₆	1130 [116, 411]	104 [116, 411]	
OME _{2,3,4} [116, 409]	1019	78.6	-
Diesel + 5 % OME ₂ [415]	-	-	2,83
Diesel + 30 % OME ₂ [415]	-	-	2,21
Diesel + 50 % OME ₂ [415]	-	-	1,74

Tabelle A-8: Kraftstoffeigenschaften (2/2) von DME und OME [59, 92, 254, 409, 411, 431, 443, 674-676]

	Sauerstoff- gehalt	Viskosität (40 °C)	Heiz- wert	Schmelz- punkt	Siedepunkt	Flamm- punkt
Einheit	Gew. %	mm ² s ⁻¹	MJ/kg	°C	°C	°C
Diesel DIN EN 590	-	2-4,5	-	-	250 °C: < 65 % 350 °C: > 85 % 360 °C: max. 98 %	> 55
Fossiler Diesel	0	-	42,83	-	180-360	-
Methanol	50,0	0,6 ^{a)}	19,66	-98	64,8	11
DME (OME₀)	34,8	0,177	27,33	-138;	-25	-
Methylal (OME₁)	42,1	0,318	22,44	-105	42	< -20
OME₂	45,3	0,559	20,32	-65	105	16
OME₃	47,1	0,866	19,14	-41	156	54
OME₄	48,2	1,330	18,38	-7	202	88
OME₅	49	1,960	17,86	18,5	242	115
OME₆	49,6	-	17,47	58	280	-

a) 20 °C b) 25 °C

B.8. Kraftstoffeigenschaften: FT-Diesel**Tabelle A-9:** Kraftstoffeigenschaften von FT-Diesel

	Dichte bei 15 °C / kg/m ³	Cetanzahl /-	Viskosität bei 40 °C / mm ² /s
DIN EN 590 [91]	820–845	min. 51	2–4,5
Fissile Diesel [102]	780–840	50–54	3,5–3,9
n-Alkane C₉–C₂₅ [25]	719–801 [677]	-	0,7089
n-Alkane C₁₀–C₁₈ [115]	727–777 [677]	-	0,7266–3,756
n-Alkane C₁₃–C₂₂ [117]	756–794 [677]	-	-
n-Alkane C₁₆–C₂₃ [116]	830	56,5	4,13 (bey 20 °C)
Syn. Diesel [536]	780	-	-
GTL-FT-Diesel (Sasol) [169]	770–800	> 70	2
GTL-FT-Diesel (Shell) [58]	770–795	-	3-4
GTL-FT-Diesel [678]	770–785	73–81	3,2–4,5
GTL-FT-Diesel [487]	783	79	3,47
GTL-FT-Diesel [679]	784.6	79	3,497
BTL-FT-Diesel [115]	770–790	75–85	-
BTL-FT-Diesel [680]	720–820	55–99	2,1–3,5
CTL-FT-Diesel [112]	760	> 74	2,764
B/C/GTL-FT-Diesel [42]	761–786	73–85	1,55–4,5

B.9. Gefahrenhinweise und WGK für verschiedene Kraftstoffe und Substanzen

Gefahrenhinweise gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP), entnommen aus entsprechenden Sicherheitsdatenblättern [64-79] und abgeglichen mit der PubChem-Stoffdatenbank [80] und der GESTIS-Stoffdatenbank [81].

Wassergefährdungsklassen (WGK) [681]:

- WGK 1: schwach wassergefährdend,
- WGK 2: deutlich wassergefährdend,
- WGK 3: stark wassergefährdend.

Methanol (WGK 1 [64]; WGK 2 [81])

- Akut toxisch. [64, 80, 81]

H225 - Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. [64, 80, 81]

H301+H311+H331 - Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen. [64, 80, 81]

H370 - Schädigt die Organe. [64, 80, 81]

Vergleichbare Schutzanforderungen wie bei konventionellem Ottokraftstoff [4]

Ethanol (WGK 1 [73, 81])

H225 - Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. [73, 80, 81]

H319 - Verursacht schwere Augenreizung. [73, 81]

1-Butanol (WGK 1 [70, 81])

H226 - Flüssigkeit und Dampf entzündbar. [70, 80, 81]

H302 - Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. [70, 80, 81]

H315 - Verursacht Hautreizungen. [70, 80, 81]

H318 - Verursacht schwere Augenschäden. [70, 80, 81]

H335 - Kann die Atemwege reizen. [70, 80, 81]

H336 - Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. [70, 81]

2-Butanol (WGK 1 [75, 81])

H226 - Flüssigkeit und Dampf entzündbar. [75, 80, 81]

H319 - Verursacht schwere Augenreizung. [75, 80, 81]

H335 - Kann Atemwege reizen. [75, 80, 81]

H336 - Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. [75, 80, 81]

iso-Oktanol (WGK 2 [81, 632])

H315 - Verursacht Hautreizungen. [71, 80, 81]

H319 - Verursacht schwere Augenreizung. [71, 80, 81]

H332 - Gesundheitsschädlich bei Einatmen. [71, 80, 81]

H335 - Kann die Atemwege reizen. [71, 80, 81]

DME (WGK 1 [65, 81])

H220 - Extrem entzündbares Gas. [65, 80, 81]

H280 - Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren. [65, 81]

OME₁ (WGK 1 [66, 81])

- Akut toxisch. [80] (Nicht akut toxisch [66, 81])

H225 - Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. [66, 80, 81]

H310 - Lebensgefahr bei Hautkontakt. [80]

H315 - Verursacht Hautreizungen. [80]

H319 - Verursacht schwere Augenreizung. [80, 81]

H335 - Kann die Atemwege reizen. [80]

EUH019 – Kann explosionsfähige Peroxide bilden. [81]

OME₃₋₅ (WGK 1 [72])

H226 - Flüssigkeit und Dampf entzündbar. [72]

Geringes Gefahrenpotenzial als E-Benzin oder E-Methanol [4]

Fossiles Benzin (WGK 3 [67, 68])

H224 - Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar. [67-69]

H304 - Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. [67-69]

H315 - Verursacht Hautreizungen. [67-69]

H319 - Verursacht schwere Augenreizung. [69]

H336 - Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. [67-69]

H340 - Kann genetische Defekte verursachen. [67-69]

H350 - Kann Krebs erzeugen. [67-69]

H361 - Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen. [67]

H361d - Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. [68, 69]

H411 - Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. [67-69]

FT-Diesel (WGK 1 [74]; WGK 2 [4])

H304 - Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. [74]

EUH066 - Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen. [74]

Paraffinische Kraftstoffe sind ungiftig, geschmacks- und geruchslos [9]

n-Hexadecan (WGK 1 [81])

H304 - Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. [80, 81]

EUH066 - Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen. [81]

FT-Kerosin

R65 (H304) - Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. [78]

R10 (H223) - Entzündbares Aerosol. [78]

R66 (EUH066) - Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen. [78]

Fossiles Kerosin (Jet A-1) (WGK 2 [79])

H226 - Flüssigkeit und Dampf entzündbar. [79]

H304 - Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. [79]

H315 - Verursacht Hautreizungen. [79]

H336 - Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. [79]

H411 - Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. [79]

Fossiler Diesel (WGK 2 [76])

H226 - Flüssigkeit und Dampf entzündbar. [76, 77]

H304 - Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. [76, 77]

H315 - Verursacht Hautreizungen. [76, 77]

H332 - Gesundheitsschädlich bei Einatmen. [76, 77]

H351 - Kann vermutlich Krebs erzeugen. [76, 77]

H373 - Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition. [76, 77]

H411 - Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. [76, 77]

Methylfuran (WGK 1 [81])

- Akut toxisch [80, 81]

H225 - Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. [80, 81]

H301 - Giftig bei Verschlucken. [80, 81]

H319 - Verursacht schwere Augenreizung. [80]

H330 - Lebensgefahr bei Einatmen. [80, 81]

H331 - Giftig bei Einatmen. [80]

H411 - Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. [80]

2-Butanon (WGK 1 [81])

H225 - Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. [80, 81]

H319 - Verursacht schwere Augenreizung. [80, 81]

H336 - Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. [80, 81]

Tabelle A-10: Überblick über Gefahrenhinweise und Wassergefährdungsklassen verschiedener Kraftstoffe und Substanzen (entsprechende Quellen, siehe Anhang B.9)

	Wassergefährdungsklasse	Akut toxisch	Entzündbares Aerosol.	H220 – Extrem entzündbares Gas.	H223 – Entzündbares Aerosol.	H224 – Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.	H225 – Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar	H226 – Flüssigkeit und Dampf entzündbar.	H280 - Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.	H301+H311+H331 - Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen	H302 - Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.	H304 - Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.	H310 - Lebensgefahr bei Hautkontakt.	H315 - Versucht Hautreizungen.	H318 - Versucht schwere Augenschäden.	H319 - Versucht schwere Augenreizung.	H332 - Gesundheitsschädlich bei Einatmen.	H335 - Kann die Atemwege reizen	H336 - Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.	H340 - Kann genetische Defekte verursachen.	H350 - Kann Krebs erzeugen.	H351 - Kann vermutlich Krebs erzeugen.	H361 - Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.	H361d - Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.	H370 - Schädigt die Organe.	H373 - Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.	H411 - Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.	EUH019 – Kann explosionsfähige Peroxide bilden.	EUH066 - Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen.
Methanol	1-2	x					x				x																		
Ethanol	1						x																						
1-Butanol	1							x																					
2-Butanol	1						x																						
iso-Oktanol	2																												
DME	1			x					x																				
OME ₁	1	(x)					x																						
OME ₃₋₅	1							x																					
FT-Diesel	1-2																												
FT-Kerosin	k.A.				x																								
Jet A-1 (fossil)	2							x																					
Diesel (fossil)	2																												
Benzin (fossil)	3																												

B.10. RWGS-Technologie und -Reaktionsmechanismus, Analyse

(Verweise in Kapitel 2.4.2, 4.1 und 5.6.1)

Reaktionsmechanismus im RWGS-Reaktor [225]:

RWGS-Reaktion	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\leftrightarrow$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$,	$\Delta H^0_{298} = 42,1 \text{ kJ/mol}$	Gl. A-1
Methanisierung	$\text{CO} + 3 \text{ H}_2$	$\leftrightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$,	$\Delta H^0_{298} = -206,5 \text{ kJ/mol}$	Gl. A-2
Sabatier-Reaktion	$\text{CO}_2 + 4 \text{ H}_2$	$\leftrightarrow$	$\text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$,	$\Delta H^0_{298} = -165,0 \text{ kJ/mol}$	Gl. A-3

Nach dem Prinzip von Le Chatelier begünstigt eine Druckerhöhung die Methanisierung (Gl. A-2) und die Sabatier-Reaktion (Gl. A-3). Unter 600 °C ist die Methanisierung die bevorzugte Reaktion. Für die Modellierung im Rahmen dieser Arbeit wird das Aspen Plus® *RGibbs*-Reaktormodell verwendet, bei dem die Produktzusammensetzung basierend auf der Bestimmung der minimalen Gibbs'schen Energie ermittelt wird. Aufgrund der hohen Temperaturen, der Gasphasenreaktion und der kurzen Verweilzeit können Reaktionskinetiken vernachlässigt werden. Die Verweilzeit beträgt laut Kaiser et al. [224] weniger als 0,1 Sekunden.

Thermodynamische Analysen

Stand der Technik ist die Beheizung des RWGS-Reaktors durch elektrischen Strom oder Feuerung bei hohen Temperaturen. Es folgt eine thermodynamische Analyse, in der der Strombedarf für die Eduktvorheizung sowie das Potenzial zum autothermen Betrieb ermittelt wird.

Betrachtet werden zwei Fälle:

1. Fall: Stromvorheizung, Reaktor adiabatisch
2. Fall: keine Heizung, Reaktor adiabatisch

In beiden Fällen wird das thermodynamische Modell RKS-BM (siehe Anhang C.4) verwendet. Die Eduktzufuhr von H_2 und CO_2 erfolgt bei 25 °C und 30 bar (vgl. Tabelle A-13). Die Reaktortemperatur wird als isotherm bei 900 °C angesehen. Da Synthesen ausgehend von Synthesegas in der Regel bei höheren Drücken durchgeführt werden, sei der Reaktordruck, wie der Pipelinedruck der Edukte des Prozesses (gleich Produkte der Elektrolyse), 30 bar. Die thermische Vorheizung des Eduktstroms mit Hilfe des Produktstroms wird variiert (keine thermische Vorheizung (tV), tV auf 850 °C, tV auf 880 °C). Die Produktverteilung wird per Minimierung der Gibbs'schen Energie ermittelt. Die Verschaltung ist in Abbildung A-6 dargestellt.

Für den ersten Fall erfolgt die elektrische Beheizung des Eduktstroms unmittelbar vor dem Reaktor. Die maximale Eduktstromtemperatur durch Vorheizung ist auf 1000 °C (vgl. Kapitel 2.4.2: Demonstrationsanlage der Sunfire GmbH) limitiert. Es wird der Strombedarf abhängig von der thermischen Vorheizung ermittelt. In der Regel liegen für Synthesen geeignete H_2/CO -Verhältnisse bei etwa 2 [225]. Als Vorgabe soll das H_2/CO -Verhältnis im Produktstrom 1,8 sein, da dieses für den Betrieb vom FT-LTFT mit Co-Katalysatoren geeignet ist (vgl. Kapitel 5.6.1). Für den zweiten Fall wird das H_2/CO_2 -Verhältnis im Eduktstrom so angepasst, dass sich ein Betrieb ohne thermische und/oder

elektrische Beheizung des Eduktstroms oder des Reaktors realisieren lässt. Es wird das sich ergebende H_2/CO -Verhältnis im Produktstrom ermittelt.

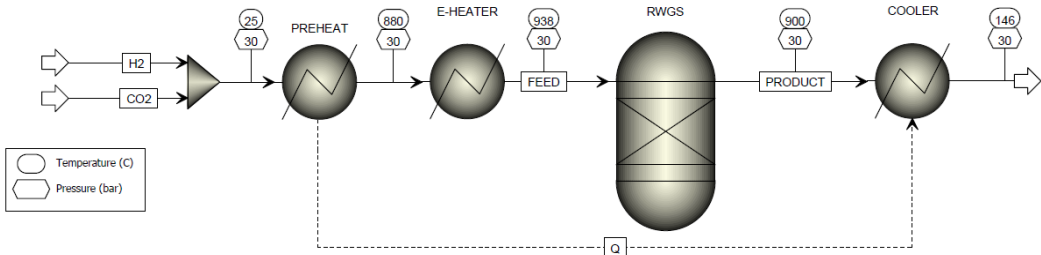


Abbildung A-6: Aspen Flowsheet des RWGS

Wie in Abbildung A-6 zu erkennen, ist die Temperatur des Feed-Stroms durch elektrische Vorheizung nicht 1000 °C, sondern 938 °C, was an der Vorgabe der Reaktortemperatur liegt. Bei elektrischer Vorheizung auf 1000 °C würde sich eine Reaktoraustrittstemperatur von 922 °C einstellen. Die Ergebnisse der Falluntersuchungen sind in Tabelle A-11 und Tabelle A-12 aufgeführt.

Tabelle A-11: Ergebnisse der Voruntersuchungen zum RWGS-Reaktor

1. Fall: elektrische Vorheizung	Thermische Vorheizung		
	ohne	auf 850 °C	auf 880 °C
Strombedarf bezogen auf den H_2-Input (LHV)	20,57 %	2,14 %	1,41 %

Wie in Tabelle A-11 aufgeführt, nimmt der Strombedarf für die elektrische Vorheizung deutlich ab, wenn der Eduktstrom bereits thermisch mit Hilfe des Produktstroms vorgeheizt wurde.

Tabelle A-12: Edukte und Produkte für die Fälle der thermodynamischen RWGS-Analysen

	H_2O mol.-%	H_2 mol.-%	CO mol.-%	CO_2 mol.-%	CH_4 mol.-%	H_2/CO_2 (Edukt)	H_2/CO (Produkt)
1. Fall: Edukt	-	66,7	-	33,3	-	2	-
1. Fall: Produkt	26,5	38,3	21,0	11,5	2,8	-	1,8
2. Fall: Edukt (850 °C Vorheizung)	-	73,1	-	26,9	-	2,7	-
2. Fall: Produkt (850 °C Vorheizung)	25,4	45,6	17,4	7,7	4,0	-	2,6
2. Fall: Edukt (880 °C Vorheizung)	-	71,1	-	28,9	-	2,5	-
2. Fall: Produkt (880 °C Vorheizung)	25,8	43,2	18,6	8,8	3,6	-	2,3

Die CO_2 -Mengen im Produkt könnten zwar beispielsweise über Membranverfahren abgeschieden werden, werden aber bei FT-Prozessen dem FT-Reaktor zugeführt, anschließend mit den anderen nicht umgesetzten Edukten und kurzen Kohlenwasserstoffen (C_1 - C_4) abgetrennt und zum RWGS-

Reaktor zurückgeführt [224]. Laut Pöhlmann et al. [226] haben kleinere CO₂-Anteile keinen Effekt auf die Aktivität von Co-Katalysatoren oder die Selektivität der Kettenwachstumsreaktion im FT-Reaktor. Höhere CO₂-Anteile führen allerdings zu unerwünschter Methanisierung [224, 226].

Beim Einsatz von Fe-Katalysatoren wird zuvor der Wasseranteil abgeschieden [224], wie in Abbildung A-7 dargestellt. Aus Tabelle A-12 geht hervor, dass mit thermischer Vorheizung des Eduktstroms durch den Produktstrom ein Betrieb ohne zusätzlichen Wärmeeintrag durch Feuerung oder elektrische Beheizung möglich ist. Beim Beispiel von Reaktorausstrittstemperaturen von 900 °C können H₂/CO-Verhältnisse von 2,3-2,6 erreicht werden. Für Fischer-Tropsch-Synthesen sind diese Verhältnisse allerdings zu hoch, können jedoch durch den Einsatz eines ATR zum Recycling der Nebenprodukte.

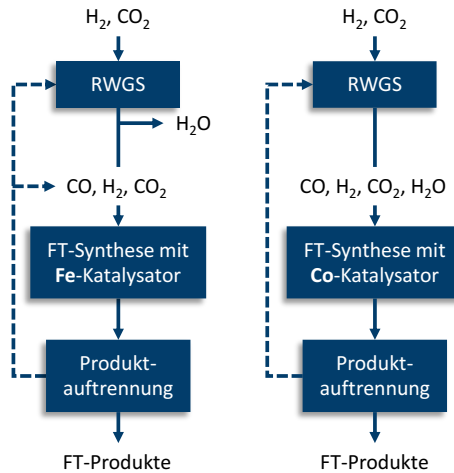


Abbildung A-7: Rückführströme bei Kombination von RWGS und FT-Synthese nach Kaiser et al. [224]

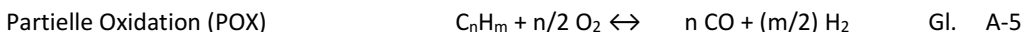
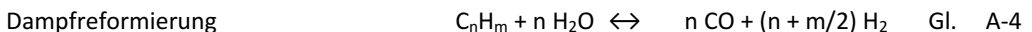
Schlussfolgerungen:

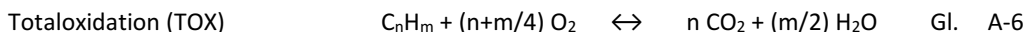
- Strombedarf signifikant
- möglichst hohe thermische Vorwärmung des Eduktstroms mit Hilfe des Produktstroms sinnvoll

B.11. ATR-Technologie und -Reaktionsmechanismus

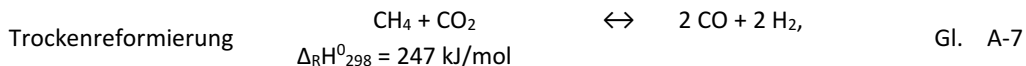
(Verweise in Kapitel 2.4.2)

ATR (autotherme Reformier) kommen großtechnisch beispielsweise bei GTL-Anlagen zum Einsatz. Im Rahmen dieser Arbeit sollen mit Sauerstoff betriebene ATR zum Einsatz kommen. Diese werden auch beim Lurgi MegaMethanol-Prozess verwendet. Neben den Gl. A-1, Gl. A-2 und Gl. A-3 finden vor allem die exothermen Reaktionen nach Gl. A-4 ($\Delta_R H_{298(\text{CH}_4)}^0 = 206 \text{ kJ/mol}$) und Gl. A-5 statt [232].





Ist CO_2 Teil des Eduktstroms, kann auch die stark endotherme Trockenreformierung (Gl. A-7) eine Rolle spielen [238].



Wie auch der RWGS-Reaktor wird der ATR in Aspen Plus® mit dem Aspen Plus® RGibbs-Reaktormodell dargestellt, welches auch von Rafati et al. [238] für die Simulation eines ATR verwendet wurde. Allerdings wird bei der Auslegung auf die adiabatische Verbrennungstemperatur innerhalb der POX-Zone geachtet (vgl. Kapitel 2.4.2).

C. Ergänzende Informationen zu Kapitel 3

C.1. Simulationsprogramm Aspen Plus®

(Verweise in Kapitel 3.2)

Innerhalb des Programms Aspen Plus® können viele verfahrenstechnische Operationen wie Reaktoren, Destillationskolonnen, Wärmeübertrager und Verdichter auf einer visuellen Oberfläche verschaltet und auf Basis von hinterlegten Berechnungsmodellen analysiert werden. Die einzelnen Bauteile werden im Fließbild unter Verwendung verschiedener Algorithmen sequenziell-modular simuliert. Für nähere Beschreibungen, siehe beispielsweise: Chaves et al. [546], Luyben [548], Towler und Sinnott [547] sowie Aspen Plus® User Guide [549].

C.2. Anlagenkomponenten der Modellierung

An dieser Stelle werden einige der verwendeten Modelle in Aspen Plus® zur Abbildung von Reaktoren und Destillationskolonnen kurz benannt und ihre Funktion beschrieben. Wenn nicht anders vermerkt, werden die Reaktoren als isotherm mit isothermer Wärmeab- und zufuhr beschrieben. Für weitere Erklärungen siehe Literatur [546-549].

<i>RGibbs</i>	Das <i>RGibbs</i> -Reaktormodell berechnet den Reaktionsumsatz eines Reaktors durch Minimierung der freien Gibbsenergie der Reaktionsedukte und Produkte unter Berücksichtigung der Atombilanz, des thermodynamischen Gleichgewichts und des chemischen Gleichgewichts.
<i>RYield</i>	Das <i>RYield</i> -Reaktormodell modelliert einen Reaktor durch Vorgabe des Reaktionsumsatzes hinsichtlich jeder Komponente in Abhängigkeit des eingehenden Stoffmengenstroms.
<i>REquil</i>	Das <i>REquil</i> -Reaktormodell berechnet den Zustand des chemischen und thermodynamischen Gleichgewichts für Reaktionen. Mit diesem Modell können auch Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden.

<i>RPlug</i>	Das <i>RPlug</i> -Reaktormodell bildet einen Rohrreaktor mit Pfropfenströmung ab. Die Berechnung des Umsatzes erfolgt dabei durch Vorgabe von unter anderem Katalysatormasse, Reaktorvolumen und Reaktionskinetik.
<i>DSTWU</i>	Das <i>DSTWU</i> -Destillationskolonnenmodell berechnet unter Vorgabe von Schwer- und Leichtsieder sowie der erforderlichen Reinheit über die Winn-Underwood-Gilliland-Methode: • das Rücklaufverhältnis, • die Anzahl an theoretischen Stufen, • die optimale Stufe für die Einspeisung des zu trennenden Gemischs, • das Verhältnis von Destillatstrom zu Eingangsstrom, • sowie den Wärmebedarf von Kondensator und Verdampfer. Diese Werte können anschließend zur Spezifikation des <i>Radfrac</i>-Destillationskolonnenmodells verwendet werden.
<i>Radfrac</i>	Das <i>Radfrac</i> -Destillationskolonnenmodell ist das Standardmodell zur Abbildung von Destillationskolonnen in Aspen Plus®. Zur Spezifikation des Modells müssen geeignete Parameter, wie zum Beispiel die Stufenanzahl, das Rücklaufverhältnis und das Verhältnis von Destillatstoffmengenstrom zu Eingangsstrom bekannt sein. Diese lassen sich mit dem <i>DSTWU</i> -Modell ermitteln
<i>PetroFrac</i>	Das <i>Petrofrac</i> -Destillationskolonnenmodell verfügt über alle erforderlichen Elemente, um alle Arten von komplexen Trennaufgaben zu simulieren, die in der Petrochemie durchgeführt werden. Dieses Modell kann eine wässrige Phase darstellen und auf jeder Stufe dekantieren. Die Berechnung erfolgt für den Gleichgewichtszustand.

C.3. Erweiterte thermodynamische Grundlagen

Dampf-Flüssiggleichgewichte

Besonders in den untersuchten Teilprozessen der OME-Syntheserouten treten komplexe Stoffgemische auf, deren Verhalten stark von dem Verhalten idealer Lösungen und Gasgemische abweicht. Eine zentrale Rolle bei der Simulation der Teilprozesse spielt die Berechnung von Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichten (VLE). Dabei wird die Abweichung zwischen idealem und realem Verhalten durch die sogenannte Fugazität berücksichtigt [682]. Jede Komponente besitzt eine phasenspezifische Fugazität, welche als Maß für das Bestreben, diese Phase zu verlassen, verstanden werden kann [554, S. 243 ff.]. Als Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten dienen Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten. Fugazitätskoeffizienten können sowohl für die Gas- als auch für die Flüssigphase durch kubische Zustandsgleichungen berechnet werden. Diese Realgasgleichungen stellen einen funktionalen Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur, Volumen und Zusammensetzung eines Gemisches dar. Klassische kubische Zustandsgleichungen werden in erster Linie zur Berechnung von unpolaren Stoffsystemen eingesetzt. Modifizierte Zustandsgleichungen können auch das reale Verhalten polarer Gemische beschreiben. Verhält sich die Flüssigphase stark nichtideal, was in polaren Stoffsystemen oftmals der Fall ist, sollte die Fugazität der Flüssigphase durch Aktivitätskoeffizienten ausgedrückt werden [682]. Die zur Berechnung von Aktivitätsko-

effizienten verwendeten Modelle werden daher beispielsweise in Kombination mit einer kubischen Zustandsgleichung eingesetzt, welche die Fugazitätskoeffizienten der Gasphase ermittelt. Aktivitätskoeffizientenmodelle werden üblicherweise bis zu einem Systemdruck von 10 bar eingesetzt [554].

Modellierung von Dampf-Flüssiggleichgewichte

Unter der Annahme, dass in einem Stoffsystem nur geringe Drücke nahe des Umgebungsdrucks (1,01325 bar) vorliegen, kann das reale Verhalten der Gasphase (G) als ideal angenommen werden [683]. Es wird lediglich die Abweichung vom idealen Verhalten der Flüssigphase (F) betrachtet. Diese Annahme wird häufig mit dem Raoult'schen Gesetz verknüpft (Gl. A-8), was bereits in vielen Lehrbüchern behandelt wurde [683-686].

$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^s \quad \text{Gl. A-8}$$

Die Variablen y_i und x_i beschreiben die Molanteile der Komponente i in der Gas- und Flüssigphase. Die Aktivitätskoeffizienten γ_i berücksichtigen für sämtliche Komponenten i im Stoffsystem die Abweichung zum idealen Lösungsverhalten in der Flüssigphase und können mit Hilfe von sogenannten g^E -Modellen wie z.B. UNIFAC [474], NRTL [479] und Wilson [687] mittels der freien Exzessenthalpie (g^E) vorhergesagt werden (siehe Anhang C.4). Mit $\gamma_i = 1$ lässt sich dementsprechend die Idealität der Flüssigphase annehmen, wodurch sich Gleichung A-8 wieder zum originalen Raoult'schen Gesetz reduziert. p_i^s beschreibt den Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente i und wird aufgrund der temperaturabhängig meist durch Dampfdruckgleichungen korreliert.

Chemisches Gleichgewicht

Smith et al. [683] beschreiben das chemische Gleichgewicht für Flüssigphasenreaktionen unter Verwendung der aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstanten K durch Gleichung A-9.

$$\prod_i (x_i \gamma_i)^{v_i} = K \quad \text{Gl. A-9}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist temperaturabhängig, während der Druckeinfluss bezüglich der Syntheseprozesse zur Herstellung von OME wiederum vernachlässigt werden kann. Weiterhin ist v_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der entsprechenden chemischen Reaktion. Ist K bekannt, müssen zur Bestimmung der Molanteile x_i in der Flüssigphase nur noch die Aktivitätskoeffizienten γ_i bestimmt werden, was beispielsweise mit der UNIFAC-Methode möglich ist. Dazu ist jedoch ein komplexes, iteratives Berechnungsverfahren erforderlich [683].

C.4. Verwendete Thermodynamische Modelle

(Verweise in Kapitel 5.1.2)

Die in dieser Arbeit zur VLE-Berechnung eingesetzten Modelle werden in den nächsten Absätzen kurz vorgestellt. Weiterführende Beschreibungen zu Phasengleichgewichtsmodellen und deren

Anwendung bei Prozesssimulationen findet sich in einschlägiger Literatur [546-548, 688]. Gamma-Modelle, wie NRTL, geben dabei binäre Messdaten von Phasengleichgewichten wieder bzw. interpolieren diese.

NRTL	Non-Random-Two-Liquid
NRTL-RK	Non-Random-Two-Liquid erweitert mit Redlich-Kwong-Zustandsgleichung zur Berechnung der Gasphase
RKS	Redlich-Kwong-Soave kubische Zustandsgleichung
RKS-BM	Redlich-Kwong-Soave kubische Zustandsgleichung mit Boston-Mathias Alpha-Funktion zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften
PRWS	Peng-Robinson-Wong-Sandler Zustandsgleichung
PR	Peng-Robinson kubische Zustandsgleichung
PRMHV2	Peng-Robinson Zustandsgleichung mit Mischungsregeln nach Huron-Vidal und Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften nach UNIFAC
SR-POLAR	Schwarzentruber and Renon Zustandsgleichung
REFPROP	REfERENCE fluid PROPERTIES; Modell: NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung
BK-10	Braun K-10
UNIFAC	Universal quasichemical functional group activity coefficients Vorhersagemodell

RKS-BM und PR

Die Zustandsgleichungen RKS und PR werden auf dem Gebiet der Gasverarbeitungs- und Raffinerieanwendungen weit verbreitet verwendet. Für die Berechnung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts für Kohlenwasserstoffgemische und leichte Gase, wie H_2 und CO_2 im überkritischen Bereich, sind RKS und PR weniger geeignet. Daher sind Modifikationen der Anziehungsparameter der Modelle RKS und PR erforderlich. Deshalb wird für die Berechnung der thermodynamischen Stoffeigenschaften, beispielsweise im ATR- und RWGS-Reaktor, das RKS-BM (RKS mit Boston-Mathias-Modifikation). RKS anstelle von PR wird gewählt, weil zur Simulation der atmosphärischen Destillation im Fischer-Tropsch-Prozess die Aktivitätskoeffizientenmethode NRTL-RK (NRTL mit Redlich-Kwong-Modifikation) verwendet wird. Typische Anwendungsgebiete sind ATR- und RWGS-Reaktor.

BK-10

Das Modell BK-10 kommt bei Anwesenheit von Petroleum-Pseudokomponenten (z.B. FT-Prozess) zur Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten und K-Werte zum Einsatz.

NRTL

Mit dem NRTL-Modell (Non-Random-Two-Liquid) können die Aktivitätskoeffizienten in Flüssigkeiten mit hochgradig nicht-idealem Verhalten berechnet werden, wodurch sich neben dem Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht auch das Gleichgewicht zweier Flüssigphasen (LLE) beschreiben lässt [479]. Dabei geht das NRTL-Modell von einer nicht zufälligen Anordnung der Moleküle innerhalb der Flüssigkeit

aus. Stattdessen stellen sich wechselwirkungsbedingt lokale Zusammensetzungen ein, welche von der Gesamtzusammensetzung abweichen. Das NRTL-Modell ist in der Lage, das Verhalten von Mehrstoffgemischen nur auf Grundlage von experimentell ermittelten binären Wechselwirkungsparametern zu beschreiben [682]. In dieser Arbeit wird das NRTL-Modell zur Simulation von Prozessen bei mäßigen Temperaturen und Drücken von maximal 10 bar eingesetzt. Unter diesen Bedingungen verhält sich auch die Gasphase dieser Stoffsysteme nahezu ideal. Für die binären Systeme DME-Wasser und DME-Methanol werden NRTL-Parameter verwendet, welche mit experimentellen Literaturdaten validiert wurden (siehe Anhang E.8). Im System DME-Wasser liefert das NRTL-Modell mit diesen Parametern genauere Werte als verschiedene UNIFAC-Variationen.

PSRK

Mit dem PSRK-Modell können beispielsweise Gaslöslichkeiten besser dargestellt als mit dem SRK-Modell. Der zweite van der Waals Term des SRK-Modells wird durch UNIFAC-Vorhersagen ersetzt, wobei die UNIFAC-Messungen angepasst werden müssen. Das Modell ist besonders für die Vorhersage von CO₂-Löslichkeit geeignet.

UNIFAC

Das UNIFAC (universal quasichemical functional group activity coefficients)-Modell ist für diese Arbeit von besonderer Relevanz, da es im Rahmen der Prozesssimulationen in Microsoft Excel implementiert wurde. Das UNIFAC-Modell kommt in der Regel zum Einsatz, wenn keine Messdaten vorliegen und die Stoffdaten deshalb abgeschätzt werden müssen. Anders als beispielsweise das NRTL-Modell bestimmt das UNIFAC-Modell Aktivitätskoeffizienten einer nichtidealen Mischung anhand der Molekülstruktur einzelner Gemischkomponenten [474]. UNIFAC wird auch als Gruppenbeitragsmodell bezeichnet und beruht im Gegensatz zu anderen Aktivitätskoeffizientenmodellen auf der Annahme, dass ein Gemisch aus Strukturgruppen und nicht aus Molekülen besteht. Bei den Strukturgruppen handelt es sich neben immer wiederkehrenden Bausteinen wie -CH₂- und -CH₃ auch um funktionelle Gruppen wie -OH. Somit können die Aktivitätskoeffizienten einer Mischung berechnet werden, wenn die Wechselwirkungen der einzelnen Strukturgruppen untereinander bekannt und die der Moleküle unbekannt sind [688].

Die Molekülgruppen erhalten nach UNIFAC jeweils einen Volumenparameter R_k und einen Oberflächenparameter Q_k . Weiterhin werden die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülgruppen i und j durch entsprechende skalare Wechselwirkungsparameter Ψ_{ij} und Ψ_{ji} berücksichtigt, die an experimentelle Daten angepasst werden. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt durch mehrere Gleichungen (Gl. A-10 bis A-18), die von Fredenslund et al. [474] entwickelt wurden.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \text{Gl. A-10}$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad \text{Gl. A-11}$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10 \quad \text{Gl. A-12}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \text{Gl. A-13}$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k; \quad r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \text{Gl. A-14}$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad \text{Gl. A-15}$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad \text{Gl. A-16}$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j}; \quad \theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \text{Gl. A-17}$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad \text{Gl. A-18}$$

UNIFAC wurde kontinuierlich weiterentwickelt, um immer mehr Stoffsysteme darstellen zu können. Daraus entstanden modifizierte Modelle, wie das Lyngby UNIFAC [689] und das Dortmund UNIFAC [690], die auch temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter betrachten.

Schwartzentruber-Renon (SR-Polar)

Das Modell von Schwartzentruber und Renon [691] stellt eine Weiterentwicklung der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung dar und erzielt auch bei der Berechnung nichtidealer polarer Stoffsysteme hohe Genauigkeiten. Fehlende experimentell ermittelte binäre Wechselwirkungsparameter werden über die UNIFAC-Methode abgeschätzt. Das Einsatzgebiet dieses Modells erstreckt sich bis hin zu hohen Drücken und Temperaturen, weshalb es in dieser Arbeit für die Simulation der DME- und Methanolsynthese bei Drücken über 10 bar verwendet wird [692]. In Aspen Plus® ist dieses Modell unter dem Namen „SR-Polar“ verfügbar.

C.5. Annahmen und Randbedingungen

(Verweise in Kapitel 3, 6.1, 7, Anhang C.12)

Tabelle A-13: Annahmenkatalog bzgl. Bilanzraum und Verfahrenstechnik

	Wert	Referenz	Anmerkung und Diskussion
Bilanzraum			
Wirkungsgrad der PEM-Elektrolyse	0,7	[25, S. 490, 620, 621]	• Systemwirkungsgrad bezogen auf LHV (Gl. 3-1) • weitere Erklärungen/Diskussion: s. u.
Energieaufwand der CO ₂ -Bereitstellung	1,2 MJ _{el} /kg _{CO2}	[622]	– MEA-basierte CO₂-Abscheidung aus Industrieabgasen von Zementanlagen oder Steinkohlekraftwerken – weitere Erklärungen/Diskussion: s. u.
CO ₂ -Verteilerpipeline	25 °C 30 bar	- [693]	– Eduktkonditionen – 25 °C = Standardtemperatur der IUPAC
H ₂ -Verteilerpipeline	25 °C 30 bar	- [694, 695]	– Eduktkonditionen – 25 °C = Standardtemperatur der IUPAC
Verfahrenstechnik			
Temperaturänderung Kühlwasser	20–25 °C	-	-
Temperaturänderung Kühlluft	30–35 °C	-	-
Hochdruckdampf Mitteldruckdampf Niederdruckdampf	250 °C 175 °C 125 °C	-	– Sattdampftemperaturen – kann zum Heizen und Kühlen verwendet werden
Isentroper Wirkungsgrad von Kompressoren	76 %	[605, 696]	– für große Zentrifugalkompressoren und mehrstufige Radialverdichter
Wirkungsgrad von Pumpen	60 %	[605, 696, S. 762]	– für Kreislumpen – nimmt mit steigendem Volumenstrom zu; üblicher Wert für Pumpen mit Fördervolumen über 500 m³/h ist 83 % [696, S. 756]
Maximales Verdichtungsverhältnis pro Stufe	3	-	– bei mehrstufigen Verdichtern mit Zwischenkühlung – 2,5-4 [605]
Min. Temp.-differenz	10 K	-	– 5 K bei Kühlwasser
Druckverluste	-	-	– weitere Erklärungen/Diskussion: s. u.

Tabelle A-14: Annahmenkatalog bzgl. Wirtschaftlichkeitsanalyse

	Wert	Referenz	Anmerkung und Diskussion
Kosten für H ₂	4,6 €/kg _{H2}	nach [544]	– Sensitivitätsanalyse nötig – weitere Diskussion: siehe unten
Kosten für CO ₂	70 €/t _{CO2}	[373]	– aus Zementwerk – weitere Vergleichswerte/Diskussion: s. u.
Kosten für Sattdampf	32 €/t	[553]	– Vergleichswert: 15 €/MWh [559] – Vergleichswert: 20 US\$/t [697] – Vergleichswert: 30 €/MWh [373]
Kosten für Hochdruckdampf (250 °C)	0,0187 €/MJ	ermittelt aus 32 €/t	– Vergleichswert: 0,0025 US\$/MJ [Aspen Economic Analyzer]
Kosten für Mitteldruckdampf (175 °C)	0,0158 €/MJ		– Vergleichswert: 0,0022 US\$/MJ [Aspen Economic Analyzer]
Kosten für Niederdruckdampf (125 °C)	0,0146 €/MJ		– Vergleichswert: 0,0019 US\$/MJ [Aspen Economic Analyzer]
Kosten für Betriebsstrom	0,0976 €/kWh	[623]	– Vergleichswert: 0,04 €/kWh [559] – Vergleichswert: 0,063 US\$/kWh [214]
Kosten für Kühlwasser	0,1 €/t	[553]	– Vergleichswert: 0,09 US\$/m ³ [697]
Kosten für Kühlluft	0	-	-
Kosten für Frischwasser	0	-	– Vergleichswert: US\$2/t [214]
Abwasser	0	-	– Vergleichswert: 0.86 US\$/m ³ [529]
Anlagengröße	≈ 300 MW	-	– vgl. Kapitel 3.1 – Base Case
Betriebsdauer der Anlagen	20 Jahre	[4, 145, 214, 559]	-
Zinssatz	8 %	[559]	– Vergleichswert: 4 % [30] – Vergleichswert: 7 % [512] – Vergleichswert: 8 % [216, 283, 559]
Währungsumrechnung	US\$/€ = 1,21	[624]	– Durchschnittswert von 1999 bis 2017
Betriebsstunden pro Jahr	8000 h/a	[547]	– Einplanung von Wartung, Inspektion, Säuberung, Katalysatorerneuerung – typischer Wert: 90-95 % von 8760 h [547]
Abschreibungsmethode	Annuität	-	-
Heizwert von Diesel (LHV)	35,9 MJ/l	[536, p. 13]	– für Berechnung des Dieseläquivalents (I _{DE}), Diskussion siehe Anhang C.6
Heizwert von Benzin (LHV)	32,2 MJ/l	[536, p. 13]	– für Berechnung des Benzinäquivalents (I _{GE}), Diskussion siehe Anhang C.6

C 5.1. Erklärungen und Diskussionen zu den in Tabelle A-13 aufgeführten Werten:

Bilanzraum

Eduktbereitstellung: H₂

- PEM-Elektrolysetechnologie, da flexibler Betrieb möglich
- Signifikante Auswirkung auf den Power-to-Fuel-Wirkungsgrad → Sensitivitätsanalyse nötig
- Speicherung von Wasserstoff ist zwar mit Verlusten verbunden [698, 699], diese werden jedoch vernachlässigt.

Elektrolysewirkungsgrad der PEM-Elektrolyse

- Wirkungsgrad $\eta_{\text{H}_2, \text{LHV}} = 0,7$ ist ein Zielwert, der Konsens in der aktuellen Forschung findet
- Eine Diskussion über den Einfluss des Elektrolysewirkungsgrades auf den Power-to-Fuel-Wirkungsgrad findet sich im Kapitel 3.2.3.
- Buttler und Spliethoff [56] veröffentlichten eine Übersicht über kommerzielle Systeme. Die Wirkungsgrade der liegen derzeit zwischen 60–68 %_{LHV} [56]. Für 2030 werden in der Literatur Werte von 62–79 %_{LHV} angenommen [373].

Energieaufwand der CO₂-Abscheidung

- Nach Ho und Wiley [622, S. 729] ist der Energiebedarf eines chemisch-absorptiven PCC (post combustion capture)-Prozess eines Zementwerks vergleichbar mit dem MEA-basierten Prozess eines Kohlekraftwerks und variiert zwischen 1,2-1,5 MJ_{elektrisch}/kg_{CO₂}. Als Basisfall wird deshalb 1,2 MJ_{elektrisch}/kg_{CO₂} angenommen. Veneman [700, S. 15] gibt mit 1,49 MJ_{el}/kg_{CO₂} einen Wert ähnlicher Größenordnung an.
- Vergleichswerte: CO₂-Abscheidung aus Industrieabgasen: dena [16, S. 68]
- Vergleichswerte: CO₂-Abscheidung aus Luft: 3,65 MJ_{el}/kg_{CO₂} [701]; dena [16, S. 66] (ZSW: Absorption/Elektrodialyse)

Wirtschaftlichkeitsanalyse

H₂-Kosten

- H₂-Kosten hängen maßgeblich von Elektrolyseur- und Stromkosten ab. Elektrolyseurkosten sind von Smolinka et al. [537] mittels einer Expertenbefragung für 2050 auf 500 (+/- 50 %) €/kW_{PEM} und vom NREL durch eigene Berechnung auf 350 €/kW_{PEM} [538] ermittelt.
- Preis in dieser Arbeit basierend auf einem Szenario einer vollständigen H₂-Infrastruktur (inklusive Produktion, Kompression, Speicherung in Salzkavernen und Pipelinesystem) für den Verkehrssektor nach Abzug der Kosten für Tankstellen und Distributionsnetz: 4,6 €/kg_{H₂} (Entsprechender Strompreis: 6 €/kWh) [544]
- Machhammer et al. [631] geben für H₂ hergestellt via Windstrom-Elektrolyse einen Durchschnittswert von 6 €/kg und für H₂ aus der Elektrolyse ohne Netzegebühren ein Durchschnittswert von 3 €/kg.
- Weitere Werte sind in den Arbeiten von Detz et al. [214], Brynolf et al. [373], Smolinka et al. [702], NOW-Studie [703] zu finden.

- Pivovar et al. [704] haben mit Hilfe von H2A-Modellen [705] H₂-Gestehungskosten in Abhängigkeit verschiedener Parameter ausgerechnet.

CO₂-Kosten: Vergleichswerte

- Basiswert in den Analysen von Detz et al. [214]: 50 \$/t_{CO2}
- Fasihi, Breyer [706]: Kosten für aus der Luft gewonnenes CO₂ in 2050 für unter 50 €/t_{CO2}
- Krekel et al. [701] haben in ihrer techno-ökonomischen Untersuchung die Bereitstellungskosten für CO₂ aus der Umgebungsluft auf 0,792 €/kg geschätzt. Diese hohen spezifischen Kosten resultieren hauptsächlich aus den hohen CAPEX für CO₂-Abscheideanlagen.
- Brynolf et al. [373] geben für CO₂ aus Industrieabgasen einen minimalen Preis von 0,02 €/kg für Erdgaskraftwerke und einen maximalen Preis von 0,17 €/kg für Kohlekraftwerke an. Der Basiswert für die harmonisierten Berechnungen von Brynolf et al. [373] ist 30 €/t_{CO2}.
- 25–65 €/t_{CO2} für Stahl; 65–135 €/t_{CO2} für Zement [707]
- 2004: 28 €/t_{CO2} für Zement, 29 €/t_{CO2} für Stahl [708]
- 94–232 \$/t_{CO2} für atmosphärische CO₂-Abscheidung [709]

Tabelle A-15: CO₂-Abscheidekosten zusammengetragen von Brynolf et al. [373]

	CO ₂ -Abscheidungskosten, kurz- und mittelfristig in €/t _{CO2}	CO ₂ -Abscheidungskosten, langfristig in €/t _{CO2}
Erdgaskraftwerk	20–60	10–60
Kohlekraftwert	30–170	10–100
Erdölraffinerie	60–140	30–90
Zementindustrie	70–150	30–50
Eisen- und Stahlindustrie	50–70	30–60
Ammoniakindustrie	< 20	< 20
Bioethanol, Biogas	< 20	< 20
Luft	-	20–950

Verfahrenstechnik

Reaktoren

Tabelle A-16: Raumgeschwindigkeiten in den verschiedenen Reaktionen

Produkt (Edukt)	Raumgeschwindigkeit (GHSV, LHSV), Verweilzeit τ	Prozessbeschreibung	Bemerkung
DME (H ₂ +CO ₂)	GHSV = 8800 l _N kg _{Cat} ⁻¹ h ⁻¹ (im Normzustand)	220–260 °C, 50 bar Kat.: Cu/Zn/Zr	[387]
DME (MeOH)	GHSV = 6000 h ⁻¹	260 °C, 16 bar	Ermittelt mit Reaktions-

			enthalpie von 7,39 kJ/mol [272, 605]
Methanol (H₂+CO)	GHSV = 8000 h ⁻¹ [529]		
Methanol (H₂+CO)	GHSV = 10.500 h ⁻¹ [291]	Kat.: CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ 250 °C (peak 283 °C), 70 bar	
Methanol (H₂+CO₂)	GHSV = 6000 h ⁻¹ [710, 711]	Kat.: CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ 250 °C, 80 bar	Vergleichsweise konservativer Wert: • 10.500 h⁻¹ [291] • 10.000 h⁻¹ [712]
FA (Methanol)	$\tau = 0,0426$ s		aus Simulation ermittelt mit Kinetik
Ethanol → Ethen		180-500 °C [492] Kat.: sauer, z.B. Zeolithe und SAPO	
Methylal (FA+MeOH)	$\tau = 498,8$ s	Kat.: Amberlyst 15 [440] • 1-5 h⁻¹ [713]	aus Simulation ermittelt mit Kinetik
OME₃₋₅ (FA+MeOH)	LHSV = 1–8 h ⁻¹ [714] angenommen: 5 h ⁻¹	Kat.: Amberlyst 46 [447] • T_{operating,max} = 120 °C [714]	
OME₃₋₅ (OME₁+Trioxan)	LHSV = 1–8 h ⁻¹ [714] angenommen: 5 h ⁻¹	Kat.: Amberlyst 46 [465] • T_{operating,max} = 120 °C [714] Kat.: Amberlyst 36	
OME₃₋₅ (DME+Trioxan)	angenommen: 5 h ⁻¹	Kat.: Zeolith H-BEA 25 [468]	
Trioxan (Formalin)	LHSV = 1 h ⁻¹ [428, S. 143]	Kat.: Schwefelsäure [428, S. 16] T _{Reaktor} = 90 °C, 1 bar [428]	
MTG (Methanol)	GHSV = 18.000 h ⁻¹	Q _{Reaktion} = 1,74 MJ/kg [715]	abgeschätzt nach Woods [605]
ATR (Kohlenwasserstoffe)	GHSV = 30.000 h ⁻¹ [119]		
Aldolkondensation	$\tau = 25$ s	Gasphase, Kat.: fest, 300 °C	[605, S. 221]
Aldolkondensation (Ethanol)	LHSV 4,3 h ⁻¹ [340]		

Hydroformylierung	$\tau = 3\text{--}40000 \text{ s}$ [605, S. 222]		
Fischer-Tropsch	$\tau = 40 \text{ s}$ [605, S. 222]		
RWGS	$\tau < 0,1 \text{ s}$ [224]		
DME Carbonylierung	GHSV = 4883 h^{-1} [716]; LHSV angenommen: $4,8 \text{ h}^{-1}$		
Buten (1-Butanol)	$\tau = 0,06 \text{ s}$ Khan et al. [500]		
2-Butanol (Buten)	LHSV = $1,5 \text{ h}^{-1}$ [352]	Kat.: HZSM-5	Vergleichswert: LHSV $0,1\text{--}10 \text{ h}^{-1}$ [717]
Dehydrierung	$\tau = 5 \text{ s}$ [605, S. 223]	gas, Kat.: Metall, Metalloxyd	
iso-Oktanol (Butanal)	LHSV = $0,3\text{--}3 \text{ h}^{-1}$ [718] angenommen: 3 h^{-1}		

Wärmeübertrager**Tabelle A-17:** Typische Wärmedurchgangskoeffizienten für Rohrbündelwärmeübertrager [719]

Bauart	Übertragungsbedingung	Typischer k-Wert W/(m²K)
Rohrbündelwärmeübertrager	Gas (1 bar) innerhalb und Gas (1 bar) außerhalb der Rohre	5-35
	Gas (200 bis 300 bar) außerhalb und Gas (200 bis 300 bar) innerhalb der Rohre	150-500
	Flüssigkeit außerhalb (innerhalb) und Gas (1 bar) innerhalb (außerhalb) der Rohre	15-70
	Gas (200 bis 300 bar) innerhalb und Flüssigkeit außerhalb der Rohre	200-400
	Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Rohre	150-1200
	Heizdampf außerhalb und Flüssigkeit innerhalb der Rohre	300-1200
Rohrbündel-Verdampfer	Heizdampf außerhalb der Rohre (natürlicher Umlauf, dünne Flüssigkeiten)	600-1700
Rohrbündel-Kondensator	Kühlwasser innerhalb und organische Dämpfe außerhalb der Rohre	300-1200

(für die Apparateauslegung wurden stets die höheren Werte genommen)

Druckverluste

Innerhalb chemischer Anlagen kommt es innerhalb jeder Rohrleitung und jeder Prozessoperation zu Druckverlusten. So ist beispielsweise der Druckverlust durch die Katalysatorschüttung eine wichtige Auslegungsgröße und kann durch Katalysatorkörnung und Durchströmung der Katalysatorschüttung beeinflusst werden [121]. Druckverluste wurden bei den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modellen zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens – insbesondere unter Verwendung des UNIFAC-Modells – und zur Vereinfachung der Vereinheitlichung vernachlässigt. Druckverluste innerhalb der Anlage hätten eine höhere Leistungsaufnahme von Pumpen und Verdichtern zur Folge. Eine einfache Möglichkeit der Berücksichtigung von Druckverlusten der Gesamtanlage wäre die pauschale Beaufschlagung eines Druckverlusts im Rückführstrom, beispielsweise von 0,3 MPa [227]. Weitere Beispiele für annehmbare Druckverlust sind in Tabelle A-18 aufgeführt.

Tabelle A-18: Beispiele für mögliche Druckverluste innerhalb der Anlagen

	$\Delta p_{\text{Verlust}}$	Anmerkung
Wärmetauscher	0,3 bar [238]	-
	0,1 bar [563, S. 371]	Für Siedezustand
	0,2–0,62 bar [563, S. 371]	-
Fischer-Tropsch Reaktor	2 bar [238]	bei 22 bar Betriebsdruck
ATR-Reaktor	1 bar [238]	bei 20 bar Betriebsdruck
RWGS-Reaktor	1 bar [224]	
Kolonnenboden	0,007 bar [563]	
Reaktorbett mit Amberlyst® 46	1 bar [714]	
OME₁-Destillationskolonne	40 bar [440]	
Atmosphärische Destillation	0,0003–0,001 bar [720]	pro Packung: Sulzer Mellapak
Atmosphärische Destillation	0,0138 bar [721]	pro Stufe

Hinweis zum Druckverlust beim Methanolreaktor: Druckverlust ist bei CO₂-Hydrierung wahrscheinlich höher als bei CO-Hydrierung, da CO₂ als Feed eine höhere Dichte hat als CO.

C.6. Kraftstoffäquivalent

(Verweis auch in Kapitel 2.5)

Das Kraftstoffäquivalent dient der energetischen Normierung, da die verschiedenen Elektrokraftstoffe verschiedene Heizwerte haben. So können beispielsweise der spezifische Kosten- und Energieaufwand verglichen werden. Der Energiegehalt von Diesel- und Ottokraftstoff ist nicht definiert und ergibt sich aus der stofflichen Zusammensetzung. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die vom Joint Research Centre (JRC: CONCAWE, EUCAR, European Commission) veröffentlichten Werte zurückgegriffen: $LHV_{\text{Diesel}} = 35,9 \text{ MJ/l}$ (43,1 MJ/kg) und $LHV_{\text{Benzin}} = 32,2 \text{ MJ/l}$ (43,2 MJ/kg) [536, p. 13]. Der Energiegehalt von 1 kg H₂ mit 119,96 MJ/kg [651] entspricht demnach dem Energiegehalt von 3,34 Liter konventionellem erdölbasierten Dieseldieselkraftstoff bzw. 3,73 Litern konventionellem erdölbasierten Benzin. Dieseläquivalent (DE) ist eigentlich für beispielsweise Methanol unpassend, wird

aber trotzdem der Vergleichbarkeit halber verwendet, da die meisten der in dieser Arbeit betrachteten Elektrokraftstoffe für den Dieselmotor geeignet sind. Zur Berechnung der Werte bezogen auf das Benzinäquivalent müssen die jeweiligen Werte lediglich mit 1,115 (35,9/32,2) multipliziert werden.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch hier Ergebnisse stets von gewählten Annahmen und Werten abhängen: Wird für die Berechnung des Dieseläquivalents eine Energiemenge von 35,358 MJ/L (ermittelt aus 42,6 MJ/kg und 0,83 kg/L [59]) oder 34,7 MJ/L [722] gewählt, so ändern sich die berechneten Werte, wie beispielsweise Wirkungsgrade dementsprechend um knapp zwei Prozentpunkte. Weitere Literaturwerte für den unteren Heizwert fossilen Diesels sind in Tabelle A-26 im Anhang D.6 aufgeführt. Für den in dieser Arbeit angestrebten Vergleich ist das zwar irrelevant, kann aber zu Verfälschungen beim Vergleich der Werte dieser Arbeit mit anderen Literaturwerten führen. So ist auch eine wichtige Botschaft von Haarlemmer et al. [180], dass die Interpretation einer einzelnen Berechnung auf Grund des Einflusses der Annahmen zu falschen Schlussfolgerungen führen kann.

C.7. Lernkurveneffekt

Lerneffekte und Erfahrungen durch die wiederholte Verwendung einer Technologien können die Investment- und die Produktionskosten senken [723]. Dieser sogenannte Lernkurveneffekt wurde übersichtlich von Saba et al. [210] erklärt. Da es keine durchschnittlichen Chemieanlagen gibt und diese sehr individuell sind, ist der Lernkurveneffekt bei Chemieanlagen mit 10 % [214] deutlich kleiner als beispielsweise bei Elektrolysetechnologien (20 % [214]). Für Power-to-Fuel-Anlagen sind keine Daten verfügbar.

Der zu erwartende Lernkurveneffekt kann auch Einfluss auf die Wahl der Technologie haben. So wird von der PEM- und der SO-Elektrolyse ein stärkerer Lernkurveneffekt und damit Kostensenkungspotenzial als von der alkalischen Elektrolyse erwartet [214].

Kostenermittlungsmethoden zur Schätzung zukünftiger Kosten von ausgereiften kommerziellen Kraftwerken (N^{th} -of-a-kind) anhand der Kosten erster Anlagen (First-of-a-kind) wurden vom National Energy Technology Laborator (NETL) [724] veröffentlicht. Mögliche Einschränkungen der Verwendung von Lernkurven für energiepolitische Zwecke wurden von Ferioli et al. [723] untersucht.

C.8. Klassifikation der Genauigkeit von Kostenschätzungen nach AACE International

(Verweis in Kapitel 3.3.2, 6.3.1)

Je nach Projektfortschritt bzw. vorhandenen Plänen und Informationen können Kostenschätzungen mit entsprechenden Genauigkeiten durchgeführt werden [563].

Tabelle A-19: Klassifikation der Kostenschätzungen nach AACE International [561]

	Projektfortschritt	Typische Anwendung	Methodik	Erwartete Schätzgenauigkeit
Klasse 5	0–2 %	Vorläufige Prozessauswahl	Kapazitätsmethode	N: -20 % bis -50 % H: +30 % bis +100 %
Klasse 4	1–15 %	Machbarkeitsstudie	Zuschlagsfaktormethode	N: -15 % bis -30 % H: +20 % bis +50 %
Klasse 3	10–40 %	Budgetgenehmigung oder Budgetsteuerung	Semi-detaillierte Strukturmethode	N: -10 % bis -20 % H: +10 % bis +30 %
Klasse 2	30–70 %	Steuerung oder Ausschreibung	Detaillierte Kostenschätzung basierend auf Angeboten	N: -5 % bis -15 % H: +5 % bis +20 %
Klasse 1	50–100 %	Kontrollschätzung oder Ausschreibung	Detaillierte Kostenkalkulation mit finalen Plänen und Apparatelkosten	N: -3 % bis -10 % H: +3 % bis +15 %

N: untere Grenze; H: obere Grenze

C.9. Berechnung der Personalkosten

(Verweise in Kapitel 3.3.1, 6.2)

Für die Ermittlung der Personalkosten wird die Methode nach Alkhayat und Gerrard [571] verwendet. Danach wird die Anzahl der benötigten Arbeiter pro Schicht N_p nach Gleichung A-19 abgeschätzt.

$$N_p = (6,29 + 31,7 \cdot P^2 + 0,23 \cdot N_{np})^{0,5} \quad \text{Gl. A-19}$$

Dabei ist P die Anzahl der Prozessschritte mit und N_{np} die Anzahl ohne partikuläre Stoffen. Prozessschritte mit partikulären Stoffen schließen den Transport und die Verteilung, die Partikelgrößenkontrolle und die Partikelabscheidung ein, während Schritte mit nicht-partikulären Stoffen die Kompression, das Erhitzen, Kühlen, Mischen und die Reaktion umfassen. Folglich werden als Prozessschritte in Gas-Flüssig-Prozessen die Anzahl der betriebenen Kompressoren, Kolonnen, Reaktoren, Wärmeübertrager und Erhitzer erfasst. Pumpen und Behälter zählen hier jedoch nicht dazu.

In der Regel werden chemische Anlagen in der Petrochemie 24 Stunden in Betrieb gehalten. Für einen Mitarbeiter wird eine durchschnittliche Arbeitszeit von 8 Stunden pro Schicht angenommen, was zu 1.095 Schichten im Jahr führt. Nach Abzug aller arbeitsfreien Tage von den 365 Betriebstagen im Jahr,

zu denen die regulären Wochenenden, durchschnittlich 10,8 Krankheitstage [725], 7 Feiertage und 30 Urlaubstage [726] zählen, ergeben sich 212,7 Schichten pro Mitarbeiter und Jahr. Nach Division der Anzahl der Schichten im Jahr durch die Anzahl der Schichten pro Mitarbeiter ergeben sich 5,15 Mitarbeiter pro Arbeitsplatz, die benötigt werden.

Das Bruttomonatsverdienst der vollzeitbeschäftigten Arbeitnehmer in der Chemieindustrie in Deutschland beträgt für das Jahr 2016 durchschnittlich 4.663 € [727]. Unter Berücksichtigung der Lohnnebenkosten von 28 % [728] ergeben sich durchschnittliche Kosten für einen Mitarbeiter von rund 77.592 € pro Jahr. Die Personalkosten C_p werden abschließend mit Gleichung A-20 berechnet.

$$C_p = 5,15 \cdot (6,29 + 31,7 \cdot P^2 + 0,23 \cdot N_{np})^{0,5} \cdot 77.592 \text{ €/a} \quad \text{Gl. A-20}$$

C.10. Verwendete Bauteilkostenmethode

(Verweise in Kapitel 3.3.2)

Da die Daten für die Apparatkosten im Grundzustand C_p^0 aus den USA und aus dem Jahr 2001 stammen, wird für die Preisanpassung der Investitionssumme der Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) angewandt, der von der Zeitschrift „Chemical Engineering“ neu geschätzt und monatlich veröffentlicht wird. Der Warenkorb des CEPCI besteht aus vier Hauptkomponenten mit unterschiedlichen Gewichtungen: Apparate und Maschinen (50,675 %), Gebäude (4,575 %), Engineering und Überwachung (15,75 %) und Bauarbeiten (29 %) [729]. Um die Investitionssumme preislich anzupassen (vgl. Gl. A-21), müssen die CEPCI-Werte aus dem Jahr, in dem die Daten erhoben wurden, und dem Bezugsjahr bekannt sein. Der CEPCI beträgt für das Jahr 2001 den Wert 394 und für das Jahr 2017 (März) den Wert 562 [730].

$$C_{p,j}^0 = C_{p,0}^0 \cdot \left(\frac{CEPCI_j}{CEPCI_0} \right) \quad \text{Gl. A-21}$$

Mit: $C_{p,j}^0$ = Apparatkosten im Bezugsjahr, $C_{p,0}^0$ = Apparatkosten im Jahr der Erhebung, $CEPCI_j$ = Kostenindex im Bezugsjahr, $CEPCI_0$ = Kostenindex im Jahr der Erhebung

Anschließend muss eine Währungsanpassung von US-Dollar in Euro erfolgen. Hierfür wird der durchschnittliche Wechselkurs des Euros gegenüber dem US-Dollar von 1999-2017 verwendet, welcher 1,21 US Dollar/Euro beträgt [624]:

$$C_{p,\text{€},2017}^0 = \left(\frac{C_{p,\text{\$,2017}}^0}{1,21} \right) \quad \text{Gl. A-22}$$

Die Apparatkosten beziehen sich auf den Grundzustand. Spezifische Druck- und Materialfaktoren (F_p und F_M) berücksichtigen zusätzliche Kosten, die entstehen, wenn ein anderer Systemdruck vorliegt oder ein anderer Werkstoff verwendet werden soll.

Die Ermittlung der Bauteilkosten im Grundzustand sowie die Verrechnung mit entsprechenden Zuschlagsfaktoren erfolgt wie von Turton et al. [563] beschrieben nach folgenden Gleichungen A-24

bis A-27. Die Auflistung der Gleichungen soll an dieser Stelle lediglich den Charakter der bauteil-spezifischen Kostenschätzmethode zeigen.

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \cdot \log_{10}(Z) + K_3 \cdot [\log_{10}(Z)]^2 \quad \text{Gl. A-23}$$

Mit: C_p^0 = Apparatelkosten im Grundzustand [€], Z = Größenparameter/Kapazität, K_{1-3} = Koeffizienten

$$C_{p, \text{€}, 2017} = C_{p, \text{€}, 2017}^0 \cdot F_M \cdot F_P \quad \text{Gl. A-24}$$

Mit: $C_{p, \text{€}, 2017}$ = Apparatelkosten, $C_{p, \text{€}, 2017}^0$ = Apparatelkosten im Grundzustand, F_P = Druckfaktor, F_M = Materialfaktor

$$\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \cdot \log_{10}(P) + C_3 \cdot [\log_{10}(P)]^2 \quad \text{Gl. A-25}$$

Mit: F_P = Druckfaktor, C_{1-3} = Koeffizienten, P = Systemdruck [bar]

$$F_P = \frac{\frac{p \cdot D}{2 \cdot S \cdot E - 1,2 \cdot p} + CA}{t_{\min}} \quad \text{Gl. A-26}$$

Mit: $t_{\min}$ = Mindestdicke des Behälters, 0,0063 m, p = Betriebsdruck [bar], CA = Korrosionstoleranz in m, S = maximal zulässiger Belastungsdruck [bar], E = Schweißnahteffizienz, D = Durchmesser in m

$$C_{BM} = C_{p, \text{€}, 2017}^0 \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_P) = C_{p, \text{€}, 2017}^0 \cdot F_{BM} \quad \text{Gl. A-27}$$

Mit: C_{BM} = Bauteilkosten, B_{1-2} = Koeffizienten, F_{BM} = Bauteilkostenfaktor

Tabelle A-20: Einflussfaktoren auf die Kostenschätzung der Investitionssumme nach Turton et al. [563, S. 194]

1. Direkte Kosten	
Apparatekosten	Anschaffungskosten der Apparate
Anschlussmaterialien und Maschinen für Installation	Rohrleitungen, Isolation, Feuerschutz, Fundament, Bautechnik, Messausrüstung, elektrische Anlagen, Lackierung
Installationsarbeit	Arbeit, die für die Installation der gesamten Apparate und Materialien benötigt wird
2. Indirekte Kosten	
Fracht, Versicherung und Steuern	Transportkosten der Apparate und Maschinen zum Anlagenstandort
Gemeinkosten für den Bau	Lohnnebenkosten, Personalgemeinkosten, Lohnneben- und Personalgemeinkosten für das Aufsichtspersonal
Ingenieurstunden	Gehälter und Gemeinkosten für Planung und Auslegung, Projektmanagement, Design-Engineering
3. Unvorhergesehenes und Gebühren	
Unvorhergesehenes	Kosten zur Abdeckung von unvorhergesehenen Vorfällen, bspw. Unfällen
Vertragsgebühren	Gebühren variieren abhängig vom Anlagentyp
4. Hilfseinrichtungen	
Baulandentwicklung	Grundstückserwerb, Ausschachtung, Installation der elektrischen Anlagen, Wasser- und Abwasserleitungen, Straßenbau, Gehwege, Parkplätze
Hilfs- und Zusatzeinrichtungen	Bürogebäude, Wartungshalle, Kontrollräume, Lagerhalle, Dienstleistungsgebäude (Cafeteria, Umkleideräume, Krankenstation)
Nebenanlagen und Betriebsmittel	Lagerung, Be- und Entladeausstattungen für Rohstoffe und Produkte, notwendige Apparate, um Betriebsmittel bereitzustellen (z.B. Kühlwasser, Dampferzeugung), Umweltschutzeinrichtungen (z.B. Abwasserbehandlung), Feuerschutzsysteme

C.11. Skaleneffekt für Investitionskosten

(Verweis in Kapitel 3.3.2)

Skaleneffekte (engl.: economies of scale) werden in der Produktionstheorie allgemein als der Zusammenhang zwischen einer proportionalen Erhöhung der Produktionsfaktoren und einem überproportional steigenden betrieblichen Output definiert. Dieser Zusammenhang ist hauptsächlich auf Effizienzvorteile zurückzuführen [731]. Skaleneffekte sind demnach Kostendegressionen und zeichnen sich dadurch aus, dass die Herstellkosten (Grenzkosten) mit steigender Jahresproduktion sinken [573]. Überschlagsrechnungen durch alleinige Skalierung der Kapazität aus Literaturwerten, wie in der Regel in Studien [5, 6, 16] vorzufinden, erreichen eine Genauigkeit der AACE Klasse 5 (vgl. Tabelle A-19) und dienen zur Ermittlung der Größenordnung der Investitionssummen.

Häufig liegen Preise nur für eine jeweilige Apparate- oder Anlagengröße bzw. Apparate- oder Anlagenkapazität vor. In diesem Fall kann für eine Überschlagsschätzung für verschiedene Kapazitäten folgende Gleichung 3-10 (siehe Kapitel 3.3.2) verwendet werden. Die Referenzkosten und -kapazität des Apparates oder der Anlage müssen demnach bekannt sein und können entweder aus der Literatur oder aus realen Angebotspreisen stammen. Der Degressionskoeffizient d variiert für sämtliche Apparate zwischen 0,3 und 1 [562]. Erreicht ein Apparat aus bautechnischen Gründen seine maximale Größe, was dem maximalen Wert des Größenparameters entspricht, ist der Skaleneffekt jedoch nicht mehr für diesen anwendbar. Für größere Kapazitäten werden daher entsprechend mehrere Apparate parallel bzw. in Reihe geschaltet, um die gleichen Durchsätze bzw. Leistungen zu erreichen. Des Weiteren wirkt sich der Skaleneffekt für Mess-, Steuerungs- und Regelungsanlagen (MSR-Anlagen) deutlich stärker aus als für übliche Maschinen [534].

Für eine Gesamtanlage kann ein Wert von $d = 0,6$ angenommen werden [48, 547, 562, 563], was auf der Annahme beruht, dass sich die Variationen der Degressionskoeffizienten einzelner Bauteile bei Betrachtung der gesamten Anlagen ausgleichen. Diese Kostenkorrelation ist allgemein auch als die „0,6-Regel“ (engl.: six-tenth-rule) bekannt. Der Faktor 0,6 ergibt sich, da die Kapazität eines Behälters vom Volumen, die Kosten aber von der Oberfläche abhängen:

$S \sim L^3 \rightarrow L \sim S^{1/3} \mid C \sim L^2 \rightarrow L \sim C^{1/2} \mid C \sim S^{2/3} \sim S^{0,66}$ mit C = Kosten, L = Länge, S = Kapazität.

Typischerweise verwendete Degressionskoeffizienten sind auch 0,7 [180, 373], 0,65 [420] und 0,6 [48, 547]. Laut Towler und Sinnott [547] kann für Prozesse mit einem hohen Anteil an mechanischer Arbeit oder Gaskompression in der Regel ein Faktor von 0,8 bis 0,9 für Prozesse angenommen werden. Typische petrochemische Anlagen besitzen daneben einen Wert von 0,7. Besonders stark macht sich der Skaleneffekt für kleine Prozesse mit einer großen Ausstattung an Mess- und Steuergeräten bemerkbar, wie z.B. für pharmazeutische Anlagen, für die häufig ein Faktor von 0,4 bis 0,5 verwendet wird. Chilton [732] verglich die Kostenschätzungen von insgesamt 36 verschiedenen Prozessen und ermittelte schließlich einen arithmetischen Mittelwert von 0,62 [733]. Jedoch konnte er für Anlagen mit vielen Prozessstufen bzw. mehreren Grundoperationen Degressionsexponenten bis zu 1 aufzeigen, was bedeutet, dass die maximale Kapazitäten einer Einstranganlage bzw. der Bauteile erreicht wurden und zur Erhöhung der Kapazität die Anzahl der Apparate und Maschinen steigen müsste [732].

Humphrey [572] empfiehlt, dass es besser sei, den Degressionsexponent selbst zu berechnen, falls genügend Daten für verschiedene Bauteilgrößen oder Anlagenkapazitäten zur Verfügung stehen, als einen allgemeinen Wert von 0,6 oder 0,7 anzunehmen. Darüber hinaus kann sich der Faktor oft für eine große Spannweite der Kapazität ändern [572]. Der Empfehlung Humphreys wird in dieser Arbeit Folge geleistet. Eine weitere Option ist, bereits veröffentlichte Degressionsexponenten einzusetzen. Garrett [628] hat beispielsweise Kurven für Kapitalkosten in Abhängigkeit der Anlagenkapazität für mehr als 250 verschiedene Prozesse erschlossen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die 0,6-Regel die ungenaueste Kostenschätzung darstellt, jedoch am wenigsten Vorwissen erfordert und die Schätzgenauigkeit wahrscheinlich am äußeren Rand einer AACE Klasse 5-Schätzung liegt, also zwischen -50 % und +100 %. Weiterhin kann der Skaleneffekt mithilfe bekannter Kosten ähnlicher Anlagen und spezifischen Degressionsexponenten eine bessere Größenordnung einer Investitionssumme liefern. Dennoch erreicht die Schätzgenauigkeit auch hier maximal die Klasse 5. Um die Genauigkeit zu erhöhen, also um eine AACE Klasse 4-Schätzung zu erreichen, muss für den betrachteten Prozess mindestens ein Verfahrensfleißbild vorliegen. Auf dessen Grundlage kann eine akkuratere Kostenschätzung vorgenommen werden, die auf den einzelnen Kosten der Bauteile beruht und zusätzliche Kosten für den Bau der Anlage mithilfe von Zuschlagsfaktoren berücksichtigt.

C.12. Apparatedimensionierung

(Verweise in Kapitel 3.3.2)

Für die Kostenschätzung der Apparate und Maschinen nach Gleichung A-23 müssen zunächst die Größenparameter der einzelnen Bauteile basierend auf den Prozessfließbildern bestimmt werden. Alle Maschinen und Apparate werden zur konservativen Schätzung ihrer Bauteilkosten aus Edelstahl ausgelegt. Die zugehörigen Material- und Bauteilkostenfaktoren für Edelstahl wurden von Turton et al. [40] übernommen. Damit wird eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit und gleichzeitig ein geringerer Aufwand für Wartungs- und Reparaturarbeiten gegenüber Karbonstahl sichergestellt. Die Dimensionierung der Apparate erfolgt nach Biegler et al. [734], was eine schnelle und solide Bestimmung der benötigten Größenparameter für die Apparatekostenschätzung erlaubt. Die Berechnungen für die Dimensionierung von Wärmeübertragern, Reaktoren, Destillationskolonnen und weiteren Behältern sind im Folgenden vorgestellt. Für die Berechnungen müssen Massen-, Wärme- und Stoffströme sowie die Betriebstemperaturen und -drücke bekannt sein [734]. Diese ergeben sich aus den Prozesssimulationen.

Als Wärmeübertrager werden stets Rohrbündelwärmeübertrager angenommen. Diese werden in chemischen Anlagen am häufigsten verwendet [697]. Zur Gaskompression kommen Zentrifugalverdichter zum Einsatz, die einen Druck von bis zu 300 bar erzeugen können und für die ein Wirkungsgrad von 76 % angenommen wird [605, 696]. Des Weiteren wird vereinfacht immer von einstufigen Radialverdichtern ausgegangen. Die Verwendung von mehrstufigen Verdichtern ist aufgrund limitierter Kostenkorrelationen nicht möglich. Es ist davon auszugehen, dass mehrstufige Verdichter höhere Bauteilkosten mit sich tragen und somit die CAPEX entsprechend steigen würde. Die Antriebe von Verdichtern werden immer als komplett umschlossen ausgelegt. Als Pumpen

werden Kreiselpumpen mit einem konstanten Wirkungsgrad von 60 % [605, 696, S. 762] angenommen. In der Realität nimmt der Wirkungsgrad mit steigendem Volumenstrom zu und so liegt ein üblicher Wert für Pumpen mit einem Fördervolumen über 500 m³/h bei 83 % [696, S. 756].

Destillationskolonnen werden, wenn nicht anders angegeben, als Füllkörperkolonnen dimensioniert. Diese garantieren einen guten Massentransferaustausch zwischen der Gas- und Flüssigphase. Als Material wird stets Edelstahl angenommen. Als Füllkörper werden der Raschig-Ring genutzt, der als klassisches Füllkörpermaterial häufig Anwendung findet [261]. Bei der atmosphärischen Destillation des FT-Verfahrens kommen allerdings strukturierte Packungen zum Einsatz. Die Wahl fällt dabei auf Mellapak 250.X/250.Y [720] der Sulzer AG.

Für komplexe Reaktoren oder bei geringer Informationsgrundlage ist mit größeren Unsicherheiten zu rechnen. Die einheitliche Auslegung unterschiedlicher Reaktoren erfolgt über das Reaktorvolumen, welches wiederum über die Raumgeschwindigkeit bestimmt wird. Festbettreaktoren werden als Rohrbündelreaktoren betrachtet, in dem die Katalysatorpellets in Rohren sind, die wiederum mantelseitig mit Kühl- oder Heizmedium in Kontakt sind [261].

Wärmeübertrager

Die Wärmeübertragungsfläche A in m² eines Gegenstrom-Rohrbündelwärmeübertragers kann mithilfe des Wärmestroms $\dot{Q}$ in W, dem Wärmeübertragungskoeffizienten k in W/(m² K) (siehe Tabelle A-17 und der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz ΔT_{ln} in K nach Gleichung A-28 ermittelt werden.

$$A = \frac{\dot{Q}}{k \cdot \Delta T_{ln}} \quad \text{Gl. A-28}$$

ΔT_{ln} wird mittels der Ein- und Austrittstemperaturen (T und t) der beiden Medien (1 und 2) nach Gleichung A-29 berechnet.

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}} \quad \text{Gl. A-29}$$

Die Wärmeübertrager werden entweder als luftgekühlter Apparate oder Rohrbündelwärmeübertrager ausgelegt. Tabelle A-17 listet die Wärmeübertragungskoeffizienten k für Rohrbündelwärmeübertrager nach dem VDI-Wärmeatlas [719]. Für die Auslegung der Wärmeübertrager werden stets die oberen k -Werte angenommen, da besonders geeignete Übertragungsbedingungen (z.B. große Strömungsgeschwindigkeit, dünne Flüssigkeitsschichten) innerhalb der Rohre vorausgesetzt werden [719]. Der Sicherheitszuschlag beträgt 50 % des Systemdrucks. Dies ist insbesondere für den Druckfaktor F_p (siehe Gleichung A-24) wichtig, für dessen Ermittlung der erhöhte Druck eingesetzt wird [734].

Reaktoren

Als erste Abschätzung erfolgt die Dimensionierung der Reaktoren als Behälter mit oder ohne Wärmeübertrager. Dafür muss bei katalytischen Reaktionen die Raumgeschwindigkeit s (Englisch: Gas Hourly Space Velocity/GHSV oder Liquid Hourly Space Velocity/LHSV) angenommen werden bzw. bekannt sein. Die Raumgeschwindigkeit ist dabei der Kehrwert der Verweilzeit. In Tabelle A-16 sind die verschiedenen Prozesse verwendeten Raumgeschwindigkeiten bzw. Verweilzeiten aufgelistet. Damit kann das Katalysatorvolumen und anschließend das Reaktorvolumen abgeschätzt werden. Wie von Biegler et al. [734] vorgeschlagen wird eine Katalysatorporosität von $\varepsilon = 50\%$ zugrunde gelegt. Unter der Annahme, dass das Katalysatorvolumen V_{Kat} ungefähr dem Reaktorvolumen V entspricht, kann dieses unter Berücksichtigung der Raumgeschwindigkeit und der Porosität nach Gleichung A-30 berechnet werden, wobei $\dot{n}$ der Stoffstrom mol/s und ρ die molare Dichte in mol/m³ ist.

$$V = \frac{V_{Kat}}{1 - \varepsilon} = \frac{2 \cdot \dot{n}}{s \cdot \rho} \quad \text{Gl. A-30}$$

Ist der betrachtete Reaktor ein Festbettreaktor, so erfolgt dessen Auslegung in dieser Arbeit als Rohrbündelreaktor, in dem die Katalysatorpellets in den Rohren lagern. Die Berechnung der Rohrbündelreaktoren ist an die Auslegung von Otto angelehnt [272]. Für die Dimensionierung wird ein vertikaler Behälter mit eingesetztem Rohrbündelwärmeübertrager angenommen. Dementsprechend wird zum Behältervolumen das Volumen der gesamten Rohre des Rohrbündels hinzugeaddiert. Um das Volumen zu berechnen, das die Rohre einnehmen, wird die Wärmeübertragungsfläche nach Gleichung A-28 mit eingesetzter Heiz- bzw. Kühlleistung ermittelt und ein Rohraußendurchmesser von 1,91 cm angenommen, was ein typischer Wert für nahtlose Rohre bei Rohrbündelwärmeübertragern ist [563].

Reaktoren mit homogenkatalysierten Reaktionen in der Flüssigphase werden als ummantelte Rührkesselreaktoren (jacketed agitated) ausgelegt. Diese kommen bei homogen katalysierten Polymerisationsreaktionen, wie der Trioxansynthese aus MG₃ und den OME_n-Synthesen, zum Einsatz. Bei der OME₁-Synthese kommt, wie auch bei den Experimenten von Drunsel et al. [464] ein rohrförmiger Festbettreaktor zum Einsatz (vgl. Kapitel 5.3.9). Das entsprechende Reaktorvolumen V dieser Reaktoren berechnet sich mit Hilfe der Verweilzeit τ und des Volumenstroms $\dot{V}$ nach Gleichung A-31. Das Volumen des Katalysators wird dabei vernachlässigt. Der Volumenstrom wird aus den Simulationen bezogen, die Verweilzeit wird basierend auf der Reaktion abgeschätzt (siehe Tabelle A-16).

$$V = \dot{V} \cdot \tau \quad \text{Gl. A-31}$$

Rektifikationskolonnen

Der Durchmesser und die Stufenanzahl der Kolonne werden aus Aspen Plus® entnommen. Aus der Stufenanzahl und der Stufenhöhe kann die Kolonnenhöhe ermittelt werden. Bei Füllkörperkolonnen wird die Stufenhöhe, die als HETP bezeichnet wird (Englisch: Height Equivalent to a Theoretical Plate), vereinfacht zu 0,6 m angenommen. Ferner werden 1,5 m für Raum für den Einlauf, 3 m für den Kopf- und den Sumpfbereich und 1,5 m für die Standzarge angerechnet [734]. Sowohl der Verdampfer als

auch der Kondensator werden als Rohrbündelwärmeübertrager ausgelegt, die im Normalfall Wasserdampf als Heizmedium bzw. Kühlwasser als Kühlmedium verwenden [261].

Molekularsiebe für Adsorption

Bei der OME₃₋₅-Synthese via Route A kommen zur Wasserabtrennung adsorptive Molekularsiebe zum Einsatz. Aus der im Anhang E.19 und E.20 beschriebenen Fahrweise geht hervor, dass pro Adsorbereinheit zwei Behälter und ein Luftvorwärmer benötigt wird. Um die kontinuierliche Fahrweise zu gewährleisten und der Abkühlung des Adsorberbetts genug Zeit einzuräumen, kann in der technischen Umsetzung der Bedarf nach einen weiteren Adsorberbett pro Adsorbereinheit bestehen. Der mit Hochdrucksattdampf beheizte Luftvorwärmer (Luft von 30 °C auf 235 °C) wird als Luft-Wärmeübertrager (Air Cooler) ausgelegt. Die benötigte Wärmeleistung Q_R wird nach Gleichung A-61 (Anhang E.20) berechnet. Die Behälter werden vereinfacht wie „sonstige Bauteile“ (siehe unten) ausgelegt.

Sonstige Bauteile

Für die Dimensionierung sonstiger Bauteile, wie Entspannungsverdampfer, Lagerbehälter, Dekanter und Reaktoren ist das Behältervolumen V nach Gleichung A-32 ausschlaggebend.

$$V = 2 \cdot \frac{F_L \cdot \tau}{\rho_L} \quad \text{Gl. A-32}$$

F_L stellt den flüssigen Massenstrom dar, der aus dem Entspannungsverdampfer austritt, ρ_L ist die Flüssigkeitsdichte und τ ist die Verweilzeit, welche nach Biegler et al. [734] zu fünf Minuten festgesetzt wird. Für das Verhältnis L/D eines Behälters wird für allgemeine Kostenschätzungen der Wert 4 angenommen [734]. Falls der Durchmesser größer als 1,2 m ist, wird der Behälter horizontal ausgelegt. Ebenfalls muss hier der Sicherheitszuschlag von 50 % für den Systemdruck für die Ermittlung des Druckfaktors beachtet werden [734].

D. Ergänzende Informationen zu Kapitel 4**D.1. Informationen zu Syntheserouten für Alkohole****Tabelle A-21:** Produkte, Syntheseschritte, Edukte und Literaturstellen zu Teilprozessen der Alkoholsynthese

Zielprodukt	TRL	Syntheseschritt	Edukte	Literatur
Alkohole	8	Mixed-Alcohol-Synthesis	CO, H ₂	[266, 267, 307, 310]
Methanol	9	Direktsynthese	CO ₂ , H ₂	[44, 272-275, 282]
	SoA	Direktsynthese	CO, H ₂	[277-279]
Ethanol	4	-	DME + CO, H ₂	[308, 316-318, 607, 716]
	5-9	Direktsynthese, Mixed-Alcohol-Synthesis	CO, H ₂	[271, 300, 303-307, 309-315]
Propanol	SoA	Hydroformylierung	Ethen, CO, H ₂	[320, 324, 735, 736]
	4	Hydroformylierung (direkt)	Ethen, CO ₂ , H ₂	[322-324]
	SoA	-	Propanal	[320]
	2	Aldolkondensation	Ethanol, Methanol	[320, 325]
Butanol	SoA	Hydroformylierung, Reppe-Prozess	Propen, CO, H ₂	[329-334, 671, 737]
	4	Hydroformylierung	Propen, CO, H ₂	[331, 335, 339]
	3-4	Aldolkondensation	Ethanol	[340-346, 348, 738]
iso-Butanol	2	Aldolkondensation	Ethanol, Methanol	[739]
	3	Direktsynthese	CO, H ₂	[349]
2-Butanol	SoA	Hydratation	Buten, H ₂ O	[329, 350]
Pentanol	SoA	Hydroformylierung	Buten, CO, H ₂	[353]
2-Pentanol	3	Aldolkondensation	Ethanol, iso-Propanol	[354]
Cyclohexanol	SoA	-	Cyclohexen	[355]
			Phenol	
iso-Hexanol	4	Aldolkondensation	Propanol	[264]
Hexanol	1	Hydroformylierung	Penten, CO, H ₂	-
Heptanol	SoA	Hydroformylierung	Hexen, CO, H ₂	[321]
1-Oktanol	1	-	-	-
iso-Oktanol	SoA	Hydroformylierung	Hepten, CO, H ₂	[361, 740]
	SoA	Aldolkondensation	Butanal	[331, 362-364]
	4	Aldolkondensation (direkt)	Butanal	[264, 366]

Tabelle A-22: Zwischenprodukte

Zielprodukt	TRL	Syntheseschritt	Edukt	Literatur
CO, H₂	8-9	ATR	Kohlenwasserstoffe	[238]
CO, H₂	6	RWGS	CO ₂ , H ₂	[163]
DME	SoA	MTD	Methanol	[279, 396-401]
	4	-	CO ₂ , H ₂	[274, 387-395]
	SoA	STD	CO, H ₂	[385, 386]
Ethen	9	Dehydratation	Ethanol	[337, 493-496]
Propen	2-3	Dehydratation	Propanol	[336, 741]
	2-3	Dehydratation	2-Propanol	[497-499]
Buten	3-4	Dehydratation	1-Butanol	[351, 500-502]
Butanal	4	Dehydrierung	1-Butanol	[365]
Penten	3-4	Dehydratation	3-Pentanol	[742]
Hexen	3	Dehydratation	Hexanol	[743]
Hepten	3	Dehydratation	Heptanol	[744]
Alkene (Gemische)	SoA	Methanol-to-Olefins	Methanol, H ₂ , CO	[289, 503-507]
	SoA	Fischer-Tropsch Olefins	H ₂ , CO	[508, 672]
	SoA	DME-to-Olefins	DME	[510, 511]

D.2. Simulationsergebnisse zu MAS für Alkohole

(Verweise in Kapitel 4.1; MAS ist nicht in Abbildung 4-1 aufgeführt)

Auch ein repräsentativer Prozess der Mixed-Alcohol-Synthesis (MAS) wurde für eine Synthese aus H₂ und CO₂ durch Vorschaltung eines RWGS-Reaktors im Rahmen dieser Arbeit konzipiert, simuliert, analysiert und mit den anderen PTL-Prozessen verglichen. Als primäre Quelle für das Reaktordesign wurde auf die Arbeit von Sahoo et al. [266] verwendet. Die Reaktionsbedingungen im Reaktor sind 300 °C und 125 bar. Für die Eduktbereitstellung (H₂/CO) wurde ein RWGS-Reaktor mit thermischer Eduktvorheizung mittels Produktstrom und elektrischer Eduktvorheizung auf 1000 °C (vgl. Kapitel 5.6.1) verwendet.

Innovationen bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren sind die Installation einer Expandereinheit zur Energierückgewinnung, die Deckung des gesamten Dampfbedarfs durch interne Wärmeintegration und die Verwendung eines innovativen Molekularsiebes zur Umgehung des Azeotropes zwischen Wasser und Ethanol.

Die Investitionskosten (FCI) wurden für eine Anlagenkapazität von 300 MW mittels der in Kapitel 3 beschriebenen Methode auf 76,53 Mio. abgeschätzt. Mit der in Kapitel 3 beschriebenen Methode ergeben sich Herstellkosten von 8,19 €/kg. Im Vergleich mit anderen Herstellrouten zeigt die MAS-Route deutlich geringere Wirkungsgrade ($\eta_{LHV} = 55,0 \%$, $\eta_A = 39,6 \%$; $f = 0,72$; $\eta_{PTL} = 29,0 \%$) und

deutlich höhere Herstellkosten (8,19 €/kg). Produktverteilung der Alkohole liegt bei > 60 % Methanol und > 20 % Ethanol (siehe . Beim von El Fouih und Bouallou [216] vorgestellten Verfahren ist der Methanol-Gehalt mit 0,055 kg_{MeOH}/kg_{EtOH} zwar deutlich geringer, jedoch fallen auch hier erhebliche Mengen an CH₄ an (0,663 kg_{CH₄}/kg_{EtOH}).

Tabelle A-23: Produktverteilung des Simulierten MAS-Verfahrens

	Methanol	Ethanol	Propanol
kg/kg	0,69	0,22	0,09
MW/MW	0,63	0,25	0,12

Insgesamt sind die schlechte Wirkungsgrade sind auf den hohen Energiebedarf und den schlechten Umsatz zurückzuführen. Die großen CO₂-Mengen, die während der Reaktion entstehen, werden zurück zum RWGS-Reaktor geleitet. Das erhöht den Energiebedarf der elektrischen Vorheizung. Auf Grund der gewählten Kinetik [266] war die Rückführung von Methanol innerhalb der Simulation nicht möglich, obwohl dies entsprechend dem Reaktionsmechanismus theoretisch funktionieren müsste (vgl. Abbildung A-5 im Anhang B.6). Der schlechte Umsatz führt zu enormen Rückführströmen, wofür wiederum riesige Anlagekomponenten und Verdichter nötig sind.

Wird die MAS mit einem RWGS-Reaktor gekoppelt, besteht die Problematik der CH₄-Anreicherung im Rückführstrom. Wird dann im Rückführstrom ein Purge von beispielsweise 2 % eingesetzt, geht im Endeffekt 20 % des eingesetzten Edukts durch den Purge verloren. Weiterhin besteht die wenn

D.3. Informationen zu Syntheserouten für Ether

Zielprodukt	TRL	Syntheseschritt	Edukte	Literatur
Methanol	9	Direktsynthese	CO ₂ , H ₂	[272-275]
	SoA	Direktsynthese	CO, H ₂	[277-279]
Formalin (FA)	SoA	Oxidative Dehydrierung	Methanol	[148, 472, 610, 611]
Trioxan	5	-	Formalin	[428]
DME	SoA	Methanol-to-DME (MTD)	Methanol	[279, 396-401]
	4	Direktsynthese	CO ₂ , H ₂	[274, 387-395]
	SoA	Syngas-to-DME (STD)	CO, H ₂	[385, 386]
OME₁	≥ 5	-	Methanol, FA	[440, 463, 464, 613]
OME₃₋₅	4	(Route A)	Methanol, FA	[431, 442-446, 448, 449]
OME₃₋₅	4	(Route B)	OME ₁ , TRI	[419, 448, 454-462]
OME₃₋₅	4	(Route C)	DME, TRI	[468, 469]

D.4. Informationen zu Syntheserouten für Kohlenwasserstoffe

Zielprodukt	TRL	Syntheseschritt	Edukte	Literatur
Methanol	9	Direktsynthese	CO ₂ , H ₂	[272-275]
	SoA	Direktsynthese	CO, H ₂	[277-279]
CO, H₂	8-9	ATR	Kohlenwasserstoffe	[232, 234-238]
CO, H₂	6	RWGS	CO ₂ , H ₂	[163, 190, 222-226]
Synth. Benzin/Diesel	SoA	MOGD	Olefine	[504]
Synth. Benzin	SoA	MTG	Methanol	[176, 283, 504, 529]
Synth. Diesel	SoA	LTFT an Co-Katalysator	CO, H ₂	[156, 224, 236, 509, 548, 597, 616, 745-747]
Synth. Kerosin	SoA	LTFT an Co-Katalysator	CO, H ₂	

D.5. Herstellungsseitig nicht untersuchte Kraftstoffe

(siehe auch Anhang B.9)

Tabelle A-24: Herstellungsseitig nicht untersuchte Kraftstoffe

	Begründung und Anmerkung
Dimethylcarbonat	- mit 15,78 MJ/kg deutlich geringerer Heizwert als andere potenzielle Elektro-kraftstoffe
Methan	- geringer Marktwert, wirtschaftliche Produktion kaum möglich. - Vorteil: Sabatier-Reaktion sehr einfach großtechnisch durchführbar
Ammoniak	Geringes wirtschaftliches Durchsetzungspotenzial
Hydrazin	Bedenken bzgl. Sicherheit, Umweltverträglichkeit, Akzeptanz
Carbazol	Bedenken bzgl. Sicherheit, Umweltverträglichkeit, Akzeptanz
2-Butanon	Lösungsmiteigenschaften ähnlich wie Aceton
1-Oktanol	TRL 1 Anstelle von 1-Oktanol wurde die Herstellung von iso-Oktanol aus H ₂ /CO ₂ untersucht, da ähnliche Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten bekannt.
Propanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol	- Herstellung kaum untersucht - Vergleichsweise wenige Untersuchungen hinsichtlich Kraftstoffeignung - Andere Alkohole besser geeignet
Prozess: MTO	- Geringe Selektivität. - Produktdiversität kann aber ausgenutzt werden.
Prozess: ATJ	Kerosin einfacher herzustellen via MTO und FT

Biokraftstoffe, die nicht mit dem PTL-Konzept direkt vereinbar sind: 2-Methylfuran, FAME, HVO, HEFA-SPK, HFS-SIP.

D.6. Heizwerte und $\eta_{\text{LHV,max}}$ der Elektrokraftstoffe

(Verweise u.a. in Kapitel 4.5)

Tabelle A-25: Heizwerte (LHV) und maximal erreichbare chemische Umsetzungsgrade für Alkohole und Ether

Komponente (Reinstoffe)	LHV MJ/kg (QVALNET)	LHV MJ/kg Vergleichswerte	$\eta_{\text{LHV, max}}$ (berechnet)	$\eta_{\text{LHV, max}}$ Vergleichswerte
Wasserstoff	119,9575	-	1	-
Methanol	19,91751	19,66 [249]; 19,9 [536, p. 13]; 20,1 [48]; 19,58-20,08 [250]	0,8797	0,886 [48] 0,88 [44] 0,89 [539]
Ethanol	26,80759	26,77 [249]; 26,8 [536, p. 13]; 26,78-26,83 [250]	0,8511	-
1-Butanol	33,10722	31,91-33,1 [250]	0,8341	-
2-Butanol	32,99929	-	0,8314	-
1-Oktanol	37,58725	-	0,8434	-
iso-Oktanol	37,56498	-	0,8429	-
DME	28,83498	28,4 [536, p. 13]; 28,9 [48]; 27,33348 [116]	0,9155	0,915 [48] 0,92 [44] 0,88 [539]
OME ₁	23,65191	23,3 [59]; 22,4 [368]; 22,44474 [116]	0,8269	0,80 [539]
OME ₃	-	19,6 [59]; 19,13765 [116]	0,7356	-
OME ₄	-	19,0 [59]; 18,3806 [116]	0,7253	-
OME ₅	-	18,5 [59]; 17,85532 [116]	0,7147	-
OME ₃₋₅ [422] (0,14 % OME ₂ , 46,85 % OME ₃ , 29,23% OME ₄ , 16,54 % OME ₅ , 5,5 % OME ₆)	-	19,26 [422]	-	-
OME ₃₋₅ [539]	-	-	-	0,72
OME ₃₋₅ [556] (0,43 g/g OME ₃ , 0,34 g/g OME ₄ , 22 g/g OME ₅ , 1 g/g OME ₆)	-	19,16	-	0,63

Tabelle A-26: Heizwerte (LHV) und maximal erreichbare chemische Umsetzungsgrade für Kohlenwasserstoffe

Komponente (Reinstoffe)	LHV MJ/kg (QVALNET)	LHV MJ/kg Vergleichswerte	$\eta_{\text{LHV, max}}$ (berechnet)	$\eta_{\text{LHV, max}}$ Vergleichswerte
Wasserstoff	119,9575	-	1	-
FT-Diesel (aus Simulation, siehe Kapitel 5.6.1)	43,871	44,0 [58, 536, p. 13] 43,2 [48] 43,65 [487] 43,9 [112]	-	0,834 [48] 0,84 [539]
FT-Kerosin (aus Simulation, siehe Kapitel 5.6.1)	44,20		-	-
MTG-Benzin (aus Simulation, siehe Kapitel 5.6.2)	43,49	-	-	-
Konv. Dieselkraftstoff	-	43,1 [536, p. 13] 41,64 [25, S. 14] 42-44 [250] 42,9 [58] 42,5 [104] 43,2 [102] 42,83 [411] 42,1 [415]	-	-
Konv. Ottokraftstoff	-	43,2 [536, p. 13] 42,7-43,5 [249] 42,5 [25, S. 14]	-	-

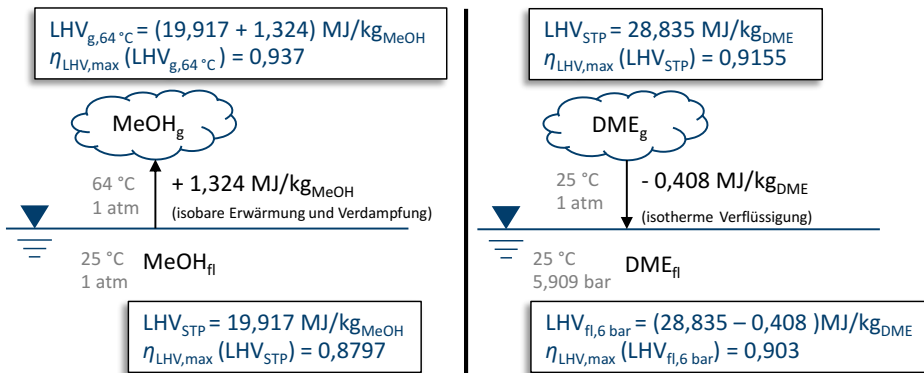


Abbildung A-8: Veranschaulichung der Rechnung aus Kapitel 4.5

E. Ergänzende Informationen zu Kapitel 5

E.1. Genauigkeit des integrierten Vorhersagemodells Aspen Plus® PCES

(Verweise in Kapitel 2.4.4.5 und 5.1.1)

Für den Vergleich der Stoffdaten aus den Datenbanken von Aspen Plus® von OME₁, DME und Trioxan und den durch die Vorhersagemodelle geschätzten Stoffdaten wurden die relativen Abweichungen im Vergleich zu den Datenbanken bestimmt, bei der die Stoffdaten durch die reine Molekülstruktur (Fall 1) sowie durch die zusätzliche Vorgabe des Normalsiedepunkts (Fall 2) geschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle A-27 aufgeführt.

Tabelle A-27: Vergleich der kritischen Größen aus den Datenbanken von Aspen Plus mit den integrierten Vorhersagemodellen

Stoff	Aspen Plus® Datenbank			Fall 1: Vorhersage durch Strukturformel			Fall 2: Vorhersage durch Strukturformel + T_S		
	T_S / K	T_C / K	p_C / bar	T_S / K	T_C / K	p_C / bar	T_S / K	T_C / K	p_C / bar
OME ₁	315,0	497,0	39,5	312,9 0,7 %	477,4 3,9 %	42,2 6,8 %	315,0 0,0 %	480,7 3,3 %	42,2 (6,8 %)
DME	248,3	400,0	53,7	267,6 7,8 %	427,9 7,0 %	49,1 8,6 %	248,3 0,0 %	397,2 0,7 %	49,1 (8,6 %)
TRI	387,7	604,0	58,2	373,1 3,8 %	585,0 3,2 %	59,6 2,5 %	387,7 0,0 %	607,8 0,6 %	59,6 (2,5 %)

Vorgegeben wurden die Strukturformel und in Fall 2 zusätzlich der Normalsiedepunkt T_S , welcher für Fall 1 auch per Vorhersagemodell anhand der Strukturformel abgeschätzt wurde. Als Bezugsgrößen sind die kritische Temperatur T_C und der kritische Druck p_C herangezogen, da diese in vielen Zustandsgleichungen verwendet werden und mit deren Hilfe sich wiederum die Zustände von thermodynamischen Systemen beschreiben lassen. Die relativen Abweichungen der geschätzten Daten zu den Daten aus der Datenbank sind unterhalb der geschätzten Daten angegeben. An den unterschiedlichen Parametern ist zu erkennen, dass mit verschiedenen hohen Abweichungen gerechnet werden muss (hier: bis zu 8,56 %), falls die benötigten Stoffdaten geschätzt werden. Während der kritische Druck für beide Fälle identisch geschätzt wird, lässt sich die relative Abweichung für die kritische Temperatur hingegen teilweise stark reduzieren, wenn neben der Molekülstruktur ebenfalls der Normalsiedepunkt der Komponenten vorliegt. Die Molekülstruktur der zu berücksichtigen Komponenten ist generell bekannt, weshalb diese Arbeit besonderen Fokus auf die Bestimmung der Normalsiedepunkte legt. Diese können zwar auch durch die Vorhersagemodelle geschätzt werden, die Schätzungen sind aber mit weiteren Abweichungen verbunden, die so vermieden werden können.

E.2. Modifikation der Stoffdaten vorhandener Komponenten

(Verweise in Kapitel 2.4.4.5 und 5.1.1)

Die Dampfdrücke der in Tabelle A-28 aufgeführten Komponenten wurden auf Basis experimenteller Daten in verschiedenen Literaturquellen durch temperaturabhängige Dampfdruckgleichungen korreliert. Die zugehörigen Terme wurden aus allen verwendeten Literaturquellen bezüglich der Dampfdrücke in der Gleichung 5-1 zusammengetragen [428, 471, 579, 587, 588, 592].

Wird der Normaldruck p_0 (1,01325 bar) in die Gleichung 5-1 eingesetzt, so lässt sich unmittelbar der Normalsiedepunkt T_S berechnen. Die entsprechenden Normalsiedepunkte sind neben den Korrelationsparametern in Tabelle A-28 aufgeführt und in Aspen Plus® implementiert. Auf Basis der Korrelationsparameter wurden die Dampfdrücke mit Aspen Plus® berechnet und in Abbildung A-9 veranschaulicht. Alle anderen vorhandenen Stoffdaten wurden nicht verändert.

Tabelle A-28: Korrelationsparameter der Dampfdruckgleichung (Gl. 5-1) und daraus berechneten Normalsiedepunkte relevanter Stoffe

Stoff	A	B	C	D	$T_S / ^\circ\text{C}$	Referenz
Wasser	16,2886	-3816,44	-46,13	0,0	100,0	[471]
Methanol	16,5725	-3626,55	-34,29	0,0	64,5	[471]
Formaldehyd	14,4625	-2204,13	-30,15	0,0	-19,1	[471]
Methylal (OME ₁)	14,2473	-2640,84	-41,22	0,0	42,3	[588]
Trioxan	14,3796	-3099,47	-68,92	0,0	113,3	von Grützner [428] nach Albert [587]

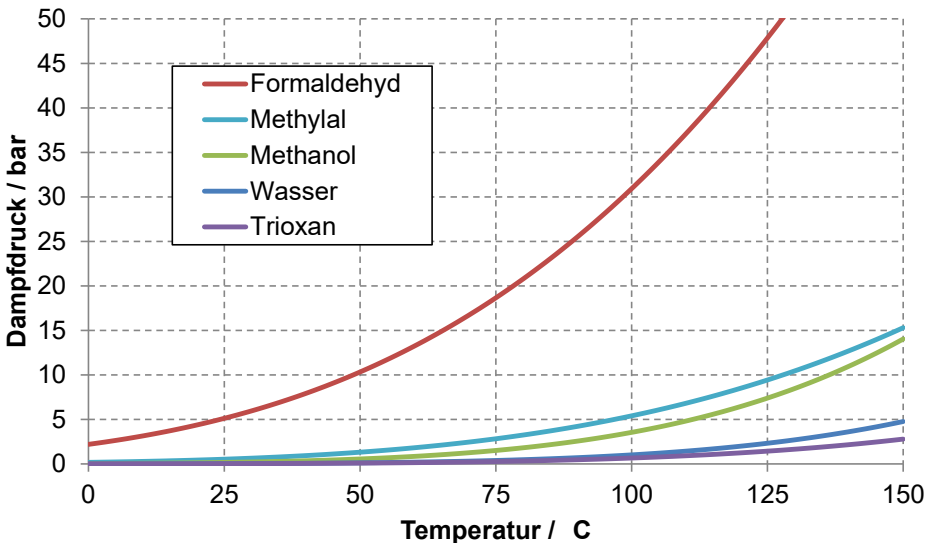
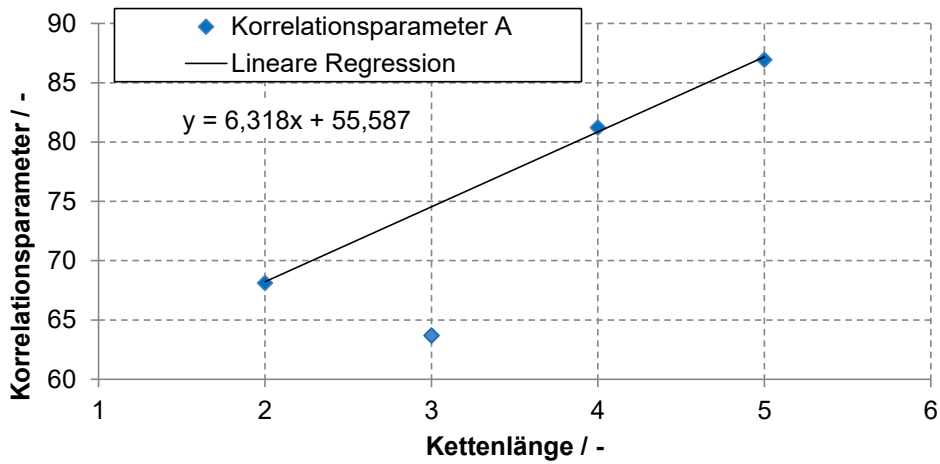
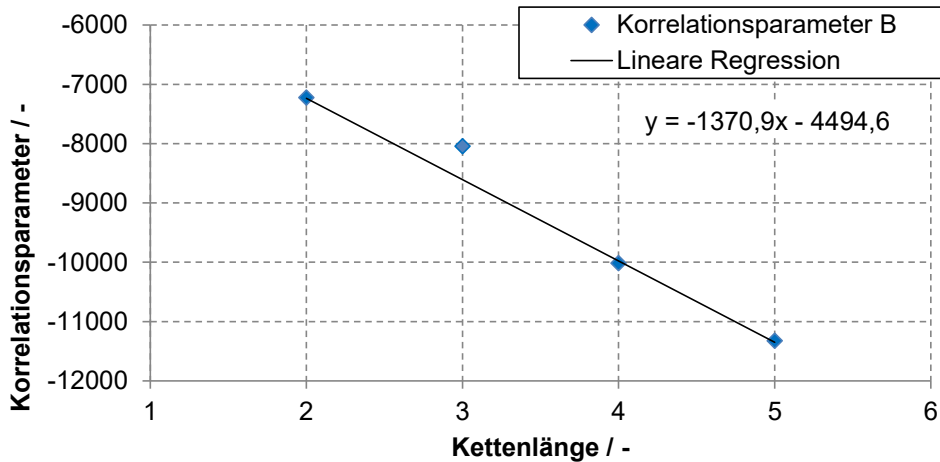


Abbildung A-9: Mit Aspen Plus® berechnete Dampfdrücke auf Basis der Korrelationsparameter aus Tabelle A-28

E.3. Generierung von Stoffdaten für OME_n

(Verweise in Kapitel 5.1.1.1)

**Abbildung A-10:** Lineare Regression von Korrelationsparameter A der Dampfdruckgleichung 5-1 für OME₂₋₅ nach Boyd [579]**Abbildung A-11:** Lineare Regression von Korrelationsparameter B der Dampfdruckgleichung 5-1 für OME₂₋₅ nach Boyd [579]

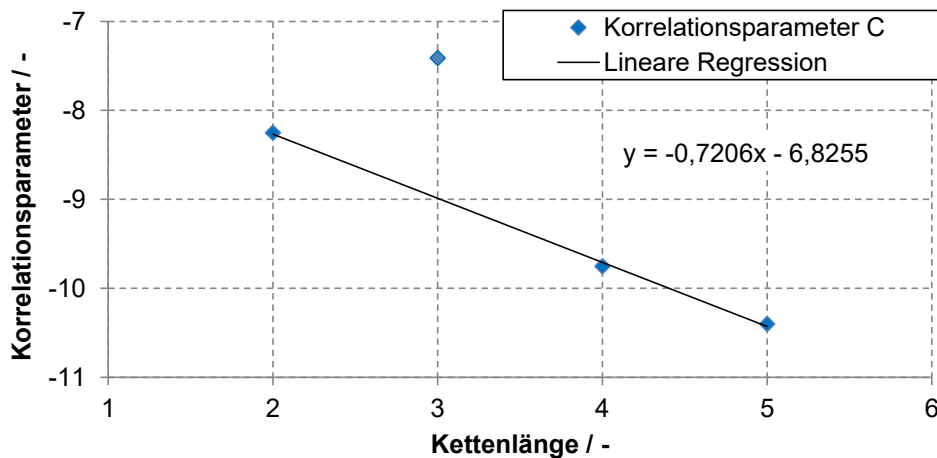


Abbildung A-12: Lineare Regression von Korrelationsparameter C der Dampfdruckgleichung 5-1 für OME₂₋₅ nach Boyd [579]

Tabelle A-29: Korrelationsparameter der Dampfdruckgleichung 5-1 und Normalsiedepunkte für OME_n

Kettenlänge n	A	B	C	D	$T_s / ^\circ\text{C}$	Referenz
2	75,01	-7223,44	0,0	-8,25	104,7	[579]
3	70,59	-8042,31	0,0	-7,41	155,6	[579]
4	88,12	-10017,28	0,0	-9,75	201,3	[579]
5	93,85	-11323,17	0,0	-10,40	241,7	[579]
6	100,40	-12720,00	0,0	-11,15	276,6	*
7	106,72	-14091,90	0,0	-11,87	307,9	*
8	113,04	-15462,80	0,0	-12,59	335,7	*
9	119,36	-16833,70	0,0	-13,31	360,7	*
10	125,67	-18204,60	0,0	-14,03	383,1	*

*Lineare Regression (Daten von Boyd [579])

Anmerkung zu Abbildung A-10, Abbildung A-11, Abbildung A-12 und Tabelle A-29: Die Dampfdruckgleichungen beziehen sich auf die Einheit Torr und wurden zunächst in die Einheit kPa umgerechnet.

E 3.1. Korrelation für OME_n-Reinstoffparameter

Die molare temperaturabhängige Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{v,n}(T)$ in der Einheit kJ/mol wird für OME mit der folgenden Korrelation bestimmt [455]:

$$\Delta h_{v,n}(T) = A_n \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c,n}}\right)^{B_n} \quad \text{Gl. A-33}$$

mit

n	A_n	B_n	$T_{c,n}$
2	52,246	0,3624	552,2
3	58,545	0,2938	603,4
4	72,458	0,3613	646,9
5	81,911	0,3595	683,7
6	92,022	0,3581	714,8
7	101,940	0,3575	743,0
8	111,860	0,3580	769,2
9	121,760	0,3600	794,6
10	131,660	0,3636	819,9

Die isobare molare Wärmekapazität des idealen Gases $c_{p,n}(T)$ in der Einheit J/(mol · K) wird für OME mit einer weiteren Korrelation berechnet [455]:

$$c_{p,n}(T) = C_n + D_n \cdot \left[\frac{\frac{E_n}{T}}{\sinh\left(\frac{E_n}{T}\right)} \right]^2 \quad \text{Gl. A-34}$$

mit

n	C_n	D_n	E_n
2	94,91	216,35	-787,75
3	112,74	277,19	-769,63
4	130,39	338,31	-758,08
5	147,95	399,59	-750,07
6	165,45	460,97	-744,20
7	182,91	522,41	-739,71
8	200,34	583,89	-736,16
9	217,75	645,40	-733,29
10	235,15	706,94	-730,91

E.4. Generierung von Stoffdaten für MG_n und HF_n

(Verweise in Kapitel 5.1.1.2)

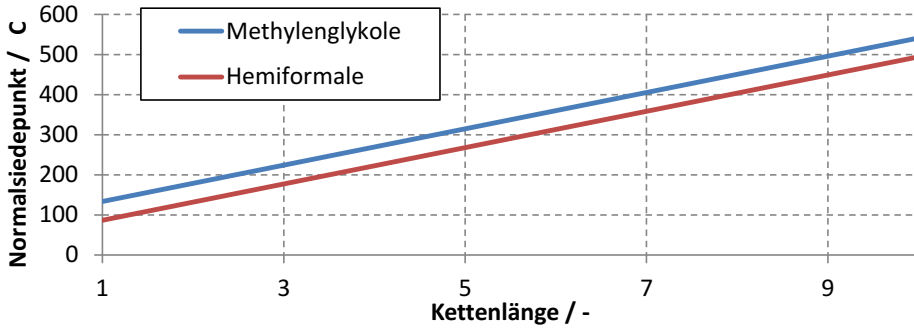


Abbildung A-13: Durch die Vorhersagemodelle von Aspen Plus® geschätzten Normalsiedepunkte von MG₁₋₁₀ und HF₁₋₁₀

Die in Abbildung A-13 dargestellten Werte sind in Tabelle 5-2 im Kapitel 5.1.1.2 aufgeführt.

E.5. In Aspen Plus® implementiertes thermodynamisches Modell

(Verweise in Kapitel 2.4.4.5 und 5.1.2)

Maurer [471] modelliert die Reaktionen mit aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstanten (vgl. Gl. A-9) und hat diese durch temperaturabhängige Korrelationen nach Gleichung A-35 beschrieben.

$$\ln(K_{i_n}) = A + \frac{B}{T/K} + \frac{C}{(T/K)^2} \quad \text{Gl. A-35}$$

Die Korrelationsparameter von Maurer [471] zur Bestimmung der jeweiligen aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle A-30 aufgeführt.

Tabelle A-30: Korrelationsparameter für Gleichung A-35 [471]

n	$\ln(K_{MG_n})$			$\ln(K_{HF_n})$		
	A	B	C	A	B	C
1*	-22,570	7368,00	0,0	-16,271	6462,14	0,0
2	-7,027	6844,10	-1391790	-2,097	-49,15	0,0
3	-7,825	7053,34	-1391790	-1,635	-53	0,0
4	-7,852	7073,25	-1391790	-1,682	-53	0,0
5	-7,868	7085,19	-1391790	-1,709	-53	0,0
6	-7,878	7093,15	-1391790	-1,728	-53	0,0
7	-7,886	7098,84	-1391790	-1,741	-53	0,0
8	-7,892	7103,11	-1391790	-1,751	-53	0,0
9	-7,896	7106,43	-1391790	-1,759	-53	0,0
10	-7,900	7109,08	-1391790	-1,765	-53	0,0

*Gleichgewichtskonstante der Gasphasenreaktion

Die Korrelationen für K_{MG_1} und K_{HF_1} beziehen sich auf die Gasphase und alle anderen auf die Flüssigphase. Die entsprechende Umrechnung zwischen Gas- und Flüssigphase erfolgt über die bereits ermittelten Dampfdrücke (vgl. Kapitel 5.1.1)

$$K_{MG_1}^L = \frac{x_{MG_1} \gamma_{MG_1}}{x_W x_{FA} \gamma_W \gamma_{FA}} = K_{MG_1}^G \frac{p_W^S p_{FA}^S}{p_{MG_1}^S p_0} \quad \text{Gl. A-36}$$

$$K_{HF_1}^L = \frac{x_{HF} \gamma_{HF_1}}{x_{MeOH} x_{FA} \gamma_{MeOH} \gamma_{FA}} = K_{HF_1}^G \frac{p_{MeOH}^S p_{FA}^S}{p_{HF_1}^S p_0} \quad \text{Gl. A-37}$$

Für die Gleichgewichtskonstanten der längeren MG_n und HF_n gelten die Gleichungen A-38 und A-39.

$$K_{MG_n}^L = \frac{x_{MG_n} x_W \gamma_{MG_n} \gamma_W}{x_{MG_{n-1}} x_{MG_1} \gamma_{MG_{n-1}} \gamma_{MG_1}} \quad n \geq 2 \quad \text{Gl. A-38}$$

$$K_{HF_n}^L = \frac{x_{HF_n} x_{MeOH} \gamma_{HF_n} \gamma_{MeOH}}{x_{HF_{n-1}} x_{HF_1} \gamma_{HF_{n-1}} \gamma_{HF_1}} \quad n \geq 2 \quad \text{Gl. A-39}$$

Aus $K_{i_n}^L$ und unter Berücksichtigung der allgemeinen Schließbedingung (Gl. A-40) lässt sich durch Vorgabe eines Molanteils im Gleichgewicht die gesamte Gleichgewichtsverteilung der Komponenten in der Flüssigphase berechnen. Als Vorgabe wurde in dieser Arbeit der Molanteil von FA gewählt.

$$\sum_i^n x_n = 1 \quad \text{Gl. A-40}$$

Tabelle A-31: UNIFAC Gruppenaufteilung

Stoff	Molekülgruppe		Referenz
Wasser	H ₂ O		[471]
Formaldehyd	CH ₂ O		[471]
Methanol	CH ₃ OH		[471]
MG ₁	CH ₂ (OH) ₂		[471]
MG ₂₋₁₀	(n - 1)	-CH ₂ O-	[471]
	2	-OH	
	1	-CH ₂ -	
HF ₁₋₁₀	1	CH ₃ O-	[471]
	1	-CH ₂ OH	
Trioxan	(CH ₂ O) ₃		von Grützner [428], nach Albert [587]
Methylal	C ₃ H ₈ O ₂		von Drunsel [464], nach Kuhnert [592]
Dimethylether	1	C ₂ H ₆ O	Annahme
	1 CH ₃ O / 1 CH ₃		Annahme
OME ₂₋₁₀	n	(CH ₂ O) _{OME}	[591]
	1	C ₃ H ₈ O ₂	

Tabelle A-32: UNIFAC Volumen- und Oberflächenparameter

Nummer	Molekülgruppe	R	Q	Referenz
1	-OH	1,0	1,2	[471]
2	-CH ₂ O-	0,9183	0,78	[471]
3	(CH ₂ O) _{OME}	0,9183	0,78	[591]
4	-CH ₂ -	0,6744	0,54	[471]
5	-CH ₃	0,9011	0,848	[474]
6	H ₂ O	0,9200	1,4	[471]
7	CH ₂ (OH) ₂	2,6744	2,94	[471]
8	CH ₃ OH	1,4311	1,432	[471]
9	CH ₃ O-	1,1450	1,088	[471]
10	-CH ₂ OH	1,2044	1,124	[471]
11	(CH ₂ O) ₃	2,754	2,34	von Grützner [428], nach Albert [587]
12	C ₃ H ₈ O ₂	2,9644	2,716	von Drunsel [464], nach Kuhnert [592]
13	C ₂ H ₆ O	1,23	0,418	eigene Regression

Tabelle A-33: Wechselwirkungsparameter Ψ'_{ij} zwischen den Molekülgruppen

i\j	-OH	-CH ₂ O-	-CH ₂ /3-	H ₂ O	CH ₂ (OH) ₂	CH ₃ OH	CH ₃ O-	-CH ₂ OH	(CH ₂ O) ₃	C ₃ H ₈ O ₂	C ₂ H ₆ O	(-CH ₂ O-)OMe
-OH	0,0	28,1	156,4	353,5	353,5	-137,1	28,1	-137,1	28,1	28,1	0,0	28,1
-CH ₂ O-	237,7	0,0	83,4	240,0	240,0	339,7	0,0	339,7	-320,6*	0,0	0,0	0,0
-CH ₂ /3-	986,5	251,5	0,0	1318,0	1318,0	697,2	251,5	697,2	251,5	251,5	0,0	251,5
H ₂ O	-229,1	-149,0	300,0	0,0	0,0	289,6	-149,0	289,6	80,6	28,9*	79,6	-141,0*
CH ₂ (OH) ₂	-229,1	-149,0	300,0	0,0	0,0	289,6	-149,0	289,6	80,6	28,9*	0,0	-149,0
CH ₃ OH	249,1	-180,6	16,5	-181,0	-181,0	0,0	-180,6	0,0	-16,7	-71,2	-69,4	-180,6
CH ₃ O-	237,7	0,0	83,4	240,0	240,0	339,7	0,0	339,7	0,0	0,0	0,0	0,0
-CH ₂ OH	249,1	-180,6	16,5	-181,0	-181,0	0,0	-180,6	0,0	-187,7	0,0	0,0	-180,6
(CH ₂ O) ₃	237,7	3041,2*	83,4	379,4	379,4	239,6	0,0	392,2	0,0	142,2	0,0	3041,2*
C ₃ H ₈ O ₂	237,7	0,0	83,4	413,4*	413,3*	410,0	0,0	0,0	-22,0	0,0	0,0	26,0
C ₂ H ₆ O	0,0	0,0	0,0	-447,5	0,0	-364,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(-CH ₂ O-)OMe	237,7	0,0	83,4	670,7	240,0	339,7	0,0	339,7	-320,6*	141,5	0,0	0,0

*für T = 80 °C

Tabelle A-34: Temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter und deren Berechnung für den Fall $T = 353\text{ K}$

Molekülgruppen		Korrelationsparameter		Wechselwirkungsparameter
i	j	A	B	$A + B \cdot T$ ($T = 353,15\text{ K}$)
-CH ₂ O-	(CH ₂ O) ₃	554,9	-2,479	-320,6
(CH ₂ O) ₃	-CH ₂ O-	16980	-39,47	3041,2
H ₂ O	C ₃ H ₈ O ₂	-225,5	0,7205	28,9
C ₃ H ₈ O ₂	H ₂ O	1031	-1,749	413,3
CH ₂ (OH) ₂	C ₃ H ₈ O ₂	-225,5	0,7205	28,9
C ₃ H ₈ O ₂	CH ₂ (OH) ₂	1031	-1,749	413,3
(-CH ₂ O-)OME	(CH ₂ O) ₃	554,9	-2,479	-320,6
(CH ₂ O) ₃	(-CH ₂ O-)OME	16980	-39,47	3041,2
H ₂ O	(-CH ₂ O-)OME	168,9	-0,8776	-141,0

E 5.1. Ausgleichsrechnung für fehlende Gleichgewichtskonstanten

(Verweise in Kapitel 5.1.2.3)

Um die fehlenden Gleichgewichtskonstanten ebenfalls in Aspen Plus® zu integrieren, müssen die Korrelationen von Maurer [471] in das Format von Gleichung 5-15 überführt werden. Die dafür nötige Parametrisierung der Korrelationen wurde mithilfe einer Ausgleichsrechnung durchgeführt, welche auf der Methode der kleinsten Quadrate nach Gauss [582] basiert. Diesbezüglich wurde die Fehlerquadratsumme FQS_i für alle relevanten Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung A-41 minimiert.

$$FQS_i = \sum_{T=273,15\text{ K}}^{373,15\text{ K}} \left[\ln \left(K_{iMaurer}^L(T) \right) - \ln \left(K_{iAspen}^L(T) \right) \right]^2 \quad \text{Gl. A-41}$$

Die Ausgleichsrechnung wurde für 0 – 100 °C durchgeführt, weil das der Temperaturbereich ist, in dem die wässrigen und methanolhaltigen Formaldehydlösungen bei der OME-Synthese betrachtet werden müssen. Dabei beschreiben $K_{iMaurer}^L$ und K_{iAspen}^L die Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktion von Komponente i bezüglich der Korrelation nach Maurer [471] bzw. nach Aspen Plus®. Die jeweiligen Parameter nach Gleichung 5-15 müssen solange variiert werden, bis die Fehlerquadratsumme für die betrachtete Komponente möglichst gering ist. Die Parametervariation wurde mit den integrierten Lösungsalgorithmen von Microsoft Excel durchgeführt. Da die resultierenden Ergebnisse aber noch qualitativ unzureichend waren, wurde die weitere Ausgleichsrechnung grafisch vollzogen und die dadurch generierten Korrelationsparameter in Aspen Plus® definiert. Alle Parameter, die sich aus dieser Vorgehensweise ergeben, sind in Tabelle A-35 enthalten. Die Fehlerquadratsummen sind ebenfalls hinterlegt. Dabei ist noch zu erwähnen, dass der letzte Term von Gleichung 5-15 für die Ausgleichsrechnung nicht mit einbezogen wurde, da mit den anderen Termen bereits ein ausreichend genaues Ergebnis erzielt werden konnte.

Tabelle A-35: In Aspen Plus® verwendete Korrelationsparameter der Gleichgewichtskonstanten der Flüssigphasenreaktionen von FA-W und FA-MeOH und zugehörige Fehlerquadratsummen

<i>n</i>	$\ln(K_{MG_n}^L)$				$\ln(K_{HF_n}^L)$			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>FQS</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>FQS</i>
1	-242,1	17180	33,547	3,131	73,85	600	-11,7	1,945
2	151,9215	-8666,63	-21,5084	0,230	-2,097	-49,15	0,0	0
3	152,41	-8508,3	-21,7035	0,259	-1,635	-53	0,0	0
4	152,372	-8502,62	-21,6948	0,199	-1,682	-53	0,0	0
5	152,367	-8491,15	-21,6964	0,200	-1,709	-53	0,0	0
6	152,363	-8470,65	-21,7035	0,252	-1,728	-53	0,0	0
7	152,358	-8470	-21,7015	0,232	-1,741	-53	0,0	0
8	152,351	-8477	-21,696	0,187	-1,751	-53	0,0	0
9	152,334	-8468,75	-21,6961	0,205	-1,759	-53	0,0	0
10	152,3375	-8464,4	-21,698	0,216	-1,765	-53	0,0	0

Die Fehlerquadratsummen hinsichtlich der Gleichgewichtskonstanten $K_{MG_1}^L$ und $K_{HF_1}^L$ sind verhältnismäßig deutlich größer als die anderen. Dies liegt daran, dass die jeweiligen Parameter hier zusätzlich angepasst wurden, damit die Phasengleichgewichte besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Dadurch werden die Abweichungen der Ausgleichsrechnung größer, weshalb die Fehlerquadrate entsprechend ansteigen. An dieser Stelle hätten auch andere Parameter mittels der Optimierung angepasst werden können. Die Bildungsreaktionen von MG_1 und HF_1 haben hingegen den größten Einfluss auf das Phasengleichgewicht, weshalb die zugehörigen Korrelationsparameter für eine Beeinflussung der berechneten Phasengleichgewichte am besten geeignet sind.

E.6. Numerischer Lösungsansatz des thermodynamischen Modells

(Verweise in Kapitel 5.1.2.1)

Das vorliegende Iterationsproblem der in Kapitel 5.1.2.1 beschriebenen Zirkelbeziehung zwischen UNIFAC-Methode und dem Modell von Maurer [471] wurde mit einem programmierten Algorithmus (Makro mit der Programmiersprache Microsoft Excel VBA) automatisiert. Das Makro setzt die Zellbezüge der Ausgangsgrößen solange in die Zellbezüge der jeweiligen Eingangsgrößen ein, bis ein bestimmtes Abbruchkriterium erfüllt wird. Für den ersten Iterationsschritt müssen die Aktivitätskoeffizienten geschätzt werden. Zu Beginn wurde daher eine ideale Flüssigphase ($\gamma_i = 1$) angenommen. Bezüglich des Abbruchkriteriums wurde der Aktivitätskoeffizient von Wasser gewählt. Die relative Abweichung von zwei aufeinanderfolgenden Iterationsschritten soll einen vorgegebenen Wert unterschreiten (Gl. A-42). Es können ersatzweise auch andere Kriterien gewählt werden, wie z.B. Aktivitätskoeffizienten anderer Stoffe oder Stoffmengenanteile im Gleichgewicht.

$$\left| \frac{\gamma_{W_z} - \gamma_{W_{z-1}}}{\gamma_{W_z}} \right| \leq e \quad \text{Gl. A-42}$$

Der Rechenaufwand des Algorithmus steigt mit höherer Genauigkeit. Daher wurde eine relative Abweichung von maximal 0,1 % angenommen, um einen Kompromiss zwischen beiden Aspekten zu schaffen.

Lösung von Konvergenzproblemen

Das beschriebene Iterationsverfahren konvergiert nicht ohne Weiteres, weil das Abbruchkriterium nie erfüllt wird. Der Grund dafür ist jedoch keine thermodynamische Instabilität, sondern ein rein numerisches Problem. So ist der Zielwert ein instabiler Punkt, der immer in zwei stabile Punkte zerfällt, unabhängig davon wie weit sich diesem angenähert wird. Beide stabilen Punkte sind jedoch thermodynamisch inkonsistent und können die experimentellen Daten nicht repräsentieren.

Der programmierte VBA-Algorithmus wurde daher um eine zusätzliche Konvergenzstrategie ergänzt, um eine Transformation des instabilen Punktes zu einem stabilen Punkt zu ermöglichen. Der Algorithmus beruht auf der Berechnung eines Iterationsschrittes aus den letzten drei Iterationsschritten nach Gl. A-43.

$$\gamma_{i_z} = 0,5 \gamma_{i_{z-1}} + 0,25 \gamma_{i_{z-2}} + 0,25 \gamma_{i_{z-3}} \quad \text{Gl. A-43}$$

Es werden jeweils 90 Stützpunkte zur Darstellung der Phasendiagramme in Microsoft Excel berechnet, die in geeigneten Intervallen ausgewählt wurden.

E.7. Numerische Lösung der Phasengleichgewichte FA-MeOH und FA-H₂O

(Verweise in Kapitel 5.1.2.2, 5.1.2.3)

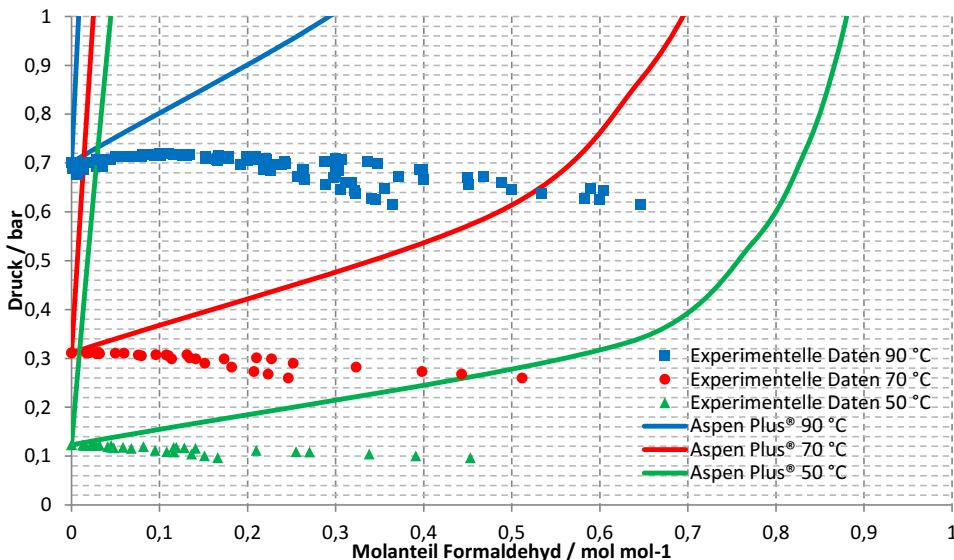


Abbildung A-14: Phasengleichgewicht des Stoffsystems FA-H₂O nach Aspen Plus® für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [471, 482-484]

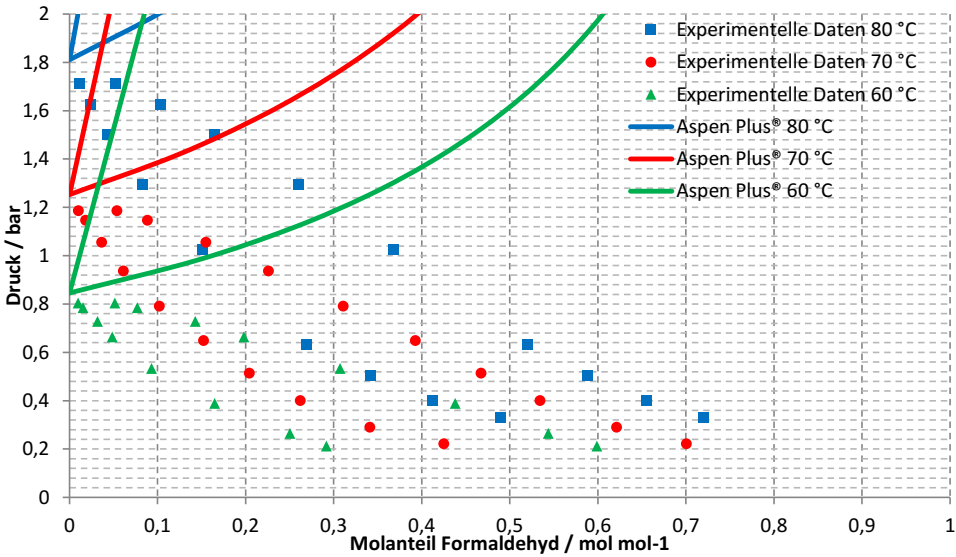


Abbildung A-15: Phasengleichgewicht des Stoffsystems Formaldehyd-Methanol nach Aspen Plus® für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten [484]

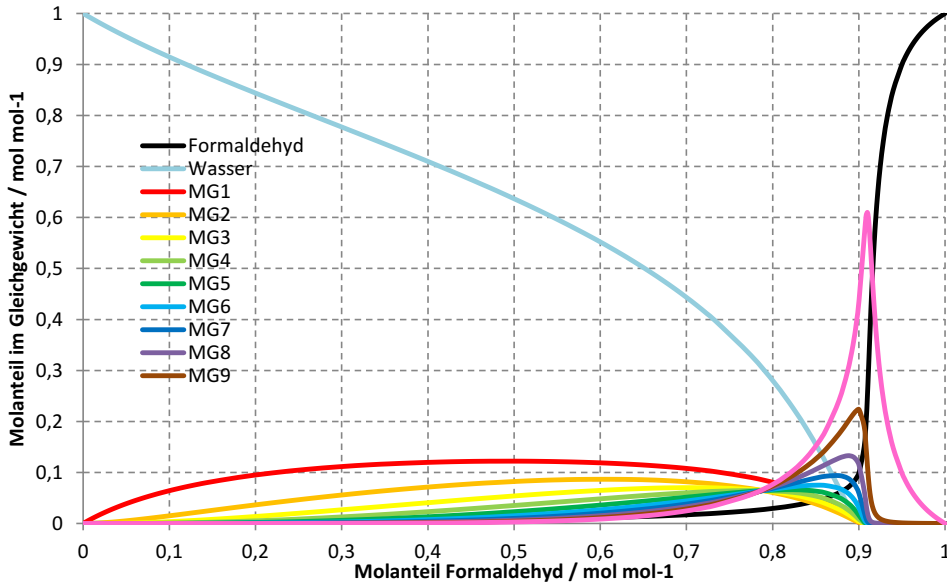


Abbildung A-16: Gleichgewichtsverteilung in der Flüssigphase des Stoffsystems FA-W für 90 °C

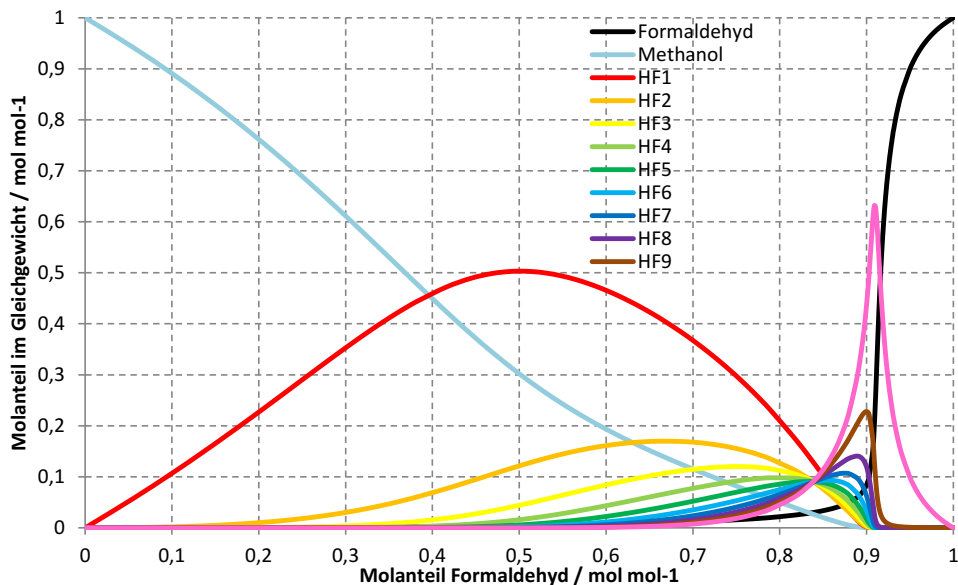


Abbildung A-17: Gleichgewichtsverteilung in der Flüssigphase des Stoffsystems FA-MeOH für 80 °C

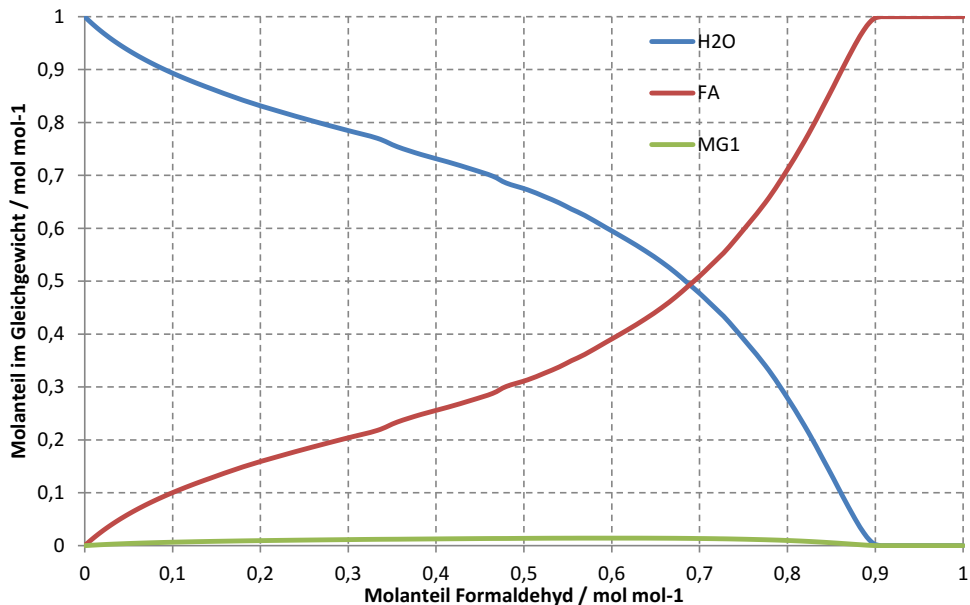


Abbildung A-18: Gleichgewichtsverteilung in der Gasphase des Stoffsystems FA-W für 90 °C

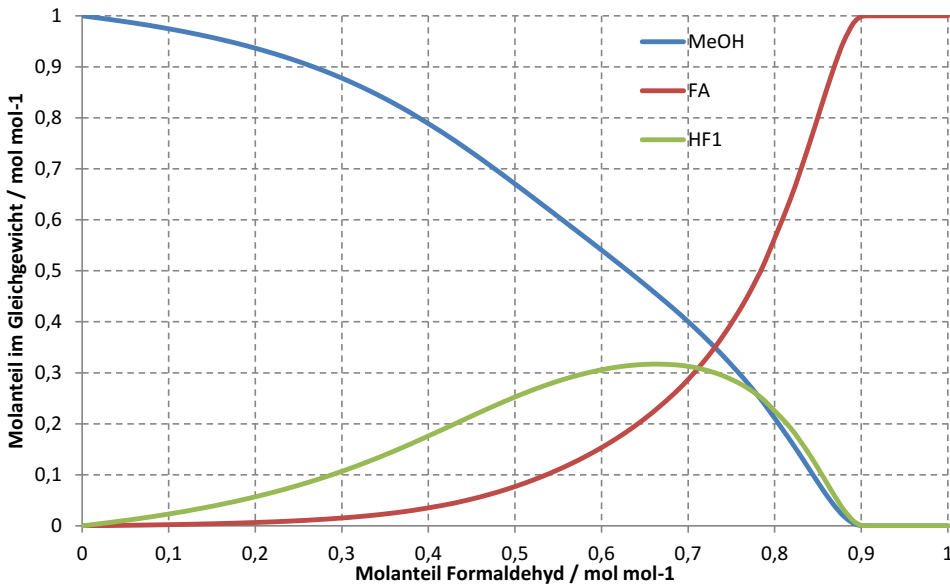


Abbildung A-19: Gleichgewichtsverteilung in der Gasphase des Stoffsystems FA-MeOH für 80 °C

E.8. Regression fehlender UNIFAC-Parameter

(Verweise in Kapitel 5.1.2.4, Anhang C.4)

Tabelle A-36: NRTL-Parameter des Stoffsystems TRI-MA und Datenregression der UNIFAC-Wechselwirkungsparameter

NRTL-Parameter [419]		UNIFAC-Parameter (Regression)	
$a_{TRI,DMM}$	0,3	$\Psi_{(CH_2O)_3,C_3H_8O_2}$	142,2
$a_{DMM,TRI}$	0,3	$\Psi_{C_3H_8O_2,(CH_2O)_3}$	-22,0
$b_{TRI,DMM}$	251,45	-	-
$b_{DMM,TRI}$	33,22	-	-

DME-Variante 1: Zerlegung in vorhandene UNIFAC-Gruppen

DME kann in die UNIFAC-Gruppen CH_3O - und $-CH_3$ zerlegt werden. Während CH_3O - bereits in Aspen Plus® vorliegt, muss die Gruppe $-CH_3$ noch ergänzt werden, welche aber unmittelbar auf $-CH_2$ - zurückgeführt werden kann. Nach Fredenslund et al. [474] werden $-CH_3$ und $-CH_2$ - (und auch $=CH$ -) der Alkangruppe untergeordnet. Alle Untergruppen unterscheiden sich nur in den Oberflächen- und Volumenparametern. Die entsprechenden Parameter nach Fredenslund et al. [474] für die $-CH_3$ -Gruppe wurden daher der Tabelle A-32 im Anhang E.5 hinzugefügt und alle Wechselwirkungsparameter von der $-CH_2$ -Gruppe übernommen (vgl. Tabelle A-33). Damit lässt sich DME vollständig beschreiben.

Variante 2: Entwicklung einer autonomen Gruppe mittels Regression

Analog zu Wasser, Methanol, Trioxan und Methylal könnte Dimethylether auch als autonome Gruppe C_2H_6O definiert werden. Dementsprechend fehlen aber alle zugehörigen UNIFAC-Parameter, die durch experimentelle Daten bestimmt werden müssen. Diese existieren in der Literatur allerdings bisher nur für die benötigten Stoffsysteme DME- H_2O und DME-MeOH. [485, 748-750]. Tabelle A-37 enthält binäre NRTL-Parameter für die beiden Stoffsysteme, welche aus den Datenbanken von Aspen Plus® [651] entnommen wurden. Die jeweiligen UNIFAC-Parameter für DME können damit unter Verwendung des Daten-Regressions-Systems bestimmt werden.

Tabelle A-37: NRTL- und UNIFAC-Parameter der Stoffsysteme DME-W und DME-MeOH

NRTL-Parameter [651]		UNIFAC-Parameter (Regression)	
α_{DME-W}	-0,223052	$R_{C_2H_6O}$	1,23
α_{W-DME}	3,59543	$Q_{C_2H_6O}$	0,418
b_{DME-W}	611,456	$\Psi_{C_2H_6O, H_2O}$	-447,4
b_{W-DME}	-550,5	Ψ_{H_2O, C_2H_6O}	80,3
c_{DME-W}	0,362916	$\Psi_{C_2H_6O, MeOH}$	-364,1
$\alpha_{DME-MeOH}$	2,4526	Ψ_{MeOH, C_2H_6O}	-69,4
$\alpha_{MeOH-DME}$	-1,2715	-	-
$b_{DME-MeOH}$	-541,8811	-	-
$b_{MeOH-DME}$	480,9184	-	-
$c_{DME-MeOH}$	0,3	-	-

Die Modellierung des Stoffsystems DME-W ist aufgrund der vorliegenden Mischungslücke weitaus komplexer als das von DME-MeOH, weshalb dafür möglichst viele Regressionsparameter verwendet werden sollten. Neben den beiden Wechselwirkungsparametern des Systems wurde deswegen zusätzlich der Oberflächen- und Volumenparameter der DME-Gruppe für die Regression gewählt. Anschließend wurden mit dem erhaltenen Oberflächen- und Volumenparameter die Regression der Wechselwirkungsparameter des Stoffsystems DME-MeOH durchgeführt.

Vergleich der Varianten

Da nur die experimentellen Daten der Stoffsysteme DME- H_2O [748, 749] und DME-MeOH [750] (bezogen aus der Datenbank NIST TDE [485]) vorliegen, wurden diese mit Variante 1 und 2 verglichen. In Abbildung A-20 und Abbildung A-21 sind deshalb die Phasendiagramme beider Varianten dargestellt sowie die Daten der NRTL-Methode, welche Grundlage für die Regression von Variante 2 sind.

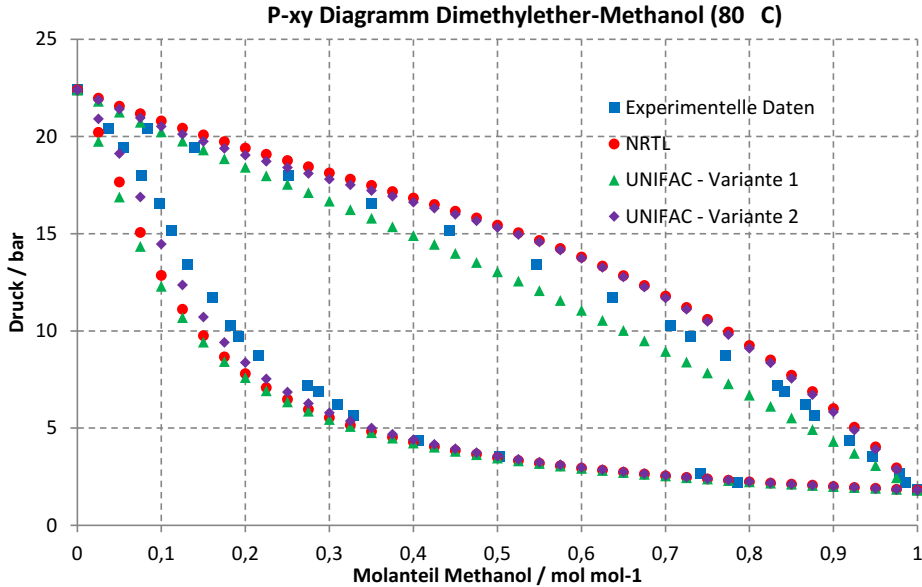


Abbildung A-20: Vergleich der Phasengleichgewichte von Variante 1 und 2 anhand experimenteller Daten [748, 749] für das Stoffsystem DME-MeOH bei $T = 80\text{ °C}$

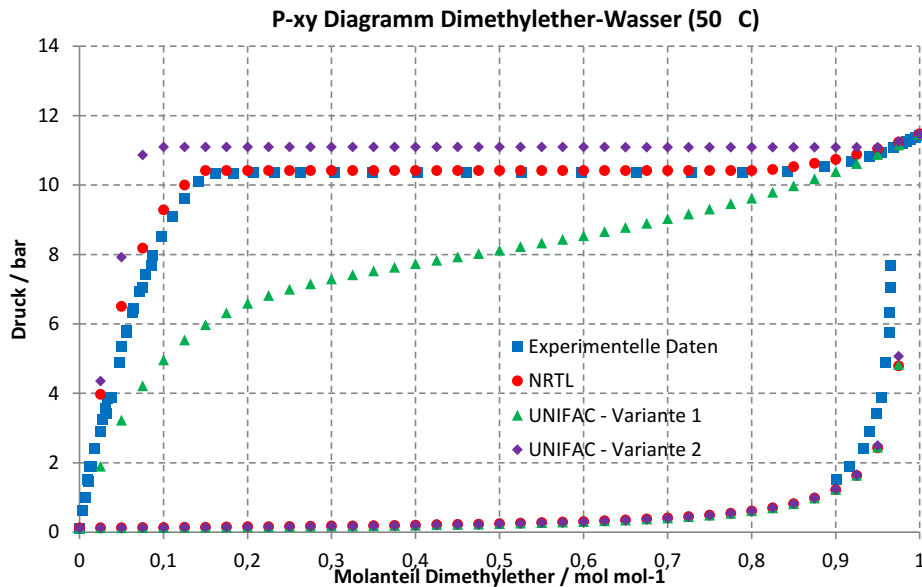


Abbildung A-21: Vergleich der Phasengleichgewichte von Variante 1 und 2 anhand experimenteller Daten [750] für das Stoffsystem DME-W bei $T = 50\text{ °C}$

Für das Stoffsystem DME-MeOH ist zu erkennen, dass die Phasengleichgewichte bezüglich der NRTL-Methode und der Datenregression (UNIFAC-Methode) annähernd übereinstimmen. Variante 1 und

2 verfehlen die experimentellen Daten nur geringfügig und können diese daher beide repräsentieren. Am Stoffsystem DME-W (Abbildung A-21) sind allerdings größere Abweichungen ersichtlich. Hier liefert die NRTL-Methode im Vergleich zu den experimentellen Daten die besten Ergebnisse. Die Zerlegung von DME in die bereits bestehenden Molekülgruppen (Variante 1) führt hingegen dazu, dass die Mischungslücke des Stoffsystems nicht korrekt modelliert werden kann. Variante 2 kann diesen Bereich weitaus besser beschreiben, erreicht die experimentellen Daten aufgrund der Regression aber nicht so präzise wie die NRTL-Methode.

E.9. Verfahrenstechnische Auslegung der Kompressionskältemaschine

(Verweise in Kapitel 3.2.2.1, 5.3.3, 5.3.4)

Die Kompressionskältemaschine wird für Anlagenkomponenten eingesetzt, welche bei einer Temperatur von $< 30\text{ °C}$ arbeiten. Die Kompressionskältemaschine wurde nach dem von Otto [272] entwickelten Kühlkreislauf ausgelegt. Abbildung A-22 zeigt den Kühlkreislauf der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Kompressionskältemaschine mit einem beispielhaften Verbraucher, bei dem Wasser von 25 °C auf -30 °C gekühlt wird.

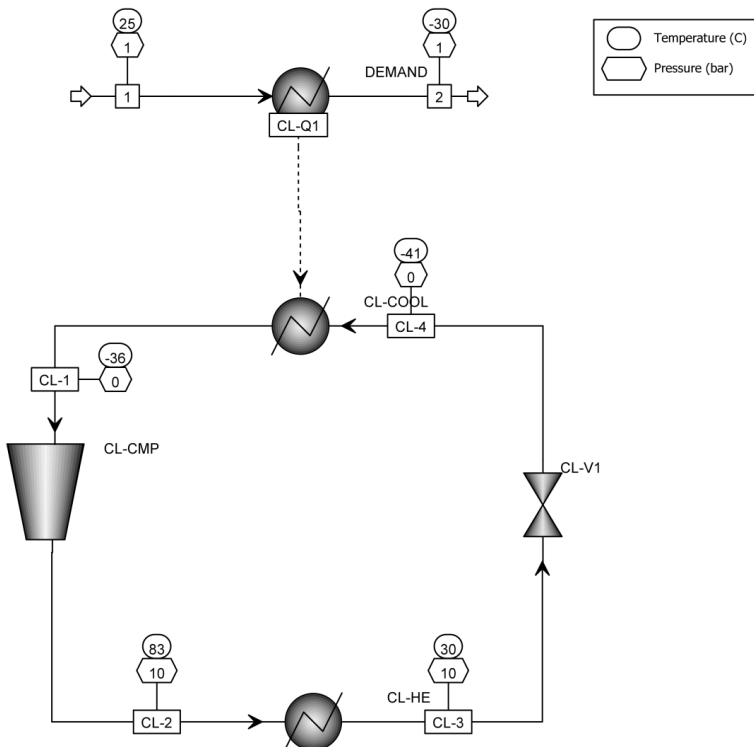


Abbildung A-22: Kompressionskältemaschine

Der Druck auf der Niederdruckseite (oberer Teil), wird entsprechend über das Ventil CL-V1 geregelt, dass die Temperaturdifferenz zwischen dem ausgehenden kalten Strom am Verbraucher (vgl. Abbildung A-22 Wärmetauscher DEMAND, Strom 2) und dem eingehenden kalten Strom im

Kühlkreislauf (vgl. Abbildung A-22 Wärmetauscher CL-COOL, Strom CL-4) 10,5 K beträgt. Weiterhin wird der Massenstrom entsprechend geregelt, dass die Temperaturdifferenz zwischen ausgehendem und eingehendem kaltem Strom ($T_{CL-1}-T_{CL-4}$) 5,5 K entspricht. So wird gewährleistet, dass das verdampfte Kühlmittel leicht überhitzt ist, und im Verdichter CL-CMP nicht auskondensiert. Der Verdichter verdichtet das Kühlmittel auf 9,501 bar. Dieser Wert weicht von dem nach Otto [272] ab, da Otto [272] in seinen Modellen zum Auskondensieren des verdichteten Kühlmittels durch den Wärmetauscher CL-HE Wasser mit einer niedrigeren Temperatur verwendete. In dem entwickelten Kühlkreislauf wird Wasser mit einer Temperatur von 20 °C (vergleiche Tabelle 3-1) zum Kühlen des verdichteten Kühlmittels verwendet. Der Wärmetauscher CL-HE unterkühlt das auskondensierte Kühlmittel um 7,5 K. Auf eine Modellierung des Verdichters als Kompressor mit Zwischenkühlung wurde, um Konvergenzprobleme zu vermeiden, verzichtet. Als Kühlmittel wurde R134a ($C_2H_2F_4$) verwendet. Dieses wurde für alle Temperaturbereiche unabhängig von den Betriebstemperaturen verwendet, um Konvergenzprobleme durch eine Kaskadenschaltung mit unterschiedlichen Kühlmitteln zu vermeiden. Als thermodynamisches Modell wurde das *REFPROP*-Modell (*Refrigerants, Hydrocarbons and Natural Gas Systems*) verwendet [272]. Kompressionskältemaschinen sind Stand der Technik (TRL > 9) zur industriellen Kühlung.

E.10. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von Methanol aus H_2 und CO_2

(Verweis in Kapitel 5.3.1 und 5.4)

Verfahrensbeschreibung

Das Verfahrensfleißbild ist in Abbildung 5-14 auf Seite 118 dargestellt. H_2 und CO_2 werden der Anlage in einem bestimmten Mengenverhältnis zugeführt, sodass sich unter Berücksichtigung der Rückführungen am Eintritt des Reaktors R-1 ein molares $H_2:CO_2$ -Verhältnis von 4 einstellt [272]. Die Wahl dieses Wertes ist zwar thermodynamisch schlüssig (leicht überstöchiometrisch), der Einfluss auf Nebenprodukte ist allerdings kaum untersucht. Industriell werden höhere $H_2/(CO_2+CO)$ -Verhältnisse von 8-10 gefahren.

Die auf 80 bar verdichteten Edukte werden vor dem Eintritt in den Reaktor R-1 im Wärmeübertrager W-1 auf 230 °C vorgewärmt, da konventionelle $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren erst oberhalb dieser Temperatur arbeiten [25, 294]. Die Lage des Gleichgewichtes und die daraus resultierende Produktzusammensetzung wird in der Simulation durch die Minimierung der freien Gibbs-Energie bestimmt, wofür in Aspen Plus® das Reaktormodell *R-Gibbs* zur Verfügung steht. Da die Reaktionen nach Gleichung 5-18 bis 5-20 in der Summe stark exotherm sind, muss der Reaktor R-1 auf die Betriebstemperatur von 250 °C gekühlt werden, wobei die abgeführte Wärme zur Erzeugung von Mitteldruckdampf genutzt wird. Verwendung des durch die Reaktorkühlung entstehenden Dampfes für Destillation ist Stand der Technik [298].

Das Reaktorausstrittsgemisch kondensiert bei der Eduktvorwärmung im Wärmeübertrager W-1 bereits leicht aus (erkennbar an dem Knick in Abbildung A-23) und wird im Wärmeübertrager W-2 zur Erzeugung von Niederdruckdampf weiter auf 135 °C abgekühlt.

Im Behälter B-1 erfolgt bei rund 80 °C und 75 bar die Auftrennung in Gas- und Flüssigphase. Die Gasphase besteht überwiegend aus nicht umgesetzten Edukten, welche im Verdichter V-3 auf 80 bar

rückverdichtet werden. Das in der aus Methanol und Wasser bestehenden Flüssigphase (Rohmethanol) gelöste Kohlenstoffdioxid entweicht größtenteils im Behälter B-2 (55 °C, 1 bar) und wird im Verdichter V-4 ebenfalls auf 80 bar rückverdichtet. Nach der Vorwärmung in den Wärmeübertragern W-5 und W-3 wird das zu rund 36 Gew.-% Wasser enthaltende Rohmethanol (Flüssigphase von Behälter B-2) in der Kolonne K-1 aufgereinigt. Restliches im Rohmethanol gelöstes CO₂ reichert sich am Kolonnenkopf an und wird über die Gasphase des Purge-Abscheiders B-3 abgetrennt. In der Flüssigphase des Behälters B-3 fällt Methanol mit einer Reinheit von 99,9 Gew.-% an und kann so als Feed für die nachgeschaltete Formaldehydsynthese verwendet werden [148]. Der Reboiler der Kolonne K-1 ist der einzige Verbraucher von thermischer Energie. Tabelle A-38 bietet eine Übersicht über alle Wärmequellen und -senken des Verfahrens.

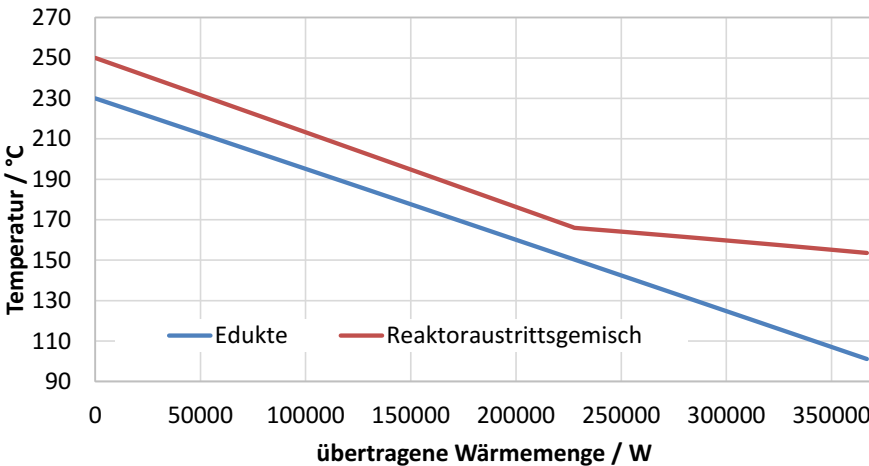


Abbildung A-23: Temperaturverläufe im Wärmeübertrager W-1 aus Abbildung 5-14 für eine Anlagenkapazität von rund 730 kg_{MeOH}/h

Tabelle A-38: Wärmequellen und -senken der Methanol-Synthese aus H₂ und CO₂

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

Bei den nicht gelisteten Wärmeübertragern handelt es sich um Luftkühlung, sofern in ihnen kein Wärmeaustausch zwischen zwei direkt am Prozess beteiligten Strömen stattfindet. Dem Prozess muss kein Dampf zugeführt werden, da der Wärmeübertrager W-2 mehr Wärme abgibt als zur Sumpfheizung der Kolonne K-1 benötigt wird.

E.11. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von DME aus Methanol

(Verweise in Kapitel 5.3.2)

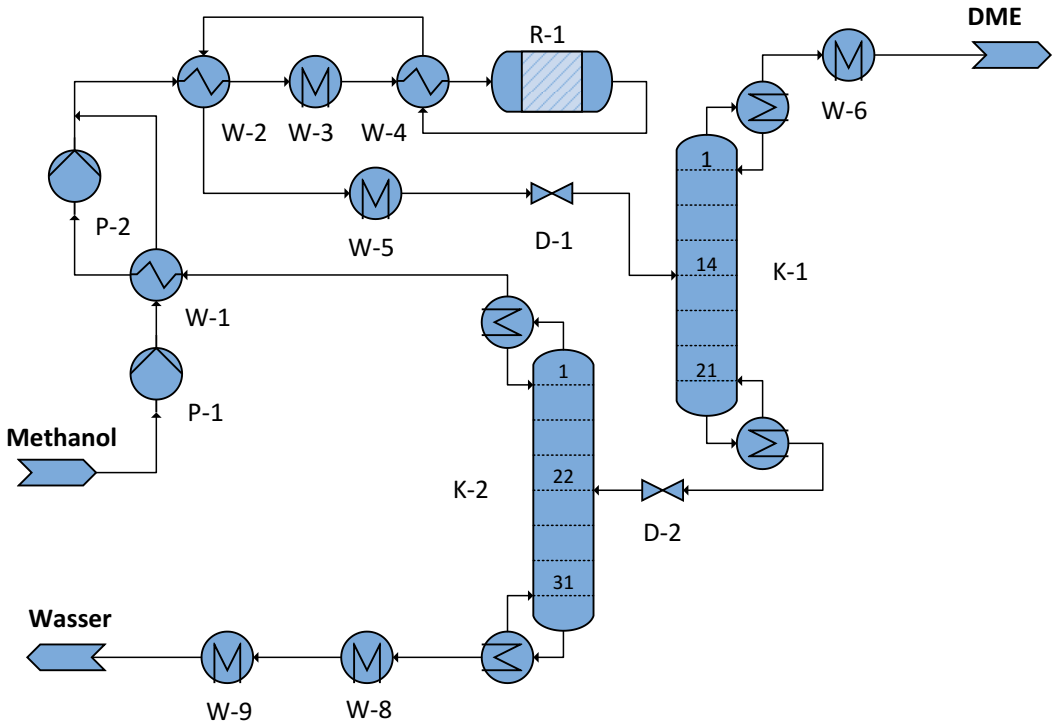


Abbildung A-24: Verfahrensfließbild der DME-Synthese aus Methanol

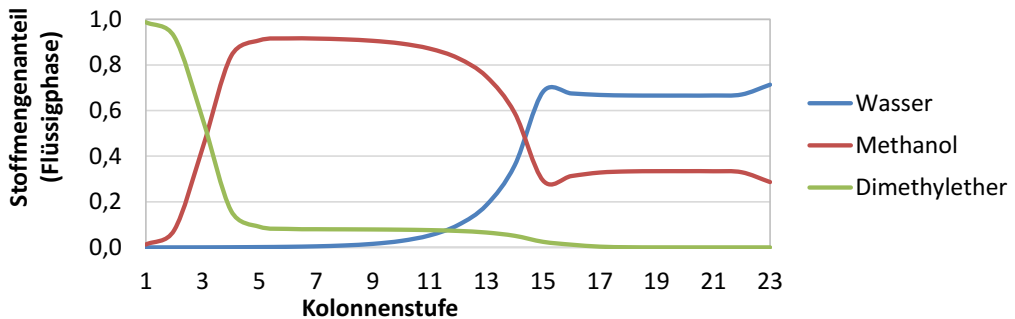


Abbildung A-25: Konzentrationsprofile der Kolonne K-1 aus Abbildung A-24

Verfahrensbeschreibung

Das Edukt Methanol liegt zufolge der Prozesskette bei 1 bar vor (siehe Kapitel 5.3.1) und wird nach der Verdichtung auf den Reaktordruck von 15,5 bar (Pumpe P-1) im Wärmeübertrager W-1 vorgewärmt. Zur Vorwärmung wird gasförmiges, nicht umgesetztes Methanol aus dem Kopf der Kolonne K-2 verwendet, welches im Wärmeübertrager W-1 vollständig kondensiert. Somit kann eine

energetisch deutlich günstigere Pumpe anstelle eines Verdichters zur Rückverdichtung dieses Methanolstromes auf 15,5 bar eingesetzt werden. Zur weiteren Vorwärmung wird Mitteldrucksattdampf benötigt, um den Dampfanteil des bei ca. 150 °C siedenden Methanols im Wärmeübertrager W-3 von 0 auf 75 % zu erhöhen. Das mit 380 °C aus dem adiabaten Reaktor R-1 austretende Gemisch aus DME, Methanol und Wasser ist nur in der Lage, die Edukte bis auf 150 °C (W-2) bzw. 260 °C (W-4) vorzuwärmen. Der Reaktor R-1 wird ähnlich wie der Reaktor der Methanolsynthese als Gibbs-Reaktor in Aspen Plus® modelliert, da die DME-Bildung aus Methanol eine typische Gleichgewichtsreaktion ist[291]. Am Kopf der bei 10 bar betriebenen Kolonne K-1 wird DME mit einer Reinheit von 99,9 Gew.-% abgezogen und kann nach anschließender Kühlung in flüssiger Form gespeichert werden. Die im ternären Stoffsystem DME-Methanol-Wasser bei niedrigen Methanolgehalten auftretende Mischungslücke (siehe Abbildung A-26) wird bei dem Trennvorgang in der Kolonne K-1 umgangen, was aus Abbildung A-25 ersichtlich wird. Niedrige Methanolgehalte von weniger als 10 Mol.-% werden erst in der Nähe des Kolonnenkopfes erreicht und liegen somit außerhalb der aus dem Binärsystem DME-Wasser resultierenden Mischungslücke. Der die Kolonne K-1 verlassende Sumpfstrom wird in der Kolonne K-2 bei 7 bar in Wasser und Methanol aufgetrennt. Dieser Druck wird gewählt, um den Reboiler der Kolonne K-2 mit Mitteldrucksattdampf beheizen zu können und gleichzeitig frisches Methanol im Wärmeübertrager W-1 ausreichend vorzuwärmen. Die Wärmequellen und -senken des vorgestellten Verfahrens sind in Tabelle A-39 aufgeführt.

Die in Abbildung A-26 dargestellte Mischungslücke wurde mit dem NRTL-Modell in Aspen Plus® für einen Druck von 10 bar berechnet.

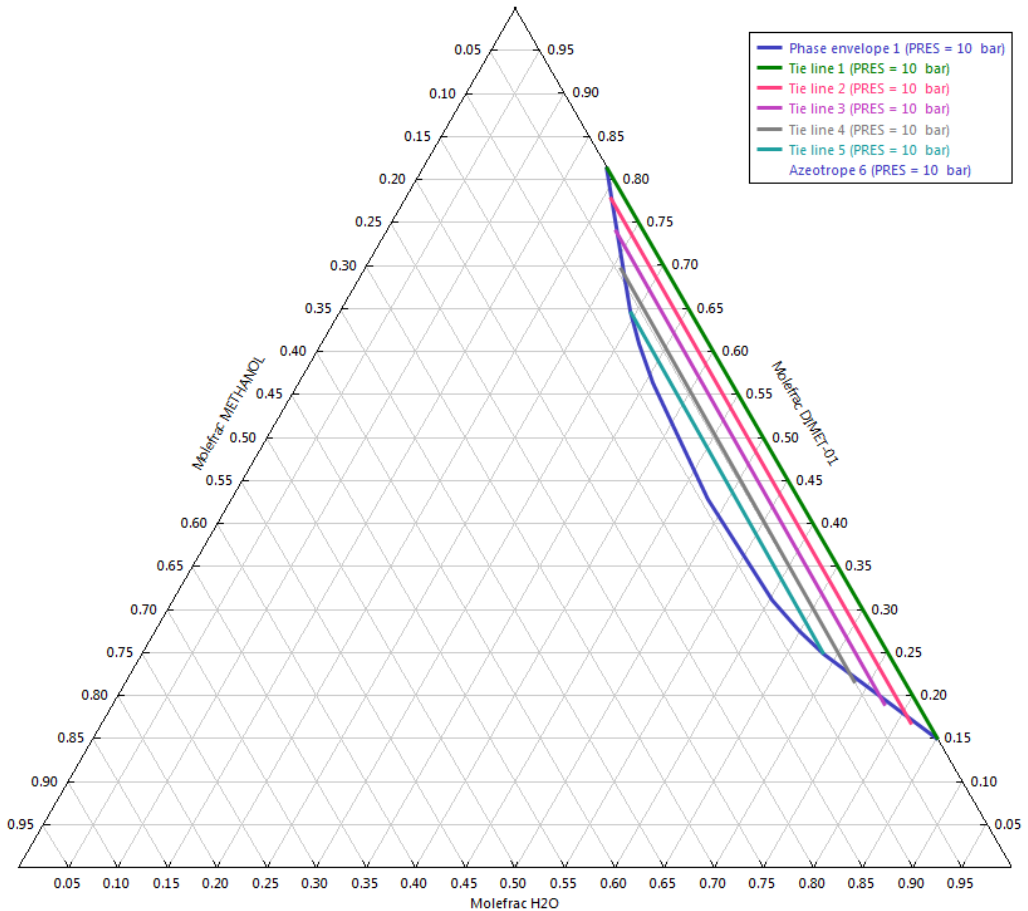


Abbildung A-26: Mischungslücke (blaue Linie) im ternären System DME-MeOH-W bei 10 bar

Die in Abbildung A-26 dargestellte Mischungslücke wurde mit dem NRTL-Modell in Aspen Plus® für einen Druck von 10 bar berechnet.

Tabelle A-39: Wärmequellen und -senken der DME-Synthese aus Methanol

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg DME	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Dampferzeuger W-5	- 0,514	135	Niederdruckdampf
Dampferzeuger W-8	- 0,057	135	Niederdruckdampf
Verdampfer W-3	1,142	153	Mitteldruckdampf
Verdampfer Kolonne K-1	0,160	152	Mitteldruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	0,662	165	Mitteldruckdampf

E.12. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von Ethanol aus DME/H₂/CO₂

(Verweise in Kapitel 5.3.3)

Verfahrensbeschreibung

Nach weitestgehender Aufheizung des Eduktstroms des RWGS-Reaktors R-2 durch Wärmeintegration erfolgt eine elektrische Aufheizung auf 1000 °C. Die Produktverteilung des adiabaten RWGS-Reaktors wird durch Minimierung der Gibbs'schen Energie bestimmt. (vgl. Anhang B.10). Das im RWGS-Reaktor gebildete Stoffgemisch aus H₂ (58,2 Mol.-%), CO (14,4 Mol.-%), CO₂ (0,03 Mol.-%), CH₄ (0,09 Mol.-%) und H₂O (15,6 Mol.-%) wird nach Wasserabtrennung und Verdichtung zusammen mit dem DME-Eduktstrom dem Reaktor R-1 zugeführt. Die Produktverteilung des Reaktors R-1 wird ebenfalls durch Minimierung der Gibbs'schen Energie bestimmt und ist in Tabelle A-40 aufgeführt.

Tabelle A-40: Molare Produktverteilung des Ethanol-Synthesereaktors

DME	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Methylacetat	Methanol	Ethylacetat	Ethanol
0,00	0,239	0,00	0,132	0,09	0,00	0,00	0,02	0,517

Sowohl die Reaktorabwärme als auch die Abkühlung des Produktstroms wird zur Erzeugung von Mitteldrucksattdampf verwendet. Nach Drosselung auf 30 bar werden in der Kolonne K-1 zunächst die leichten Komponenten abgetrennt. Der Rückführstrom dieser Kolonne besteht hauptsächlich aus CO₂ (28,4 Mol.-%), H₂ (51,5 Mol.-%) und CH₄ (20,0 Mol.-%) und wird zu 75 % zum RWGS-Reaktor R-2 und zu 25 % zum autothermen Reformier (ATR) R-3 geführt. Die Aufteilung ist notwendig, da es sonst zur Anreicherung von CH₄ kommt. Dem ATR wird zusätzlich so viel Wasser zugeführt, dass das H₂O/C-Verhältnis 0,6 beträgt. Die O₂-Zufuhr des ATR wird so geregelt, dass sich im Reaktorausstritt eine Temperatur von 950 °C einstellt.

Da die Kolonne K-1 bei 30 bar betrieben wird, muss der Rückführstrom nicht verdichtet werden. Für den Verdampfer der Kolonne K-1 wird Hochdrucksattdampf benötigt. Nach Drosselung des Sumpfstroms der Kolonne K-1 auf 1 bar wird dieser der Kolonne K-2 zugeführt. Mit 71,86 °C entspricht die Kondensatortemperatur der Kolonne K-2 ziemlich genau der Temperatur des binären Azeotropes Ethanol-Ethylacetat von 71,47 °C. Kopf- und Sumpftemperatur der Kolonne K-2 haben nur eine Temperaturdifferenz von knapp 6 K. Trotz des hohen Rücklaufverhältnisses von fast 20 kann der Wärmebedarf des Verdampfers prozessintern durch Mitteldrucksattdampf gedeckt werden. Der Kopfstrom der Kolonne K-1 wird ebenfalls zum ATR geführt.

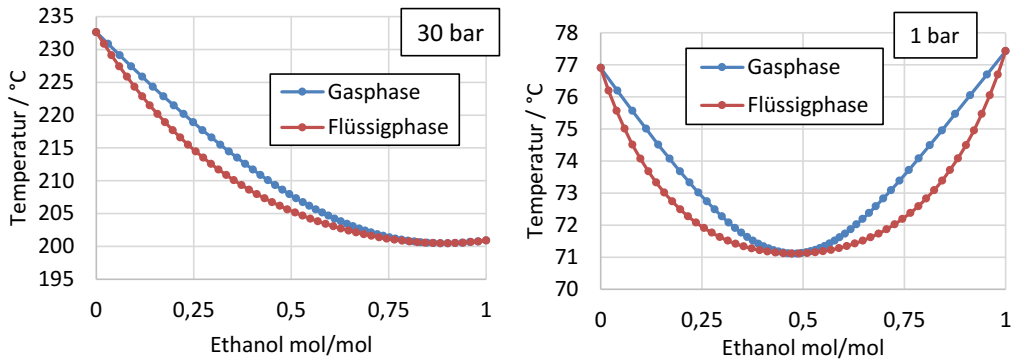


Abbildung A-27: Phasendiagramme: Binäres Ethanol-Ethylacetat-Azeotropes bei 30 bar und 1 bar

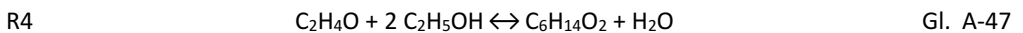
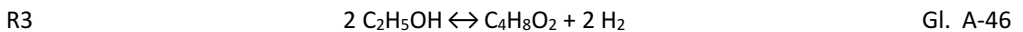
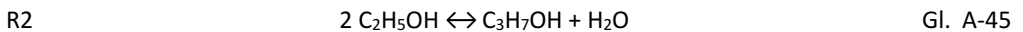
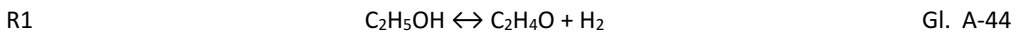
Tabelle A-41: Wärmequellen und –senken der Ethanolsynthese aus DME, H₂ und CO₂

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg Ethanol	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Ethanolreaktor	-2,153	205	Mitteldruckdampf
Dampferzeuger W-2	-0,250	205-185	Mitteldruckdampf
Dampferzeuger W-5	-0,056	167-135	Niederdruckdampf
Dampferzeuger W-7	-0,027	156-135	Niederdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-1	0,421	200	Hochdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	0,629	78	Niederdruckdampf
Kältemaschine	-0,619	64-30	Kühlwasser

E.13. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von 1-Butanol aus Ethanol

(Verweise in Kapitel 5.3.4)

Kinetik für Aldolkondensation zu 1-Butanol aus Ethanol [348]



$$R_1 = k_1 \exp(-E_1 \cdot R^{-1}T^{-1}) \cdot c_{\text{Ethanol}} \quad \text{Gl. A-48}$$

$$R_2 = k_2 \exp(-E_2 \cdot R^{-1}T^{-1}) \cdot c_{\text{Ethanol}}^2 \quad \text{Gl. A-49}$$

$$R_3 = k_3 \exp(-E_3 \cdot R^{-1}T^{-1}) \cdot c_{\text{Ethanol}}^2 \quad \text{Gl. A-50}$$

$$R_4 = k_3 \exp(-E_4 \cdot R^{-1}T^{-1}) \cdot c_{\text{Ethanol}}^2 \cdot c_{\text{Acetaldehyd}} \quad \text{Gl. A-51}$$

Tabelle A-42: Kinetische Parameter für Aldolkondensation von Ethanol zu Butanol nach [348]

k_1	3,63542e-07
k_2	4,26131e-07
k_3	6,17586e-07
k_4	1,62933e-06
E_1	75922000 J kmol ⁻¹
E_2	12552400 J kmol ⁻¹
E_3	18222200 J kmol ⁻¹
E_4	196,73581 J kmol ⁻¹

Berechnung der Katalysatordichte und des Volumenanteils des Katalysators im Reaktor für die Aldolkondensation von Butanol aus Ethanol:

Nach Riittonen et al. [348] beträgt die Reaktorlänge 16 mm, wovon 7 mm durch den Katalysator eingenommen werden. Der Volumenanteil des Katalysators im Reaktor beträgt somit $7/16 = 43,75\%$. Riittonen et al. [348] verwenden einen Katalysator bestehend aus 5 Gew.-% Kupfer und 95 Gew.-% Al_2O_3 . Mit einer Kupferdichte von $8,96 \text{ g/cm}^3$ und einer Al_2O_3 -Dichte von $3,95 \text{ g/cm}^3$ beträgt die Materialdichte des Katalysators $4,069 \text{ g/cm}^3$.

Verfahrensbeschreibung

Das entwickelte Verfahren ist in Abbildung 5-16 auf Seite 124 dargestellt. Im Reaktor werden 97,24 Mol.-% des Ethanols umgesetzt. Der Produktstrom besteht aus 2,2 Mol.-% Ethanol, 5 ppb Acetaldehyd, 31,6 Mol.-% Butanol, 11,5 Mol.-% Ethylacetat, 45 ppb 1,1-Diethoxyethan, 23 Mol.-% H_2 und 31,6 Mol.-% H_2O . Durch Minimierung der Gibbs'schen Energie würde sich der Produktstrom aus 49,9 Mol.-% Butanol und 49,9 Mol.-% H_2O zusammensetzen. Anschließend erfolgt im Phasentrenner das Abtrennen von entstandenem H_2 (Gl. 5-25 und Gl. 5-26) bei 1 atm und $-21,53^\circ\text{C}$. Die Betriebstemperatur des Phasentrenners wurde dabei als Funktion des Stoffmengenanteils an Wasser im gasförmigen Ausgangsstrom des Phasentrenners bestimmt, wobei diese 99,5 Mol.-% betragen soll. Zur Kühlung des Phasentrenners (F-1 in Abbildung 5-16) ist eine Kompressionskältemaschine (siehe Anhang E.9) notwendig. Im nachfolgenden Dekanter wird Wasser mit einer Reinheit von 99,9 Mol.-% abgetrennt. Voraussetzung für diese Trennung ist eine unterschiedliche Polarität der zu trennenden Stoffe. Wasser ist polar. Der Anteil an unpolarem Butanol im Gemisch am Eingang des Dekanters (D-1 in Abbildung 5-16) beträgt 41,1 Mol.-%. Durch die polaren Komponenten im Gemisch (Ethanol 2,9 Mol.-%, Ethylacetat 14,8 Mol.-% und Acetaldehyd 6 ppb) verbleibt ein Stoffmengenanteil von 2,8 Mol.-% Wasser am Ausgang des Dekanters im Gemisch. In der Destillationskolonne K-1 werden 99,9 Mol.-% des zugeführten 1-Butanols mit einer Reinheit von 99,9 Mol.-% ($>99,9 \text{ Gew.-%}$) über den Sumpf abgezogen. Die Nebenprodukte sowie nicht umgesetztes Ethanol verlassen die Kolonne über Kopf. Das molare Verhältnis von Kopf- zu Sumpfstrom ist 0,47. Der Ethanolanteil des Kopfstroms beträgt lediglich 1,4 Gew.-%, der Ethylacetat-Anteil dagegen 95,9 Gew.-%. Deshalb wird von einer weiteren destillativen Auftrennung abgesehen.

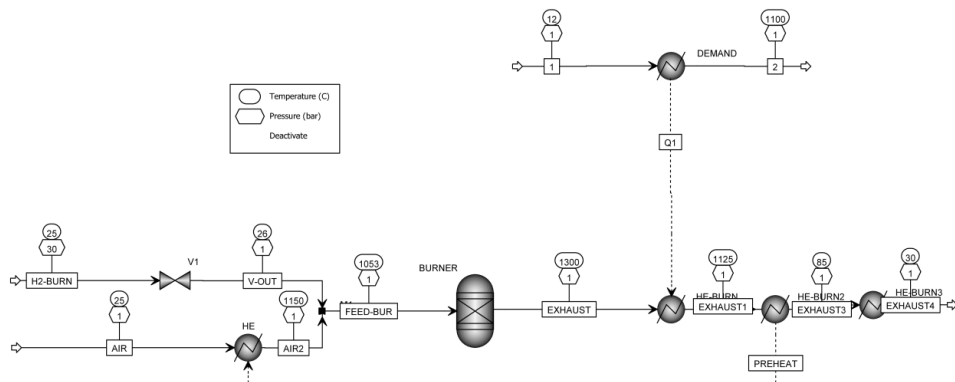


Abbildung A-29: Verfahrensfliessbild des Wasserstoff-Brenners

Der Brenner wird in Aspen Plus® durch einen adiabaten *RGibbs*-Reaktor modelliert. Der Brenner wird bei einem Betriebsdruck von 1 atm betrieben. Die Ausgangstemperatur des Reaktors wird durch Regelung der zugeführten Luft (vgl. Abbildung A-29, Stream AIR) auf 1300 °C eingestellt, um die NO_x Bildung zu minimieren. Auch Selvatico et al. [514] haben einen Brenner als adiabaten *RGibbs*-Reaktor in Aspen Plus® modelliert und die Ausgangstemperatur über den zugeführten Sauerstoff auf 1300 °C reguliert. Der Stoffstrom an H₂ (vgl. Abbildung A-29 Stream H2-BURN) ist entsprechend geregelt, dass die Temperatur des Abgases am Ausgang des ersten Wärmetauschers HE-BURN (Stream Exhaust1) eine Temperaturdifferenz von 25 K zum Ausgangsstrom des Verbrauchers aufweist (Stream 2). Diese Temperaturdifferenz weist auch das Heizmittel *Fired Heat* auf, welches in Aspen Plus® zum Heizen auf hohe Temperaturen verwendet werden kann (aber im Rahmen der entwickelten Methodik nicht aus dem Verbundstandort bezogen werden kann und deshalb nicht verwendet wird). Die verbleibende Wärme wird über die Wärmetauscher HE-BURN2 und HE zum Vorheizen des eingehenden Luftstroms verwendet. Die Luft hat eine angenommene Zusammensetzung von 21 Vol.-% Sauerstoff und 79 Vol.-% Stickstoff [514]. Es wird eine vollständige Verbrennung angenommen, so dass die Ausgangsprodukte des Reaktors H₂O, O₂, N₂, NO und NO₂ sind. Bei den gewählten Randbedingungen besteht das Abgas aus 2 Mol.-% NO₂, 7ppm NO, 77,6 Mol.-% N₂, 18,9 Mol.-% O₂ und 3,4 Mol.-% H₂O. Als thermodynamisches Modell wurde *RKS-BM* verwendet. Der TRL des Wasserstoff-Brenners wird auf 8-9 geschätzt. Dies hat keine Auswirkung auf die technologische Bewertung der Synthesewege.

E.15. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von iso-Oktanol aus 1-Butanol

(Verweise in Kapitel 5.3.6)

Tabelle A-43: Wichtige Azeotrope bei der iso-Oktanolsynthese bei 1 atm

Temperatur °C	H ₂ O Mol.-%	Butanal Mol.-%	Butanol Mol.-%	Iso- Oktanal Mol.-%	Iso- Oktanol Mol.-%	Buttersäure Mol.-%	Buttersäure- N-Butylester Mol.-%
68,58	0,2814	0,7186	0	0	0	0	0
93,59	0,7795	0	0,2205	0	0	0	0
93,70	0,8706	0	0	0,1294	0	0	0
97,13	0,9308	0	0	0	0,0692	0	0
99,83	0,9767	0	0	0	0	0,0233	0
90,34	0,8335	0	0	0	0	0	0,1665
161,44	0	0	0	0,4075	0	0,5925	0
160,22	0	0	0	0	0	0,5326	0,4674

E.16. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von Formalin aus Methanol

(Verweise in Kapitel 5.3.7)

Kinetisches Modell

Zur Beschreibung der Reaktionen wird die von Panzer und Emig [610] gegebene Kinetik bei 600 °C verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_i sind durch die folgenden Gleichungen definiert. Die entsprechenden kinetischen Parameter sind in Tabelle A-44 gegeben.

$$r_1 = k_1 p_{MeOH} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Gl.

A-5
5

$$r_2 = k_2 p_{FA} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Gl.

A-5
6

$$r_3 = k_3 p_{MeOH} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Gl.

A-5
7

$$r_4 = k_4 p_{O_2}^2$$

Gl.

A-5
8

Tabelle A-44: Korrelationsparameter zur Beschreibung der Kinetik nach Panzer und Emig [610] für die FA-Synthese

i	1	2	3	4
k_i	5,32	0,189	1,156	2,723
Einheit	$\frac{mol}{s \text{ kPa}^{3/2}}$	$\frac{mol}{s \text{ kPa}^2}$	$\frac{mol}{s \text{ kPa}^{3/2}}$	$\frac{mol}{s \text{ kPa}^2}$

Mithilfe der Kinetik werden Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um den Prozess zu optimieren. Abbildung A-30 zeigt den Umsatz an Methanol, Ausbeute und Selektivität von FA bezogen auf

Methanol sowie Stoffmengenanteile am Reaktoraustritt in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Sauerstoff zu Methanol am Reaktoreintritt für $T_{\text{Reaktor}} = 600\text{ °C}$ und $m_{\text{Katalysator}} = 10\text{ g}$.

Der Umsatz an Methanol steigt der veranschaulichten Sensitivitätsanalyse zu Folge mit zunehmendem Stoffmengenverhältnis $n_{\text{O}_2}/n_{\text{MeOH}}$ allerdings sinkt damit auch die Selektivität von FA, weil dadurch die Oxidationsreaktionen (Gl. 5-41 und Gl. 5-42) begünstigt werden. Dementsprechend entsteht CO_2 als unerwünschtes Nebenprodukt, welches aber nur in geringen Anteilen vorliegt. Bei einem unterstöchiometrischen Stoffmengenverhältnis $n_{\text{O}_2}/n_{\text{MeOH}}$ von ca. 0,25 ist die FA-Ausbeute hingegen maximal. Dieses Verhältnis bietet einen optimalen Ausgleich zwischen FA-Bildung und voranschreitender Oxidation.

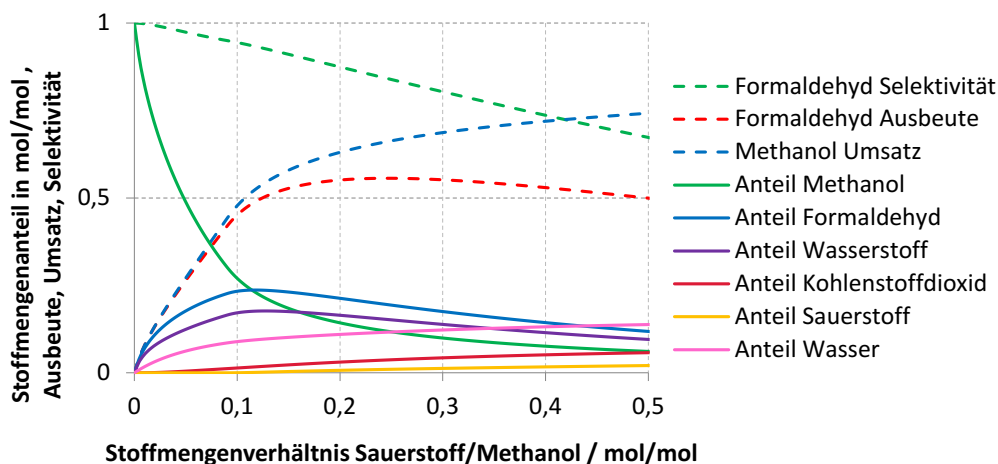


Abbildung A-30: Sensitivitätsanalyse FA-Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis $\text{O}_2/\text{Methanol}$

Auf Basis der Ergebnisse dieser Sensitivitätsanalyse wurde eine weitere Sensitivitätsanalyse durchgeführt, welche sich diesmal auf die Katalysatormasse im Reaktor bezieht. Das zugehörige Diagramm ist in Abbildung A-31 dargestellt. Die Abbildung A-31 zeigt den Umsatz an Methanol, Ausbeute und Selektivität von FA bezüglich Methanol sowie Stoffmengenanteile am Reaktoraustritt in Abhängigkeit der Katalysatormasse für $T_{\text{Reaktor}} = 600\text{ °C}$ und $n_{\text{O}_2}/n_{\text{MeOH}} = 0,25$. Hier lässt sich ein weiteres Optimierungspotential identifizieren, da alle stöchiometrischen Reaktionsgrößen ihr Maximum bei einer Katalysatormasse von ca. 15 g annehmen. In diesem Bereich liegen außerdem ein minimaler Methanolanteil sowie ein maximaler FA- und Wasserstoffanteil am Reaktoraustritt vor.

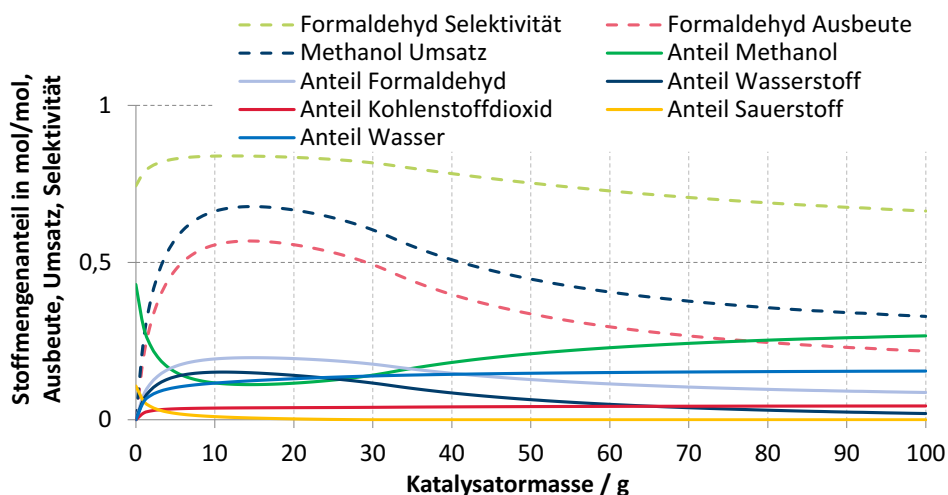


Abbildung A-31: Sensitivitätsanalyse FA-Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit der Katalysatormasse (Reaktorbetthohlraum = 0,5; Methanolzufuhr = 1 kg/s)

Verfahrensbeschreibung

Das Verfahrenskonzept ist in Abbildung 5-18 auf Seite 131 dargestellt. Das Edukt Methanol wird zunächst im Wärmeübertrager W-3 verdampft, mit vorgewärmter Luft vermischt und im Wärmeübertrager W-2 mit Hilfe des Produktstroms des Reaktors weiter auf 600 °C erwärmt. Die Luft liefert den für die im Reaktor R-1 ablaufenden Reaktionen nach Gl. 5-41 und Gl. 5-42 benötigten O₂.

Wegen der verwendeten Kinetik (Gl. A-55 bis Gl. A-58) muss eine Optimierung bezüglich des Stoffmengenverhältnisses von Sauerstoff zu Methanol sowie der Katalysatormenge durchgeführt werden. Diese Aufgabe wurde mit Aspen Plus® gelöst. Da der Eingangsstrom von Methanol 1 kg/s beträgt, wurde die Optimierung für eine Luftzufuhr von 0,5–2 kg/s und einer Katalysatormasse von 1–100 g durchgeführt. Die resultierenden Betriebsgrößen sind in Tabelle A-45 zusammengefasst.

Tabelle A-45: Optimierte Reaktorbetriebsgrößen der Formaldehydsynthese

	Einheit	Optimierung
Eduktmassenstrom MeOH	kg s ⁻¹	1
Luftzufuhr	kg s ⁻¹	1,379
Produktmassenstrom FA	kg s ⁻¹	0,533
Katalysatormasse	g	16,08
MeOH Umsatz	-	0,724
Formaldehyd Ausbeute (bezüglich MeOH)	-	0,569
Formaldehyd Selektivität (bezüglich MeOH)	-	0,787

Theoretisch ließe sich anstelle der Luft auch reiner Sauerstoff, beispielsweise aus der Wasserelektrolyse, einsetzen. In ersten Simulationen bewirkte jedoch schon die Anreicherung der Luft mit

Sauerstoff stark erhöhte Temperaturanstiege auf über 1000 °C, weshalb im Rahmen dieser Arbeit von weiteren Untersuchungen abgesehen wurde. Bereits im Verfahren mit nicht angereicherter Luft wird die freigesetzte Reaktionswärme zur Dampferzeugung abgeführt, um den Anstieg der Temperatur auf 630 °C zu begrenzen. Am Reaktoraustritt liegt Formaldehyd mit einem Anteil von 21,5 Gew.-% im Gasgemisch vor. Neben Formaldehyd enthält das Reaktoraustrittsgemisch auch Wasser und nicht umgesetztes Methanol, weshalb während der abkühlungsbedingten Taupunktunterschreitung im Wärmeübertrager W-3 die Oligomerisierungsreaktionen nach Gleichung 5-3 bis Gleichung 5-6 erstmalig ablaufen und Formaldehyd zum Teil in der Flüssigphase binden. In der technischen Umsetzung müsste an dieser Stelle gegebenenfalls Waschwasser eingespritzt werden, um einem potenziellen Feststoffausfall des Formaldehyds zuvorzukommen. Nach der weiteren Kühlung auf 40 °C (Wärmeübertrager W-4) wird das Reaktoraustrittsprodukt im Absorber K-1 in flüssige und gasförmige Bestandteile aufgetrennt. Dabei werden die in der Gasphase enthaltenen Zielproduktkomponenten Methanol und Formaldehyd mit Wasser ausgewaschen. Die Wassermenge wird dabei so eingestellt, dass Formaldehyd und Wasser am Kolonnensumpf mit einem pauschalen Massenverhältnis von 1:1 vorliegen. Ein geringer Verlust an flüchtigem Methanol über den Kopf des Absorbers K-1 ist jedoch nicht zu vermeiden. Wird reines Wasser zur Gaswäsche eingesetzt, dann sind bis zu 1,65 % des der Anlage zugeführten Methanols im Absorber-Kopfstrom (Restgas) enthalten. Dieser Verlust lässt sich um mehr als 50 % absenken, wenn FA-haltiges Abwasser aus der nachgeschalteten Methylalsynthese anstelle des Frischwassers als Waschflüssigkeit (Absorbens) eingesetzt wird. Der pauschale FA-Gehalt von rund 5 Gew.-% im Abwasser bewirkt, dass Methanol vermehrt in Form von Hemiformalen (Gl. 5-4 und Gl. 5-5) in der Flüssigphase gebunden und somit selektiv aus dem Restgas abgetrennt wird. Selbst das nur ca. 1 Gew.-% Formaldehyd enthaltende Abwasser der Trioxansynthese reduziert den Methanolverlust, wenn es zur Gaswäsche im Absorber K-1 eingesetzt wird. Da in jedem Fall mehr als die zur Gaswäsche erforderliche Menge FA-haltigen Abwassers anfällt, wird diese Maßnahme in den Simulationen routenspezifisch eingebaut. Weitere positive Nebeneffekte sind zudem der minimierte FA-Verlust sowie der reduzierte Aufwand bei der Abwasserbehandlung.

Das Restgas enthält noch rund 21 Mol.-% Wasserstoff und kann daher im Brenner R-2 zur anschließenden Dampferzeugung in den Wärmeübertragern W-5 bis W-7 verbrannt werden [148]. Aufgrund seines niedrigen Sauerstoffgehaltes muss das Restgas zuvor mit Luft vermischt werden. Um alle ablaufenden Verbrennungsreaktionen, wie beispielsweise die Bildung von Stickoxiden, zu berücksichtigen, wird die Produktzusammensetzung und Abwärme des Brenners R-2 mittels Minimierung der Gibbs'schen Energie (Aspen Plus®-Modell *RGibbs*) berechnet. Aus einem hohen Luftüberschuss ($\lambda \approx 2,5$) resultieren Verbrennungstemperaturen von rund 800 °C, wodurch der von Aspen Plus® berechnete Gehalt an Stickoxiden¹⁶ im Abgas bei ca. 100 mg/m³ liegt. Dieser Wert steigt mit einer erhöhten Verbrennungstemperatur an und könnte zu Problemen führen, falls der Brenner als Großfeuerungsanlage eingestuft wird [751]. Am Sumpf des Absorbers B-2 fällt mit Formalin I bereits das erste Zielprodukt der Anlage an. Formalin II wird hingegen in der Kolonne K-2 bis auf 99,5

¹⁶ Stickstoffdi- und Stickstoffmonoxid bezogen auf das wasserfreie Abgasvolumen im Normzustand.

Gew.-% (FA + W) aufgereinigt, da es als Edukt zur Trioxansynthese eingesetzt werden soll [428]. Für die destillative Abtrennung von Methanol aus Formalinlösungen wird an dieser Stelle ein hohes Rücklaufverhältnis von 18,1 benötigt, womit ein erheblicher energetischer Aufwand einhergeht (siehe Tabelle A-46). Bei der Feedvorwärmung im Wärmeübertrager W-8 darf Formalin II nur bis auf 60 °C abgekühlt werden, da langkettige Methylenglykole sonst als Feststoff ausfallen könnten [148]. Das über den Kopf der Kolonne abgetrennte Methanol besitzt eine Reinheit von über 99 Gew.-% und wird dem Reaktor R-1 gemeinsam mit frischem Methanol und Luft zugeführt. Die sich in Abhängigkeit von Zielprodukt und Anlagenfahrweise ergebenden Wärmequellen und -senken veranschaulicht Tabelle A-46.

Tabelle A-46: Wärmequellen- und Senken der Formalinsynthese

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg Formalin			Temperatur- niveau °C	Heiz- / Kühlmedium
	Formalin I a	Formalin I b	Formalin II		
Reaktor R-1	-2,183	-2,119	-2,665	630	Hochdruckdampf
Dampferzeuger W-5	-1,964	-1,830	-2,385	260	Hochdruckdampf
Dampferzeuger W-6	-0,264	-0,256	-0,322	185	Mitteldruckdampf
Dampferzeuger W-7	-0,174	-0,168	-0,212	135	Niederdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	-	-	4,892	99	Niederdruckdampf

E.17. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von Trioxan aus Formalin

(Verweise in Kapitel 5.1.2.5 und Kapitel 5.3.8)

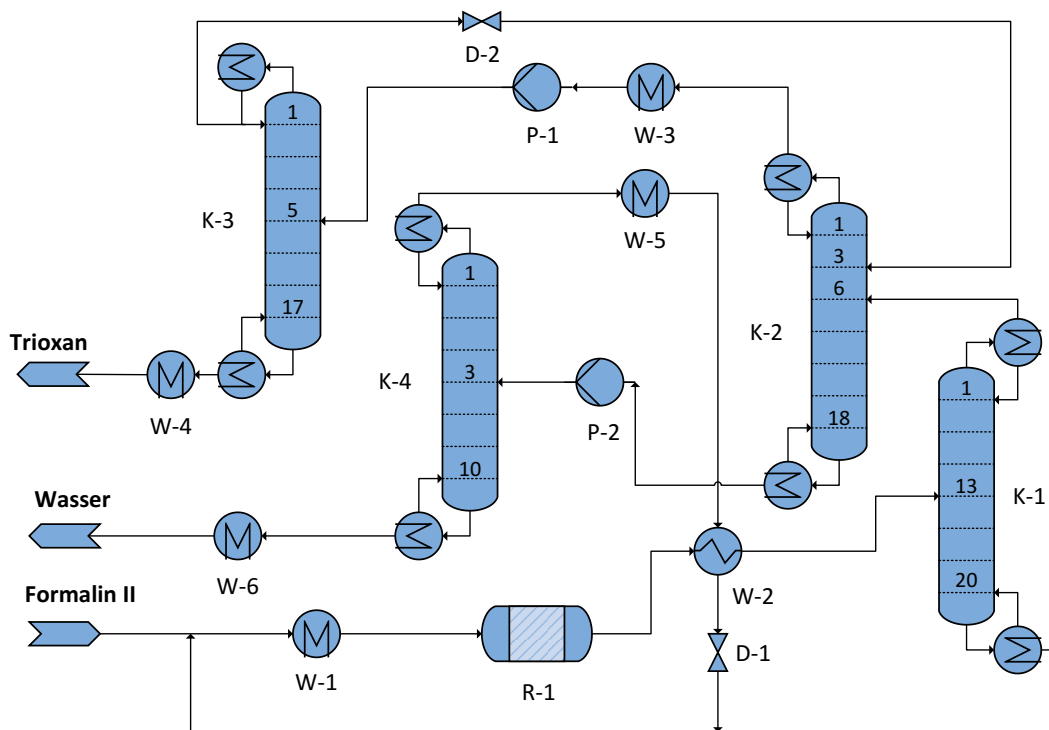


Abbildung A-32: Verfahrensfließbild der Trioxansynthese

Verfahrensbeschreibung

Im realen Verfahren würde die zur homogenen Katalyse eingesetzte schwerflüchtige Schwefelsäure im Kreis gefahren werden (siehe Abbildung A-32: R-1, W-2, Sumpf K-1, W-1) und dadurch die Reaktionszone ausdehnen [428]. Simuliert wird hingegen nur, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion 5-9 bei 90 °C vor dem Eintritt in die Kolonne K-1 einstellt. In der Kolonne selbst werden weiterhin die Oligomerisierungsreaktionen nach den Gleichungen 5-3 und 5-6.

Unter der Annahme, dass die Verweilzeit in einem sehr langen Rohrreaktor deutlich größer ist als im Abtriebsteil der Kolonne K-1, ist diese Vereinfachung bei nicht zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten durchaus gerechtfertigt. Der Wärmeübertrager W-1 kann somit auch als Kühlmantel des Rohrreaktors R-1 aufgefasst werden. Auf den Vorwärmer W-2 könnte aufgrund der verhältnismäßig geringen in ihm übertragenen Wärmemenge auch verzichtet werden. Weiterhin wird das mit einem Anteil von 0,5 Gew.-% im Formalin II enthaltene Methanol nicht berücksichtigt. Vermutlich würde es sich aufgrund seiner Flüchtigkeit am Kopf der Kolonne K-3 anreichern. Gleiches gilt auch für die in geringen Mengen anfallenden leichtflüchtigen Nebenprodukte der Reaktion 5-9, weshalb der Kondensator der Kolonne K-3 in einer realen Anlage möglicherweise einen geeigneten Ort für eine Purge-Entnahme darstellt.

Der Eduktstrom der Anlage (Formalin II) wird zunächst mit einem 30-fach größeren Stoffstrom ähnlicher Zusammensetzung vermischt, welcher in dieser Dimension aufgrund der ungünstigen Lage des Gleichgewichtes von Reaktion 5-9 zurückgeführt wird. Dieser Umlaufstrom besitzt eine Temperatur von 100 °C und wird zur Reaktion im Reaktor R-1 auf 90 °C gekühlt. Der Reaktor selbst wird mithilfe der ermittelten Gleichgewichtskonstante (siehe Abschnitt 5.3.8) in Aspen Plus® als Gleichgewichtsreaktor (Aspen Plus®-Modell *RStoic*) modelliert. Die Zusammensetzung am Reaktoreintritt und -austritt ist in Abbildung 5-21 im Kapitel 5.3.8 dargestellt.

Abbildung A-33 zeigt das ternäre Stoffsystem Formaldehyd-Wasser-Trioxan. Links in Abbildung A-33 sind die Destillationslinien bei einem Druck von 1 bar und rechts ist die druckabhängige Verschiebung des ternären Azeotropes dargestellt. Die dunklen Bereiche kennzeichnen den Feststoffausfall durch langkettige Methylenglykole [752]. Die Achseneinteilung ist in pauschalen Massenanteilen. Die Destillationslinien zeigen eine komplexe Topologie. Der Umgang mit den gezeigten Dreiecksdiagrammen ist von Grützner et al. [429] erklärt: Wie links in Abbildung A-33 gezeigt, existieren zwei binäre und ein ternäres Azeotrop. Letzteres ist der insgesamt niedrig siedenden Knoten im System. Die resultierenden Destillationsgrenzen trennen das System in drei Destillationsbereiche und können nicht mit einem einfachen Destillationsverfahren überwunden werden. Die rechts in Abbildung A-33 signifikante Druckabhängigkeit des Systems kann in einer Druckwechseldestillation genutzt werden. Hinter dem Reaktor stellt sich ein sehr niedriger Trioxananteil von 1,65 Gew.-% ein, weshalb in der Kolonne K-1 zunächst eine Aufkonzentrierung auf rund 15 Gew.-% bei 1 bar erfolgt. Die im Sumpf der Kolonne K-1 anfallende trioxanfreie Formalinlösung wird zum Reaktor R-1 zurückgeführt. Am Kopf der Kolonne K-2 stellt sich bei 1 bar das in Abbildung A-33 erkennbare ternäre Leichtsiederazeotrop ein. Die Lage dieses reaktiven Azeotropes (ca. 71 Gew.-%, Trioxan, 91 °C) wird von dem in dieser Arbeit entwickelten UNIFAC-Modell korrekt vorausgesagt, was die Güte des entwickelten thermodynamischen Modells zeigt (vgl. Kapitel 5.1.2.5). Durch Druckerhöhung wird das Azeotrop in der Kolonne K-3 bei 4,2 bar überwunden (siehe Abbildung A-33), sodass Trioxan mit einer Reinheit von 99,98 Gew.-% am Sumpf anfällt. Da die Temperatur im Kondensator bei dem vorliegenden Druck 135 °C beträgt, kann bei der Kopfkühlung Niederdrucksattdampf (125 °C) erzeugt werden. Der Kopfstrom der Kolonne K-3 enthält 66 Gew.-% Trioxan und wird nach der Entspannung im Drosselventil D-2 dem Kopfbereich der Kolonne K-2 zugeführt.

Wasser reichert sich im trioxanfreien Sumpf der Kolonne K-2 auf über 60 Gew.-% an und kann daher am Sumpf der bei 3,4 bar betriebenen Kolonne K-4 in nahezu reiner Form abgezogen werden. Diese Trennung kann aufgrund der Lage des binären Azeotropes im System FA-Wasser nicht bei atmosphärischem Druck erfolgen (siehe Abbildung A-33). Zudem ergibt sich bei 3,4 bar eine Kopf-temperatur von 135 °C, weshalb der Kondensator der Kolonne K-4 als Niederdruckdampferzeuger fungiert. Der den Kopf verlassende Gasstrom wird im Wärmeübertrager W-5 kondensiert und erzeugt dabei ebenfalls Niederdruckdampf. Für die Kondensatoren der Kolonnen K-1 und K-2 ist eine Luftkühlung vorgesehen. Insgesamt handelt es sich bei der Trioxansynthese jedoch um ein sehr energieintensives Verfahren, was auch aus Tabelle A-47 und Tabelle 5-14 hervorgeht.

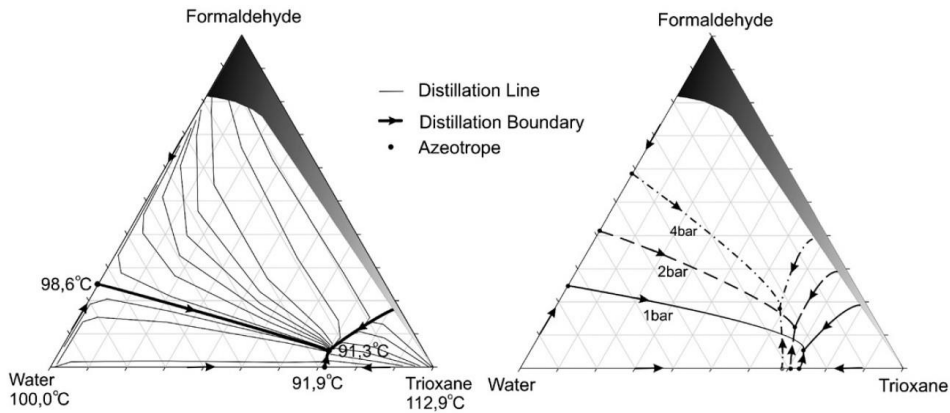


Abbildung A-33: Ternäres System Formaldehyd-Wasser-Trioxan bei 1 bar und druckabhängig [429] (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer 4571351456140)

Tabelle A-47: Wärmequellen und –senken der Trioxansynthese

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg Trioxan	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Kondensator Kolonne K-3	- 14,551	135	Niederdruckdampf
Kondensator Kolonne K-4	- 9,851	135	Niederdruckdampf
Dampferzeuger W-4	- 0,066	135	Niederdruckdampf
Dampferzeuger W-5	- 8,307	135	Niederdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-1	27,783	100	Niederdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	2,956	99	Niederdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-3	15,620	167	Hochdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-4	18,913	138	Mitteldruckdampf

E.18. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von OME₁ aus MeOH und FA

(Verweise in Kapitel 5.3.9)

Kinetisches Modell der OME₁-Synthese aus Methanol und Formalin

Die OME₁-Synthese nach Gl. 5-44 kann nach Drunsel [440] durch das folgende aktivitätsbasierte (a_i) reaktionskinetische Modell (Gl. A-59) beschrieben werden:

$$r = k_h(T_0) \cdot \exp \left[\frac{E_h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \cdot a_{\text{OME}_1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} - k_r(T_0) \cdot \exp \left[\frac{E_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \cdot a_{\text{MeOH}} \cdot a_{\text{HF}_1} \quad \text{Gl. A-59}$$

mit

Parameter	T_0	$k_h(T_0)$	$k_r(T_0)$	E_h	E_r	Ionenaustauschkapazität
Einheit	K	mol/(mol _{H+} ·s)		kJ/mol		mmol _{H+} /g _{Kat}
Wert	333,15	0,322	0,0125	54,65	54,74	4,88

Die gegebene Kinetik wurde in Aspen Plus® implementiert und mit experimentellen Daten [440] mittels einer Sensitivitätsanalyse auf Richtigkeit überprüft.

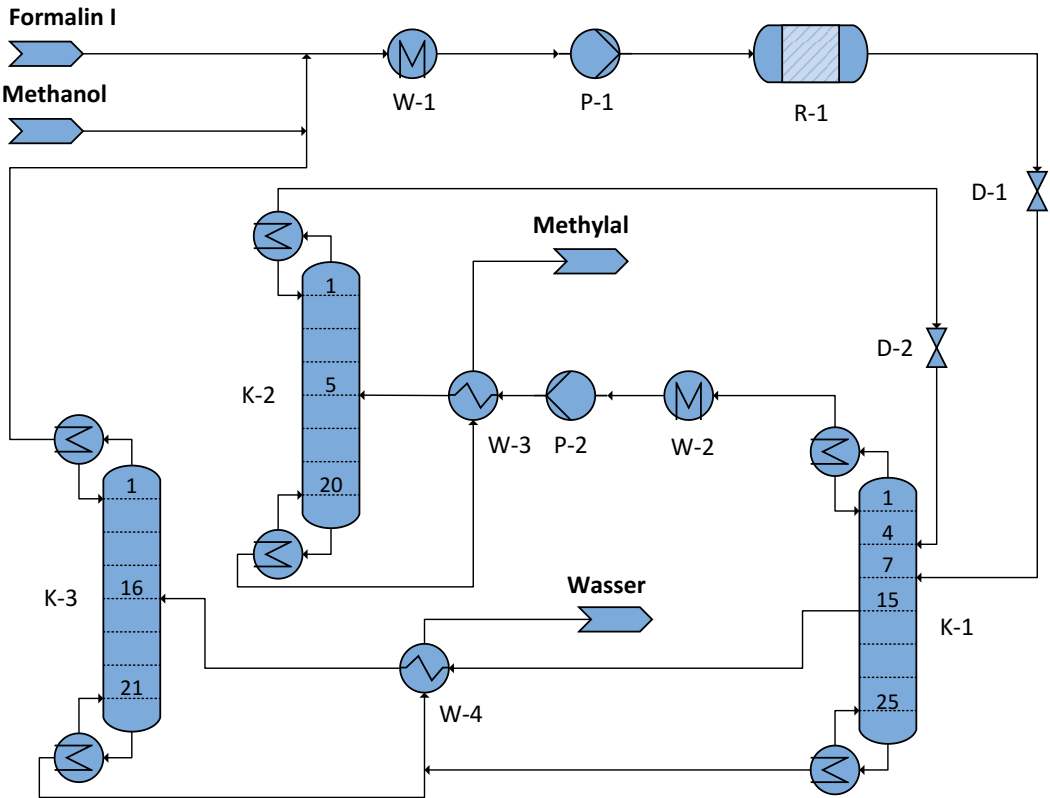


Abbildung A-34: Verfahrensfließbild der OME₁-Synthese aus MeOH und FA

Verfahrensbeschreibung

Formalin I und frisches Methanol werden mit aus der Kolonne K-3 stammendem Methanoldampf vermischt, kondensiert, verdichtet und anschließend dem Reaktor R-1 bei 60 °C und 2 bar zugeführt. Die Menge des frisch zugeführten Methanols wird dabei so eingestellt, dass sich vor dem Reaktor ein pauschales Massenverhältnis von 8:1:1 (MeOH:W:FA) einstellt [440]. Ein zur geringer Methanolgehalt würde zur Bildung von OME mit längeren Ketten führen. Die Reaktormodellierung erfolgt mit Hilfe der beschriebenen Kinetik und einem Rohrreaktormodell (Aspen Plus®-Modell *RPlug*). Am Austritt des Reaktors R-1 stellt sich die folgende pauschale Zusammensetzung ein: Methanol 61,7 Gew.-%; OME₁ 22,2 Gew.-%; Wasser 15,3 Gew.-%; FA 0,8 Gew.-%. Am Kopf der bei 1 bar betriebenen Kolonne K-1 fällt das im binären System Methylal-Methanol auftretende Leichtsiederazeotrop mit einem Methylalgehalt von 86,7 Mol.-% bzw. 93,9 Gew.-% an (siehe Abbildung A-35 und Abbildung A-36). Durch einen Druckwechsel auf 4 bar kann dieses Azeotrop in der Kolonne K-2 umgangen werden, was ebenfalls in Abbildung A-35 ersichtlich ist.

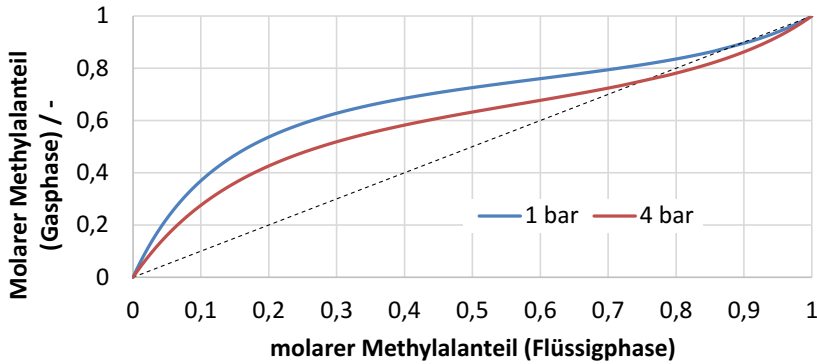


Abbildung A-35: VLE des Systems Methanol-OME₁ bei 1 und 4 bar, berechnet mit UNIFAC

Abbildung A-35 zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (engl.: vapor-liquid equilibrium; VLE) des Stoffsystems Methanol-OME₁, welches mit dem UNIFAC-Modell berechnet wurde.

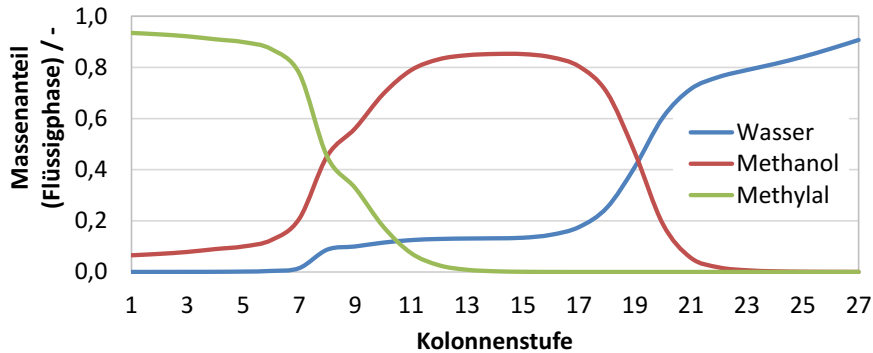


Abbildung A-36: Konzentrationsprofile der Kolonne K-1 aus Abbildung A-34

Abbildung A-36 zeigt die Konzentrationsprofile in der Flüssigphase von Wasser, Methanol und OME₁ (Methylal) der Kolonne K-1 aus Abbildung A-34. Die Zuläufe befinden sich auf den Stufen 5 und 8. Der Seitenabzug befindet sich auf Stufe 16. Stufe 27 ist der Verdampfer und Stufe 1 der partielle Kondensator. Die Massenanteile von Formaldehyd und seinen Oligomeren sind nicht dargestellt. Dieser Konzentrationsverlauf ist qualitativ sehr ähnlich zu dem aus den Experimenten und Simulationen von Drunsel [440, S. 57].

Am Sumpf der Kolonne K-2 fällt Methylal mit einer Reinheit von 99,9 Gew.-% an. Der Kopfstrom der Kolonne K-2 liegt mit einem Methylalgehalt von 79,1 Mol.-% dicht an dem bei 4 bar auftretenden Azeotrop (siehe Abbildung A-35) und wird daher zum Kopf der Kolonne K-1 zurückgeführt. Anhand der Abbildung A-36 lässt sich der in der Kolonne K-1 ablaufende Trennvorgang nachvollziehen. Methanol stellt in dem am Reaktorausstritt vorliegenden Stoffgemisch den Mittelsieder dar und reichert sich im mittleren Bereich der Kolonne K-1 stark an. Folglich enthält der methylalfreie gasförmige Seitenabzug neben 94,0 Gew.-% Methanol noch geringe Wasseranteil. Über den Sumpf der Kolonne K-3 erfolgt daher die Wasserabscheidung, sodass Methanol am Kopf der Kolonne K-3 mit einer Reinheit von über 99,0 Gew.-% vorliegt und anschließend als Edukt im Reaktor R-1 eingesetzt

wird. Das energieintensive Abführen des bereits zu 94,0 Gew.-% aus Methanol bestehenden Seitenabzuges über den Kopf der Kolonne K-3 (siehe Tabelle A-48) kann nur durch eine direkte Rückführung des Seitenabzuges zum Reaktor R-1 umgangen werden. Aufgrund des enthaltenen Wassers wäre damit jedoch eine Verschiebung des Gleichgewichtes der Reaktion nach Gl. 5-44 zugunsten der Edukte verbunden, was größere Umlaufströme zur Folge hat. Daraus resultiert ein erhöhter Dampfbedarf in den Verdampfern der Kolonnen K-1 und K-2. Die Sumpfe der Kolonnen K-1 und K-3 bestehen ausschließlich aus Wasser und einer geringen Formaldehydmenge und werden daher als Waschflüssigkeit (Absorbens) in der Formaldehydsynthese eingesetzt (siehe Abschnitt 5.3.7). Die Trennvorgänge laufen bei niedrigen Temperaturen ab, weshalb alle Kolonnen mit Niederdruckdampf beheizt werden. Die benötigten Energiemengen sind in Tabelle A-48 dargestellt:

Tabelle A-48: Wärmequellen und -senken der OME₁-Synthese aus MeOH und Formalin I

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg Methylal	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Verdampfer Kolonne K-1	6,782	99	Niederdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	1,509	88	Niederdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-3	2,335	99	Niederdruckdampf

E.19. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von OME₃₋₅ aus MeOH und FA

(Verweise in Kapitel 5.3.10)

Laut Oestreich et al. [444] kann das chemische Gleichgewicht der Reaktionen Gl. 5-45 über die stoffmengenbasierte Gleichgewichtskonstante K_x gemäß Gl. A-60 in Abhängigkeit von der Kettenlänge n beschrieben werden:

$$\ln(K_x) = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad \text{Gl. A-60}$$

mit

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α	-0,7576	-0,9705	-1,1832	-1,3961	-1,6088	-1,8217	-2,0345	-2,2472	-2,4600	-2,6728
β	875,6	908,3	941,0	973,8	1006,4	1039,1	1071,8	1104,5	1137,2	1169,9

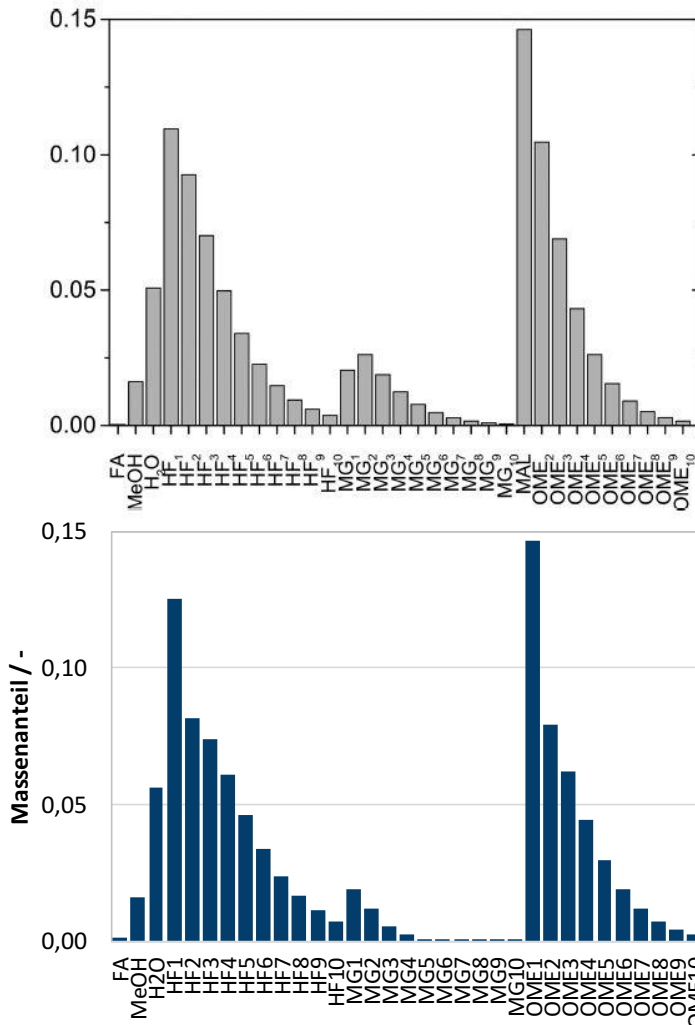


Abbildung A-37: Produktverteilung der OME-Synthese aus methanolhaltigen FA-Lösungen verglichen mit den Simulationsergebnisse von Schmitz et al. [447] (oben; mit Genehmigung; Copyright 2016 American Chemical Society)

In Abbildung A-37 ist die Produktverteilung im Gleichgewicht einer Simulation der OME-Synthese aus einer methanolhaltigen FA-Lösung mit pauschalen Anteilen von 60 Gew.-% FA und 40 Gew.-% Methanol bei 70 °C (unten) sowie darüber zum Vergleich die Simulationsergebnisse unter gleichen Eingangsparametern von Schmitz et al. [447] gezeigt.

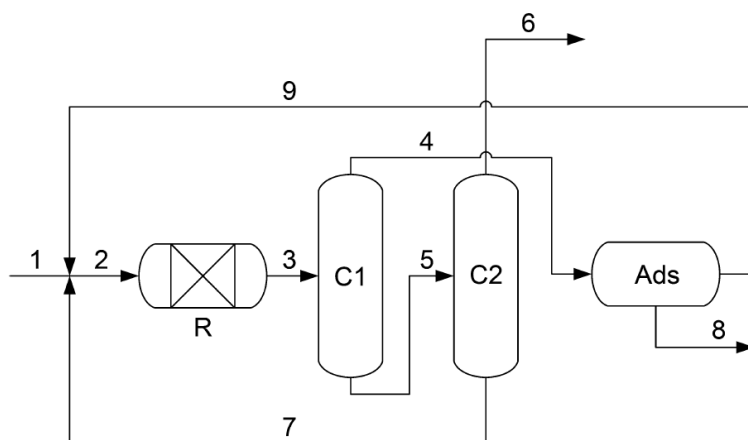


Abbildung A-38: Verfahrenskonzept von Schmitz et al. [447] zur OME₃₋₅-Synthese aus Methanol und wässrigen Formaldehydlösungen (verwendet mit Genehmigung; Copyright 2019 American Chemical Society)

In Abbildung A-38 kennzeichnet R den Reaktor, C1 und C2 die Destillationskolonnen und Ads den Adsorber. Im Verfahren nach Schmitz et al. [447] wird eine methanolhaltige und leicht wässrige FA-Lösung (Strom 1) als Feed eingesetzt. Die Produktverteilung am Reaktoraustritt ähnelt der in Abbildung A-37. Am Sumpf der Kolonne C1 liegen nur OME₃₋₁₀ vor, alle anderen Komponenten werden über den Kopf abgetrennt. Die selektive Ausschleusung von Wasser (Strom 8) erfolgt durch Anlagerung an die Oberfläche von Molekularsieben (Ads). Am Kopf der Kolonne C2 fällt mit einem Gemisch aus OME₃₋₅ (Strom 6) das Zielprodukt an. Besonders anspruchsvoll gestaltet sich der in der Kolonne C1 durchgeführte Trennvorgang, da das ternäre Subsystem aus Formaldehyd, Wasser und OME₃ ein reaktives Azeotrop enthält, wie Abbildung A-39 zeigt:

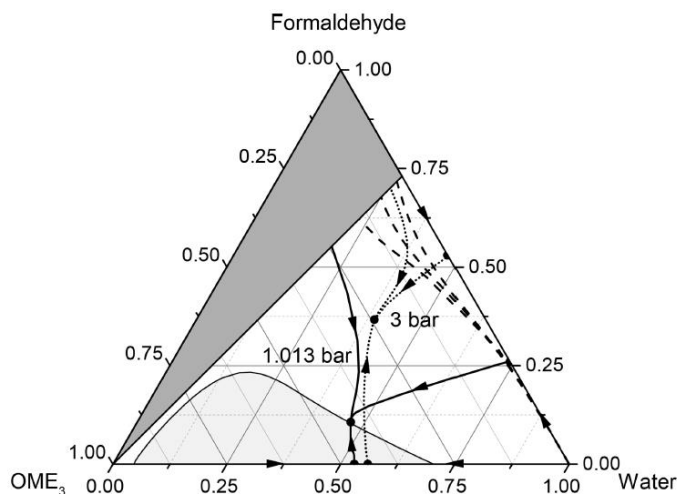


Abbildung A-39: Ternäres Stoffsystem FA-Wasser-OME₃ [447] (verwendet mit Genehmigung; Copyright 2019 American Chemical Society)

Abbildung A-39 zeigt das ternäre Stoffsystem FA-Wasser-OME₃ [447]. Die schwarzen Punkte kennzeichnen druckabhängige Azeotrope, die Pfeil-Linien kennzeichnen Destillationsgrenzen, die gestrichelten Linien kennzeichnen mögliche Zusammensetzungen am Austritt eines Gleichgewichtsreaktors bei 70 °C (pauschaler Wasseranteil am Reaktoreintritt: 0 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%; von links nach rechts), der helle Bereich kennzeichnet die Mischungslücke und der dunkle Bereich kennzeichnet den Feststoffausfall. Die Achseneinteilung ist in Gew.-%.

OME₃₋₁₀ können am Sumpf der Kolonne C1 (siehe Abbildung A-38) nur dann in reiner Form gewonnen werden, wenn zwischen dem Zustand am Reaktorausstritt und dem OME-Reinstoff keine Destillationsgrenze liegt (siehe Abbildung A-39). Daher kann das in Abbildung A-38 dargestellte Verfahren von Schmitz et al. [447] nur unter der Bedingung eingesetzt werden, dass die Kolonne C1 bei erhöhtem Druck betrieben wird und zudem nur wenig Wasser am Reaktoreintritt vorliegt [447]. Wässrige FA-Lösungen, wie Formalin I, fallen herstellungsbedingt mit hohen Wassergehalten an (siehe Kapitel 5.3.7) und müssten erst in aufwändigen Zwischenschritten aufkonzentriert werden, um für das Verfahren aus Abbildung A-38 als Edukt infrage zu kommen. Da Wasser zudem als Koppelprodukt in den OME-Bildungsreaktionen Gl. 5-45 anfällt, würde sich das chemische Gleichgewicht bei höheren Wassergehalten am Reaktoreintritt weiter auf die Seite der Edukte verlagern, wodurch sich das Verfahren insgesamt sehr energieintensiv gestaltet.

Verfahrensbeschreibung

In dem in Abbildung 5-22 erweiterten Verfahren zur Herstellung von OME₃₋₅ aus Formalin I und Methanol werden die Edukte auf 3 bar verdichtet und mit dem Kopfstrom der Kolonne K-1 vermischt, welcher neben Methanol und FA in Form von Hemiformalen überwiegend OME₁₋₂ enthält. Hohe Ausbeuten an OME₃₋₅ werden erzielt, wenn Formaldehyd und Methanol am Reaktoreintritt mit einem pauschalen Massenverhältnis von 3:2 (FA:MeOH) vorliegen [447], was durch die Mengenzufuhr der Edukte geregelt wird. Im Adsorber A-1 wird Wasser durch Anlagerung an die Oberfläche eines Molekularsiebes (Molsieb) fast vollständig abgeschieden. Bei dem Adsorber handelt es sich um Behälter, in denen das Molsieb als Festbett aus Partikeln vorliegt. Ein vollständig mit Wasser beladenes Molsieb muss zunächst regeneriert werden, bevor es wieder Wasser aufnehmen kann. Durch Parallelschaltung mehrerer Adsorberbehälter, welche abwechselnd beladen und regeneriert werden, kann die Entfernung von Wasser aus einem Stoffstrom kontinuierlich ablaufen. Bei 25 °C kann Wasser durch Adsorption bis zu einem Restgehalt von 0,01 Gew.-% aus einem FA-, methanol- und OME-haltigem Stoffstrom entfernt werden, was von Schmitz et al. [753] experimentell bewiesen wurde. Der minimale auftretende Wassergehalt von 0,04 Gew.-% (Austritt Adsorber A-2) ist daher ein realistischer Wert. Die Adsorption wird durch tiefe Temperaturen begünstigt, weshalb das Eduktgemisch im Wärmeübertrager W-1 mit Kühlwasser bis auf 25 °C abgekühlt wird. Da der Adsorptionsvorgang leicht exotherm verläuft, muss gegebenenfalls eine Zwischenkühlung mit Kühlwasser erfolgen, um möglichst niedrige Temperaturen und somit Wassergehalte am Austritt des Adsorbers zu gewährleisten. In Austrittsstrom beider Adsorber liegt FA aufgrund der Anwesenheit von Methanol überwiegend in Form von kurzkettigen Hemiformalen vor. Die nach Schmitz et al. [447] günstige Reaktortemperatur von 70 °C wird durch Vorwärmung im Wärmeübertrager W-1 und die

Zugabe des heißen Sumpfstromes aus Kolonne K-2 erreicht. Im Reaktor stellt sich das Gleichgewicht der Reaktionen Gl. 5-45 ein, wobei Wasser als Koppelprodukt anfällt.

Im Gegensatz zu dem Verfahren von Schmitz et al. [447] (siehe Abbildung A-38) wird dieses Wasser bereits vor dem Eintritt in die Kolonne K-1 im Adsorber A-2 abgeschieden, um in der Kolonne K-1 eine scharfe Trennung zwischen OME_{3-10} (Sumpf) und den restlichen im Produktstrom enthaltenen Komponenten (Kopf) zu ermöglichen. Anders als das ternäre Subsystem Formaldehyd-Wasser- OME_3 (siehe Abbildung A-39) weist das hinter dem Adsorber A-2 vorliegende Stoffsystem aus FA, Methanol und OME_3 kein Azeotrop [447] auf. Da hinter dem Adsorber A-2 noch eine geringe Wassermenge enthalten ist, wird die Kolonne K-1 bei 3 bar betrieben (siehe Abbildung A-39). Das aus OME_{3-10} bestehende Sumpfprodukt der Kolonne K-1 wird in der bei 0,3 bar betriebenen Vakuumkolonne K-2 aufgereinigt, sodass das die gewünschten OME_{3-5} am Kopf anfallen. Das Prinzip dieser Vakuumkolonne und des dazugehörigen Vakuumsystems wurde bereits im Kapitel 5.3.11 und im Anhang E.22 beschrieben. Die Wärmequellen und -senken des Verfahrens zur Herstellung von OME_{3-5} aus Methanol und Formalin I sind in Tabelle A-49 zusammengefasst:

Tabelle A-49: Wärmequellen und -senken der OME-Synthese aus MeOH und Formalin I

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg OME	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Verdampfer Kolonne K-1	14,581	215	Hochdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	0,412	239	Hochdruckdampf
Adsorber A-1	5,112	235	Hochdruckdampf
Adsorber A-2	1,083	235	Hochdruckdampf
Kondensator Kolonne K-2	- 0,238	154	Niederdruckdampf

E.20. Beschreibung und Energiebedarf zur Adsorber-Regeneration

(Verweise in Kapitel 5.3.10, Anhang E.19)

Die Adsorber A-1 und A-2 (siehe Abbildung 5-22) werden in Aspen Plus® als *Component Separator* simuliert. Mit dieser Operation kann eine Komponente selektiv aus einem Gemisch abgetrennt werden, ohne dass dazu ein physikalischer Hintergrund vorliegen muss. So lässt sich die Wassermasse bestimmen, welche das Molsieb aufnehmen muss und anhand der sich der Energiebedarf für die Molsiebregeneration abschätzen lässt. Zur Regeneration wird das beladene Molsiebbett mit heißer Luft durchströmt, welche das Wasser austreibt. Gewöhnliche Temperaturen zur Regeneration liegen zwischen 200 °C und 300 °C [447]. In dieser Arbeit wird eine Temperatur von 235 °C gewählt, um die Regenerierluft mit Hochdrucksattdampf (250 °C) bei einer Temperaturdifferenz von 15 K vorwärmen zu können. Die erforderlichen Ausrüstungen zur Molsieb-Regeneration sind in Abbildung 5-22 nicht dargestellt. Bei der Anlagerung der Wassermoleküle an die Molsieboberfläche wird die Adsorptionswärme q_D freigesetzt, welche bei der Regeneration wieder zugeführt werden muss, um die Wassermasse m_W von der Molsieboberfläche abzulösen. Außerdem muss die Molsiebmasse m_M zu Beginn der Regeneration von 25 °C auf 235 °C erwärmt werden. Die Summe Q_R beider

Energiebeträge muss in Form von Hochdrucksattdampf zugeführt werden und wird nach Gleichung A-61 berechnet:

$$Q_R = m_W \cdot q_D + m_M \cdot c_{p,M} \cdot \Delta T \quad \text{Gl. A-6}_1$$

Die erforderliche Molsiebmasse m_M wird aus der zu adsorbierenden Wassermasse m_W und der im Adsorptionsgleichgewicht vorliegenden Beladung b_{eq} nach Gl. A-62 bestimmt:

$$m_M = \frac{m_W}{b_{eq}} \quad \text{Gl. A-6}_2$$

Die Berechnung der Beladung b_{eq} erfolgt über die systemspezifische Adsorptionsisotherme Gl. A-63, welche von Schmitz et al. [447] angegeben wird:

$$b_{eq} = b_{max} \cdot \frac{K_{eq} \cdot x_{W,eq}}{1 + K_{eq} \cdot x_{W,eq}} \quad \text{Gl. A-6}_3$$

Die für die Berechnung erforderlichen Parameter sind in Tabelle A-50 aufgeführt:

Tabelle A-50: Parameter zur Berechnung der Desorptionswärme [447, 754]

Parameter	Formelzeichen	Einheit	Wert
Wärmekapazität des Molsiebes	$c_{p,M}$	kJ/kg _{Wasser}	0,96
Adsorptionswärme	q_D	kJ/(kg * K)	4187
maximale Beladung (25 °C)	b_{max}	kg _{Wasser} /kg _{Molsieb}	0,166
Adsorptionskonstante (25 °C)	K_{eq}	-	491

Mit diesen Parametern, der aus der angenommenen Adsorptions- und Regenerationstemperatur resultierenden Temperaturdifferenz von $\Delta T = 210$ K, den durch Prozesssimulation berechneten Werten für die Wassermasse m_W und den am Austritt der Adsorber vorliegenden Massenanteil des Wassers $x_{W,eq}$ wird der Regenerationsaufwand nach Gleichung A-61 bis Gleichung A-63 berechnet. Die zur Regeneration der Adsorber A-1 und A-2 erforderlichen Wärmemengen sind in Tabelle A-49 gelistet.

E.21. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von OME₃₋₅ aus OME₁ und TRI

(Verweise in Kapitel 5.1.2.5 und Kapitel 5.3.11)

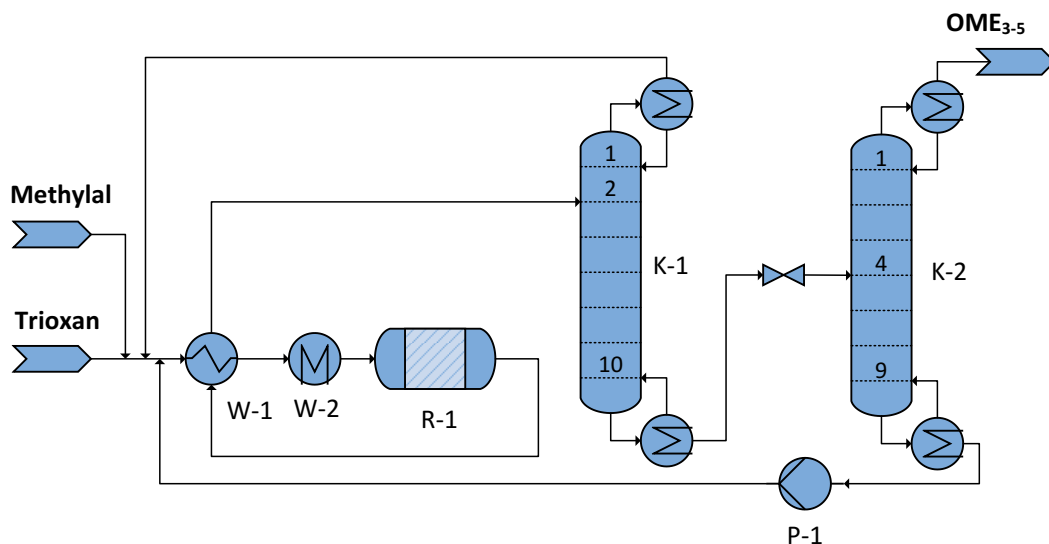


Abbildung A-40: Verfahrensfließbild der OME₃₋₅-Synthese aus OME₁ und TRI

Verfahrensbeschreibung

Der zur Wärmeintegration eingesetzte Wärmeübertrager W-2 ist im Verfahren von Burger et al. [455] nicht vorhanden. Die Edukte werden dem in Abbildung A-40 dargestellten Verfahren bereits bei 70 °C (siehe Kapitel 5.3.8) und 50 °C (siehe Kapitel 5.3.9) zugeführt. Dabei wird das Mengenverhältnis so eingestellt, dass die Edukte unter Berücksichtigung der zurückgeführten Stoffströme am Eintritt des Festbettreaktors R-1 mit einem Massenverhältnis von 2:1 (OME₁:Trioxan) vorliegen. Dadurch wird Untersuchungen von Burger et al. [454] zufolge eine hohe Ausbeute an gewünschten OME₃₋₅ erzielt. Die bei atmosphärischem Druck gewählte Reaktortemperatur beträgt 70 °C, um die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu unterbinden (siehe Kapitel 2.4.4.4). Aufgrund der hohen Temperaturen zurückgeführter Ströme muss das Eduktgemisch in den Wärmeübertragern W-1 und W-2 (siehe Abbildung A-40) von 98 °C auf 70 °C abgekühlt werden.

In Aspen Plus® wird der Reaktor R-1 als Gleichgewichtsreaktor (Aspen Plus®-Modell *REquil*) simuliert. Das chemische Gleichgewicht nach Gl. 5-46 und Gl. 5-47 lässt sich mittels der stoffmengenbezogenen Gleichgewichtskonstante K_x gemäß Gl. A-64 berechnen [755]:

Reaktion	α	β	$\ln(K_x) = \alpha + \frac{\beta}{T}$	Gl.	A-64
Gl. 5-46	- 1,7759	- 2986			
Gl. 5-47	0,3221	1292			

Das Reaktorausstrittsgemisch mit der Zusammensetzung gemäß Abbildung A-41 wird dadurch im Wärmeübertrager W-1 auf 87 °C erwärmt, wodurch sich der thermische Energiebedarf des gesamten Verfahrens um rund 15 % reduzieren lässt. Wie aus Abbildung A-41 hervorgeht, besteht das Reaktorprodukt aus signifikanten Mengen an OME₁₋₂ und OME₆₋₁₀, Zielprodukt ist allerdings OME₃₋₅.

Über den Kopf der bei 1 bar betriebenen Kolonne K-1 werden Trioxan, Formaldehyd, OME₁ und OME₂ aus dem Reaktorausstrittsgemisch abgeschieden. Im Vergleich zu der von Burger et al. [455]

ausgelegten Kolonne K-1 mit vollständiger Kopfkondensation führt der Einsatz eines partiellen Kondensators an dieser Stelle zu einem reduzierten Gesamtenergieverbrauch. In der Vakuumkolonne K-2 werden die gewünschten OME₃₋₅ von OME₆₋₁₀ abgetrennt und fallen am Kopf als Gemisch an. Der Sumpfstrom wird durch die Pumpe P-1 auf atmosphärischen Druck verdichtet und mit den Edukten vermischt.

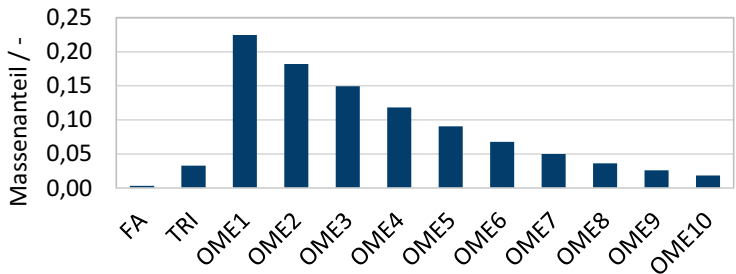


Abbildung A-41: Produktverteilung am Austritt von R-1 (Abbildung A-40)

Weder der Sumpf- noch der Kopfstrom von Kolonne K-2 kann trotz seiner hohen Temperatur von 230 °C (Sumpf) bzw. 156 °C (Kopf) in Form einer Kolonnenfeed-Vorwärmung zur Entlastung der Verdampfer abgekühlt werden. Im Sumpf der Kolonne K-2 reichern sich langkettige OME mit $n \geq 6$ an, welche bei Temperaturabsenkungen möglicherweise als Feststoffe ausfallen [455]. Um Blockaden von Rohrleitungen und Wärmeübertragern zu verhindern, wird der Sumpfstrom der Kolonne K-2 mit den Edukten und dem deutlich größeren Kopfstrom der Kolonne K-1 vermischt, bevor die weitere Abkühlung im Wärmeübertrager W-1 erfolgt. Der Kopfstrom der Kolonne K-2 wird hingegen direkt in das Vakuumsystem (siehe Anhang E.22) geführt und dort abgekühlt. Wie in Tabelle 5-18 aufgeführt, entstehen bei der Simulation zwar keine Nebenprodukte, um einer möglichen Anreicherung von Methylformiat entgegenzuwirken, müsste aber bei einer technischen Umsetzung wahrscheinlich im Kopfstrom von Kolonne K-1 (siehe Abbildung A-40) eine destillative Purge-Abscheidung installiert werden [455]. Der energetische Aufwand für ein solches System kann allerdings vernachlässigt werden. Tabelle A-51 bietet eine Übersicht über die Wärmequellen und -senken des optimierten Verfahrens:

Tabelle A-51: Wärmequellen und -senken der OME₃₋₅-Synthese aus OME₁ und TRI

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg OME	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Verdampfer Kolonne K-1	0,678	191	Hochdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	0,374	230	Hochdruckdampf
Kondensator Kolonne K-2	- 0,087	156	Niederdruckdampf

E.22. Auslegung des Vakuumsystems für die OME₃₋₅-Synthese aus OME₁ und TRI

(Verweise in Kapitel 5.3.11)

Der Druck in der Kolonne K-2 wird so gewählt, dass das Kopfprodukt bei einer maximalen Sumpftemperatur von 240 °C ungefähr 0,5 Gew.-% OME₆ enthält. In der hier vorgestellten Verfahrensvariante wird die Kolonne K-2 bei 0,28 bar betrieben.

In herkömmlichen kontinuierlich betriebenen Vakuumkolonnen wird in der Regel Wasserdampf als Treibmittel verwendet [756]. Übertragen auf den vorliegenden Fall würde sich die anschließende Trennung von Wasser und OME₃₋₅ jedoch energetisch sehr aufwändig gestalten, da Gemische aus Wasser und OME₃₋₅ Azeotrope haben [447]. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit OME₃₋₅ selbst als Treibmittel in Betracht gezogen. Für diesen Anwendungsfall wird eine Flüssigkeitsstrahlpumpe eingesetzt, in welcher Treibmittelstrom und Saugstrom somit aus dem Zielprodukt OME₃₋₅ bestehen [615]. In der Flüssigkeitsstrahlpumpe wird flüssiges Produktgemisch mit erhöhtem Vordruck auf atmosphärischen Druck entspannt, wobei das Kopfprodukt der Vakuumkolonne K-2 mitgerissen und dadurch verdichtet wird. Um die Vakuumerzeugung besonders effizient zu gestalten, sollte die Treibmitteltemperatur möglichst gering sein, damit das aus gesättigtem Dampf bestehende Kopfprodukt unverzüglich kondensiert [615].

Das Fließbild des Vakuumsystems ist in Abbildung A-42 dargestellt. Die Treibflüssigkeit wird in der Umlaufpumpe auf 5 bar verdichtet und anschließend in der Flüssigkeitsstrahlpumpe P-1 auf 1 bar entspannt, wobei der Kopfproduktstrom aus der Vakuumkolonne K-2 mitgerissen und auf 1 bar verdichtet wird. Bevor der Endproduktstrom aus dem Treibmittelumlaufstrom ausgeschleust wird, erfolgt die Kühlung auf 30 °C im Wärmeübertrager W-1 durch Kühlwasser. Strahlpumpen selbst arbeiten generell fremdenergiefrei, weshalb nur die Umlaufpumpe P-2 elektrische Energie benötigt. Die Auslegung erfolgte unter der konservativen Annahme, dass in der Kolonne K-2 ein Druck von 0,2 bar vorliegen muss. Um dieses Vakuum bei einem Treibmittelvordruck von 5 bar zu erzeugen wird eine im Vergleich zum Saugstrom rund 100-fache Treibmittelmenge benötigt [614]. In Aspen Plus® wurde die zur Vakuumerzeugung erforderliche elektrische Energie über den Energieverbrauch einer simulierten Pumpe bestimmt, welche die 100-fache Menge des Kopfproduktstromes aus der Kolonne K-2 bei 30 °C von 1 bar auf 5 bar verdichtet.

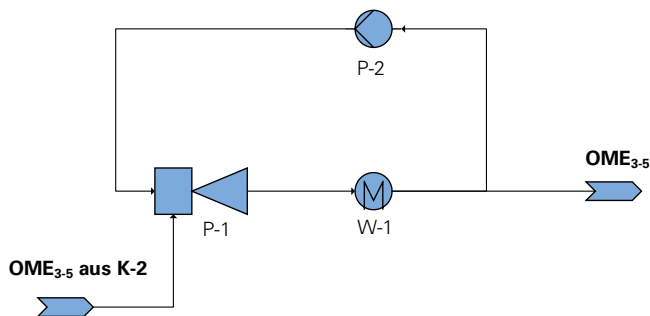


Abbildung A-42: System zur Vakuumerzeugung der Kolonne K-2 in Abbildung A-40

E.23. Verfahrenstechnische Auslegung der Synthese von OME₃₋₅ aus DME und TRI

(Verweise in Kapitel 5.3.12)

Aus Laboruntersuchungen von Haltenort et al. [468] wird ersichtlich, welche Produktverteilungen sich in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in einem Batch-Reaktor einstellen (siehe Abbildung A-43):

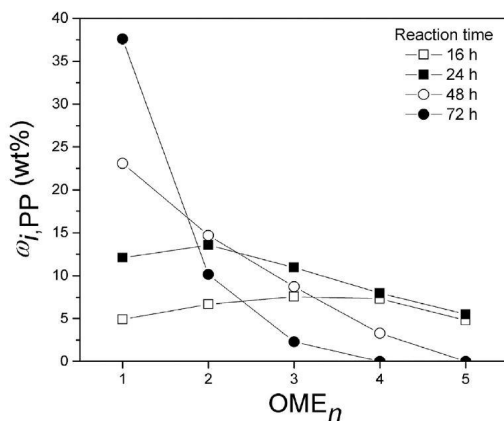


Abbildung A-43: Produktverteilung eines Batch-Reaktor in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 80 °C und einem molaren Trioxan:DME-Verhältnis von 1:4 [468] (mit Genehmigung von Elsevier, Lizenznummer 4570810461831)

Bei in Abbildung A-43 angegebenen Massenanteile handelt es sich um jene in der Flüssigphase. In Batch-Reaktoren stellt sich das chemische Gleichgewicht bei einer unendlich langen Reaktionszeit ein. Aus Abbildung A-43 wird daher ersichtlich, dass im Gleichgewicht in erster Linie das kurzkettige Methylal (OME₁) vorliegt und die gewünschten OME₃₋₅ kaum vorhanden sind. Für die Durchführung einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und Trioxan muss der Reaktor so dimensioniert werden, dass der Gehalt an gewünschten OME₃₋₅ am Austritt des Reaktors bei der entsprechenden Verweilzeit möglichst hoch ist. Gleichzeitig darf der Anteil an OME mit Kettenlängen von $n \geq 6$ nicht zu hoch sein, um den Feststoffausfall in diversen Anlagenkomponenten zu verhindern und die geschlossene Verfahrensführung zu gewährleisten. Für die Simulation in Aspen Plus® wurden die Reaktionen nach Gl. 5-49 durch Festsetzen der Variable k zu $k = 1$ auf die Reaktionen nach Gl. A-65 reduziert, wobei DME als OME_n mit der Kettenlänge $n = 0$ anzusehen ist:



Durch die Begrenzung der Variable m wird die Bildung von OME bis zu einer Kettenlänge von $n = 10$ limitiert. OME_n mit höheren Kettenlängen sind für die Synthese von OME₃₋₅ nicht von Bedeutung. Da es sich bei der Reaktion Gl. 5-48 um eine einseitige Reaktion handelt, muss die Pseudogleichgewichtskonstante K_p dieser Reaktion deutlich größere Werte annehmen als die der Reaktionen Gl. A-65. Zudem wird angenommen, dass alle Reaktionen nach Gl. A-65 identische Pseudogleichgewichtskonstanten besitzen.

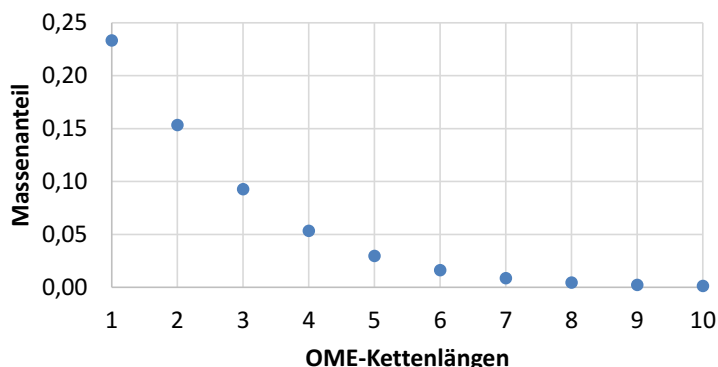


Abbildung A-44: Produktverteilung im Pseudogleichgewicht bei einer Temperatur von 80 °C und molarem TRI:DME-Verhältnis von 1:4

Mit Werten von $K_p = 7$ für die Reaktion Gl. 5-48 und $K_p = 0,3$ für die Reaktionen Gl. A-65 ergibt sich unter identischen Bedingungen eine mit den Messwerten von Haltenort et al. [468] vergleichbare Produktverteilung (siehe Abbildung A-43), welche in Abbildung A-44 dargestellt ist. Diese Produktverteilung ähnelt der Zusammensetzung im Batch-Reaktor bei einer Reaktionszeit von 48 Stunden und stellt ein potenzielles Reaktoraus trittsgemisch dar.

Verfahrensbeschreibung

Das Verfahrenskonzept ist in Abbildung 5-23 auf Seite 144 dargestellt. Wie von Haltenort et al. [468] vorgeschlagen wird der Dampfdruck der leichtflüchtigsten Komponente (DME) als Reaktordruck gewählt. Bei 80 °C muss der Druck im Reaktor R-1 17 bar betragen, damit DME als Edukt in flüssiger Form vorliegt und die Synthesereaktionen in der Flüssigphase ablaufen können. Die Drücke in den Kolonnen K-1 und K-2 wurden so gewählt, dass die in Kapitel 5.3.11 beschriebene Produktreinheit von 99 Gew.-% OME₃₋₅ bei einer maximalen Sumpftemperatur von 240 °C eingehalten wird. Dadurch kann thermische Energie in Form von Hochdrucksattdampf (250 °C) bezogen werden, wodurch die minimale Temperaturdifferenz im Verdampfer 10 K beträgt. Trioxan wird im Reaktor R-1 nahezu vollständig gemäß Reaktion Gl. 5-48 umgesetzt und hat keinen maßgeblichen Einfluss auf die in den Kolonnen K-1 und K-2 ablaufenden Trennvorgänge.

DME wird der Anlage in flüssiger Form mit 30 °C und 10 bar zugeführt (siehe Kapitel 5.3.2) und kann daher in der Pumpe P-2 auf 17 bar verdichtet werden. Trioxan liegt bei 70 °C als Flüssigkeit vor und wird ebenfalls auf 17 bar verdichtet. Die Zufuhr der Edukte wird so geregelt, dass sich vor dem Reaktor R-1, wie von Haltenort et al. [468] vorgeschlagen, ein molares Verhältnis von 1:4 (Trioxan:DME) einstellt. Die Zusammensetzung des Reaktoraus trittsgemisches wird über das Pseudogleichgewicht bestimmt und ist in Abbildung A-45 dargestellt:

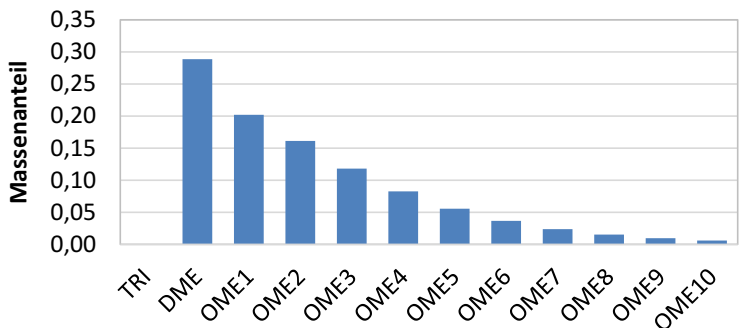


Abbildung A-45: Produktverteilung des Reaktors R-1 (Abbildung 5-23), berechnet mittels Pseudogleichgewichtskonstanten

Nach der Entspannung im Drosselventil D-1 und der Vorwärmung im Wärmeübertrager W-1 wird das Reaktorausstrittsgemisch in der bei 3 bar betriebenen Kolonne K-1 aufgetrennt. Das aus DME und OME₁₋₂ bestehende Kopfprodukt der Kolonne K-1 wird vor der Rückverdichtung auf 17 bar durch Wasserkühlung auf 33 °C bis auf einen Dampfanteil von ca. 20 % auskondensiert. Dadurch kann ein Großteil des zurückgeführten Stromes in der Pumpe P-4 verdichtet werden. DME reichert sich aufgrund seiner Flüchtigkeit stark in der Dampfphase des Phasenabscheiders B-1 an. Im Abscheider sollte bei einer apparativen Auslegung ein Demister installiert sein, um den Verdichter V-1 bei der anschließenden Kompression der Dampfphase vor Tropfenerosion zu schützen. Die Zwischenkühlung des zweistufig ausgeführten Verdichters V-1 darf aus diesem Grund nicht auf Temperaturen unter 50 °C erfolgen. Am Austritt des Verdichters werden daher Temperaturen von über 100 °C erreicht. Vor dem Reaktor R-1 stellt sich in der Simulation eine Mischtemperatur von 82 °C ein. Gegebenenfalls müsste das im Fließbild aus Abbildung 5-23 dargestellte Verfahren am Eintritt des Reaktors R-1 um einen Wärmeübertrager zur Kühlung oder Vorwärmung auf die Reaktortemperatur von 80 °C erweitert werden. Der Einsatz von Fremdwärme zur Vorwärmung kann im Hinblick auf die OME-Synthese aus Methylal und Trioxan (siehe Kapitel 5.3.11) an dieser Stelle möglicherweise durch eine niedrigere Reaktortemperatur von beispielsweise 70 °C umgangen werden. Über den Kopf der bei 0,24 bar betriebenen Vakuumkolonne K-2 wird das Zielprodukt OME₃₋₅ von OME höherer Kettenlänge abgetrennt. Dieser Trennvorgang ähnelt der in Anhang E.20 beschriebenen Vakuumkolonne (K-2 in Abbildung A-40). Auch die Vakuumerzeugung erfolgt in dem in Absatz Anhang E.22 vorgestellten Vakuumsystem. Tabelle A-52 bietet einen Überblick über die Wärmequellen und -senken des entwickelten Verfahrens:

Tabelle A-52: Wärmequellen und -senken der OME₃₋₅-Synthese aus DME und TRI

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg OME ₃₋₅	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
Verdampfer Kolonne K-1	1,023	237	Hochdruckdampf
Verdampfer Kolonne K-2	0,216	236	Hochdruckdampf
Kondensator Kolonne K-2	-0,104	153	Niederdruckdampf

E.24. Verfahrenstechnische Auslegung des Fischer-Tropsch-Verfahrens

(Verweise in Kapitel 5.6.1)

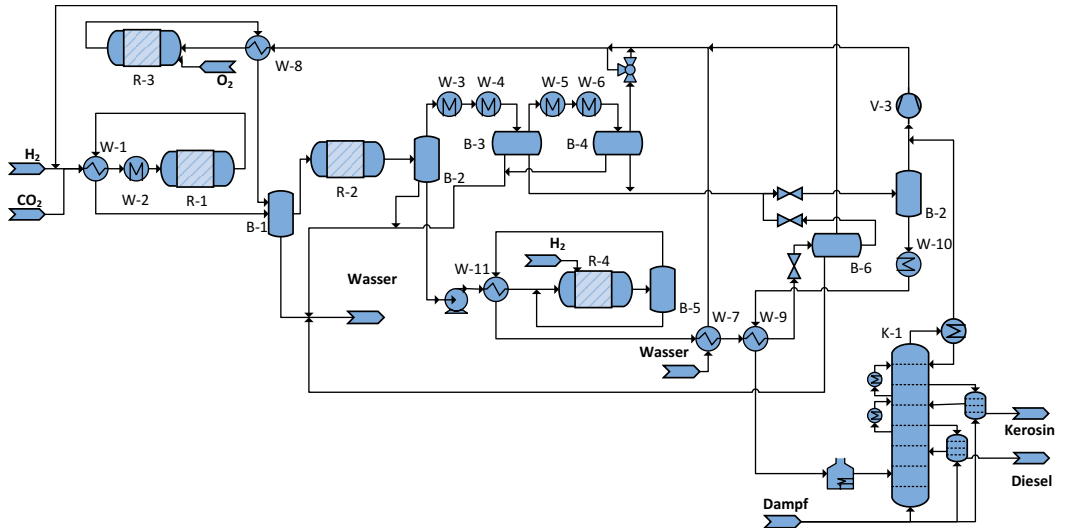
**Abbildung A-46:** Fließbild der Fischer-Tropsch-Verfahrens basierend auf H_2 und CO_2

Tabelle A-53: Auslegungsparameter und Annahmen für das Fischer-Tropsch-Verfahren

Prozesseinheit	Auslegungsparameter	Thermo-dynamisches Modell	Reaktortyp
H ₂ , CO ₂ (Edukte)	p = 30; T = 25 °C	RKS-BM	-
RWGS-Reaktor	p = 30 bar; T = 950-910 °C	RKS-BM	adiabater Festbettreaktor
Reformer	p = 30 bar; T = 950 °C; H ₂ O/C = 0,6	RKS-BM	Isothermer Festbettreaktor
FT-Reaktor	p = 30 bar; T = 210 °C; H ₂ /CO = 1,8; CO-Umsatz pro Durchlauf = 0,8	BK-10	Blasensäulenreaktor
FT-Produkt-auftrennung	p = 30 bar; T ₁ = 210 °C; T ₂ = 80 °C; T ₃ = 40 °C	RKS-BM, BK-10	-
Hydrocracker	p = 50 bar; T = 350 °C; C ₂₁₊ Umsatz pro Durchlauf = 0,6	BK-10	Festbettreaktor mit zwei Betten
Preflash	p = 1 bar, 94 °C	NRTL-RK	-

Atmosphärische Destillation

Thermodynamisches Modell	NRTL-RK
Stufenanzahl der Hauptkolonne	30
Betriebsdruck	1-1,4 bar
Betriebstemperatur	siehe Abbildung A-48
Stufe der Zufuhr	25
Stufenanzahl der Stripper (S-1) für Kerosin	4
Abzug- und Rückführstufe für Kerosinstripper	10 und 9
Stufenanzahl der Stripper (S-2) für Diesel	4
Abzug- und Rückführstufe für Dieselstripper	20 und 19
Dampfzufuhr im Abtriebsteil der Hauptkolonne	4,54 kg kg _{Dampf} /bbl _{Sumpfprodukt} [721]
Dampfzufuhr in den Strippern	2,27 kg _{Dampf} /bbl _{Seitenprodukt} [721]
Sumpfabzug kg/kg	0,007 · Zufuhrstrom(Feed)
Kerosinfraktion kg/kg	0,353 · Zufuhrstrom(Feed)
Dieselfraktion kg/kg	0,588 · Zufuhrstrom(Feed)
Verdampfer	einstufig mit flüssigem Rücklauf (fractional overflash = 0,032 kg/kg [548, p. 341])
Kondensator	partiell
Druck im Kondensator	1 bar
Druckverlust pro Boden	1,38 kPa [721]
<u>Pumparounds</u>	
P-1: Abzug und Rückfuhr P-2: Abzug und Rückfuhr ΔT	12 und 10 18 und 16 40 K

Tabelle A-54: Wärmequellen und -senken des Fischer-Tropsch-Verfahrens abzgl. interner Wärmeintegration

Apparat	Wärmemenge MJ pro kg _{Produkt}	Temperaturniveau °C	Heiz- / Kühlmedium
FT-Reaktor (R-2)	-14,654	210 °C	Mitteldrucksattdampf
Wärmeübertrager W-2	0,918	880-910 °C	Elektrischer Strom
Wärmeübertrager W-3	-5,829	210-135 °C	Niederdruckdampf
Wärmeübertrager W-4	-1,296	135-80 °C	Kühlwasser
Wärmeübertrager W-10	0,215	95-165 °C	Mitteldrucksattdampf

E 24.1. Synthesegasbereitstellung

Werden beide gasförmigen Rückführströme komplett dem Reformier zugeführt, so maximiert sich der Bedarf an Sauerstoff. Da im Produkt kein Sauerstoff enthalten sein soll, muss jeglicher Sauerstoff, der dem Verfahren zugeführt wird, durch Wasserabscheidung ausgeführt werden. Dafür wird wiederum Wasserstoff benötigt, der mittels Elektrolyse unter Einsatz von Strom bereitgestellt wird. Je höher also der O₂-Einsatz im Reformier, desto höher ist der H₂-Bedarf der Gesamtanlage. Wird ein größerer Anteil des Rückführstroms dem RWGS-Reaktor und nicht dem Reformier zugeführt, so erhöht sich der Bedarf an elektrischer Leistung für die Heizung. Das ideale Aufteilungsverhältnis des Rückführstroms zum RWGS-Reaktor und zum Reformier hängt damit im Endeffekt von den Wasserstoffkosten bzw. dem Elektrolysewirkungsgrad ab.

Beim hier vorgestellten Verfahren wurde 25 % des Rückführstroms aus der Produktauftrennung hinter dem FT-Reaktor vor dem RWGS-Reaktor und 75 % zum Reformier geleitet. Dieser Stoffstrom ist massenbezogen gut 5-Mal größer als der von der Destillationskolonne (inkl. Preflash) abgetrennten Stoffstrom (in Abbildung 5-25: Gas). Die Zusammensetzung der beiden Rückführströme ist sehr unterschiedlich, wie Tabelle A-55 zeigt. Daneben ist in Tabelle A-55 auch der sich ergebende Eduktstrom des RWGS-Reaktors aufgeführt, dessen Massenstrom gut 6-Mal größer ist als der Rückführstrom von der Produkttrennung.

Tabelle A-55: Zusammensetzung der Rückführströme des FT-Verfahrens

[Gew.-%]	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₈
Rückführstrom von Produkttrennung	0,1	0,3	23,3	56,9	13,2	5,0
Rückführstrom von Destillation	0,03	16,5	0,6	8,1	0,7	71,2
Eduktstrom des RWGS-Reaktors	11,0	0,2	3,8	79,6	0,2	2,9

Ein weiterer Aspekt des Zusammenführens der Produktströme von RWGS-Reaktor und Reformier sind die unterschiedlichen H₂/CO-Verhältnisse. Je höher das H₂/CO-Verhältnis im Produktstrom des RWGS-Reaktors, desto geringer ist der spezifische Bedarf an thermischer Energie für die Vorheizung. Hier wäre sogar der autotherme Betrieb ohne Beheizung des RWGS-Reaktors möglich. Der Reformier dagegen liefert ein niedriges H₂/CO-Verhältnis. Das H₂/CO-Verhältnis hat Einfluss auf die

Produktverteilung des FT-Reaktors und kann direkt vor dem FT-Reaktor auch noch über eine H₂-Beimischung eingestellt werden.

Nach Gleichung A-2 (siehe Anhang B.10) würde nach dem Prinzip von Le Chatelier eigentlich eine Druckabsenkung der mit 30 bar in den Anlage eintretenden Edukte die Methanisierung reduzieren. Allerdings wird von Drosselung und Rückverdichtung abgesehen, da der Betriebsdruck des FT-Reaktors ebenfalls 30 bar ist.

Sowohl beim RWGS-Reaktor als auch beim Reformier erfolgt die Bestimmung der Produktzusammensetzung über die Minimierung der Gibbs'schen Energie, da aufgrund der hohen Temperaturen, der Gasphasenreaktion und der kurzen Verweilzeit Reaktionskinetiken vernachlässigt werden können. Bei beiden Reaktoren erfolgt eine Produktvorwärmung mit Hilfe des Eduktstroms, wie in Abbildung A-46 dargestellt. Der Eduktstrom des adiabaten RWGS-Reaktors wird zusätzlich elektrisch auf 950 °C aufgeheizt. Der Produktstrom hat eine Temperatur von 909 °C.

Beim Reformier erfolgt die Temperaturregelung über die O₂-Zugabe, welche so geregelt wird, dass sich im Reaktorausstritt eine Temperatur von 950 °C einstellt. Zur Vermeidung von Koksbildung wird dem Eduktstrom des Reformers so viel Wasser zugeführt, dass das H₂O/C-Verhältnis 0,6 beträgt, was ein industriell erprobter Wert ist [232, 236]. Unter der Annahme, dass in der ersten Reaktionszone im Reformier durch Sauerstoffmangel kein CO₂ und H₂O gebildet wird und demnach keine Totaloxidation nach Gleichung A-6 stattfindet, beträgt die adiabate Verbrennungstemperatur 1085 °C. Dieser Wert ist für die technische Umsetzung wichtig.

E 24.2. Fischer-Tropsch-Reaktor

Der FT-Reaktor wird als isothermer Blasensäulenreaktor mit einem Betriebsdruck von 30 bar modelliert. Anwendung findet das Aspen Plus®-Reaktormodell *RStoic*. Unter der Annahme, dass CO die limitierende Komponente ist, werden 32 parallele Reaktionen mit fraktionsspezifischen CO-Umwandlungen berücksichtigt. Die Produktverteilung des FT-Reaktors wird nach Gleichung A-66 näherungsweise über den Anderson-Flory-Schulz (ASF)-Ansatz bestimmt [236, 745].

$$C_n = \alpha^{n-1}(1 - \alpha) \quad \text{Gl. A-66}$$

Dabei ist C_n die molekulare Fraktion an linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Kettenlänge n und α die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. α bestimmt dabei die Produktselektivität. Beim von Vervloet et al. [746] entwickelten Modell ist α das Verhältnis der Kettenwachstumsrate (engl.: chain propagation rate; p) und der Kettenwachstumsabbruchrate (engl.: termination rate; t) auf der aktiven Seite des Katalysators. Wird die Kettenwachstumsrate durch einen temperaturabhängigen Arrhenius-Ansatz beschrieben, kann α mit Gleichung A-67 ausgedrückt werden .

$$\alpha = \frac{1}{1 + k_\alpha \left(\frac{c_{H_2}}{c_{CO}} \right)^\beta \exp \left(\frac{\Delta E_\alpha}{R} \left(\frac{1}{493,15} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad \text{Gl. A-67}$$

mit:

k_α Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für t und p (k_{t0}/k_{p0} = 0,0567)

β engl.: synthesis gas ratio power constant (β = 1,76)

ΔE_α Differenz der Aktivierungsenergien von t und p ($E_t - E_p = 12,04 \text{ kJ/mol}$)

R Universelle Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J/mol}$)

Sowohl ein niedriges H_2/CO -Verhältnis als auch eine niedrige Temperatur führen zu längeren Molekülketten. Für einen hohen Anteil an Mitteldestillaten schlägt de Klerk [597] einen α -Wert um 0,88 vor. Typische α -Werte liegen zwischen 0,7 und 0,95 [236]. Mit einem H_2/CO -Verhältnis von 1,8 und einer Reaktortemperatur von 210°C ist in dieser Arbeit $\alpha = 0,92$. Im *RStoic*-Reaktormodell wird die fraktionsspezifische CO-Umwandlung nach den Gleichungen A-66 und A-67 über einen *Calculator*-Block mit implementierter Excel-Datei realisiert. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und damit die Produktverteilung ist den Gleichungen A-66 und A-67 zu Folge über das H_2/CO -Verhältnis sowie die Temperatur einstellbar.

Durch die adaptierbare Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist das Modell für Optimierungen sowie die Modellierung von Reaktoren geeignet, bei denen entlang des Reaktors das H_2/CO -Verhältnis und/oder die Temperatur geändert wird, wie beispielsweise bei Mikroreaktorstrukturen. Für weiterführende Prozessmodellierungen können auch Kinetiken implementiert werden, wie beispielsweise von Yates und Satterfield [747].

Die gewählten Betriebsbedingungen für die Modellierung des FT-Reaktors sind bereits in Tabelle A-53 aufgeführt. Abbildung A-47 zeigt die Produktverteilung des FT-Reaktors. Hinsichtlich der Kohlenwasserstoffe sind der CH_4 -Anteil von 5,5 Gew.-% sowie der Anteil der C_{48+} -Wachsfraction von 1,86 Gew.-% aus Darstellungsgründen nicht aufgeführt. Die Massenanteile der Wachsfractionen der Pseudokomponenten C_{30-35} und C_{36-47} (vgl. Tabelle 5-5) wurden für die Darstellung gleichmäßig aufgeteilt.

Neben H_2 und CO im molaren Verhältnis von 1,801 enthält der Eduktstrom unter den gewählten Bedingungen 13 Mol.-% H_2O , 8 Mol.-% CO_2 und 5 Mol.-% CH_4 .

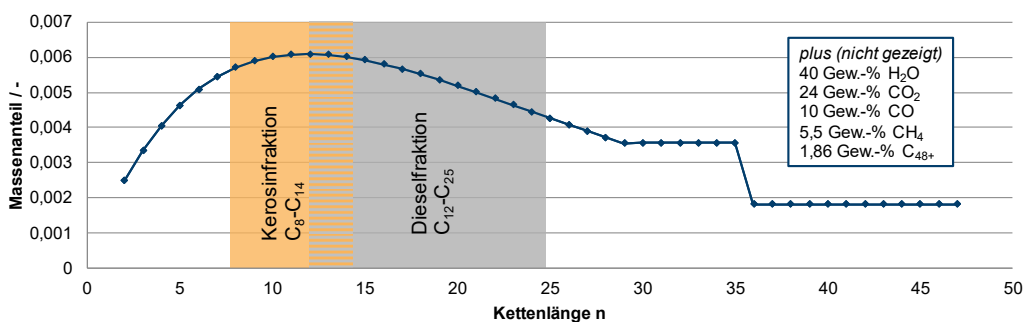


Abbildung A-47: Produktverteilung des FT-Reaktors bei $\text{H}_2/\text{CO} = 1,8$ und 210°C

Die Reaktorabwärme wird über die Enthalpiedifferenz des Ein- und Austrittsströms bestimmt. Die Reaktionsenthalpie beträgt -165 kJ/mol [605, S. 222] und ist damit vergleichsweise hoch. Unter der Annahme der Verwendung eines Blasensäulenreaktors wurde die CO-Umwandlung pro Reaktordurchsatz auf 0,8 festgelegt, wie auch bei den Arbeiten beispielsweise von Becker et al. [211] und Trippe [534].

E 24.3. Hydrocracker

Die Hydrocracker-Einheit dient zur Umsetzung höhermolekularer Kohlenwasserstofffraktionen zu den Zielprodukten mit Hilfe von Wasserstoff. Bezogen auf die Gesamtanlage werden für den hier vorgestellten Auslegungsfall 29 % des Wasserstoffs dem Hydrocracker zugeführt. Grund dafür ist, dass der H_2 -Partialdruck hoch genug sein muss, katalytisches Cracken sowie Rußbildung zu vermeiden [757]. Der H_2 -Anteil im Eduktstrom sollte deshalb 6-15 Gew.-% betragen [616]. In dieser Arbeit wird ein H_2/C_{21+} -Wachs-Verhältnis von 0,1 kg/kg gewählt, was ein typischer Wert für Hydrocracker ist [758]. Der Hydrocracker wird als zweistufiger isothermer Reaktor mit einem Gesamtumsatz von 60 % ausgelegt. Typische Werte liegen zwischen 20-80 % [527, 616]. Für beide Reaktorbetten wird ein *RYield*-Reaktormodell mit hinterlegter Excel-Datei verwendet. Basierend auf den Berechnungen von Subiranas [759] und den Experimenten von Calemme et al. [760] wird von „idealem Hydrocracking“ ausgegangen. Dabei wird von einer symmetrischen C_n -Verteilung um das durchschnittliche Molekül des Eduktstroms ausgegangen. Die Selektivitäten zu allen C_4 bis C_{n-4} abgeleitet von einem C_n -Edukt sind gleich; die Selektivitäten zu C_3 - und C_{n-3} -Produkten sind geringer [761]. Als Betriebsbedingungen wurden 50 bar und 350 °C gewählt. Wegen des „Pore-Mouth-Key-Lock“-Mechanismus wird von einem formselektiven Katalysator hinsichtlich Molekülen mit Siedepunkten über 350 °C ausgegangen, sodass nur die C_{21+} -Wachsfraction gecrackt wird. Laut Pabst et al. [520] ist diese Annahme konsistent zur Produktverteilung eines Hydrocrackers nach Sie et al. [762].

Wegen des unvollständigen Umsatzes hat die Hydrocracker-Einheit einen internen Rückführstrom der flüssigen Phase des Produktstroms des zweiten Reaktorbetts. Die Abkühlung des Gasstroms mit anschließender Drosselung erfolgt zur verbesserten Wärmeintegration des Gesamtprozesses stufenweise. Der bei 100 °C und 30 bar abtrennte Gasstrom enthält 97 Mol.-% H_2 und wird deshalb vor dem RWGS-Reaktor geleitet.

E 24.4. Trägerdampfdestillation

Die Zufuhrströme zur Destillation sind der Produktstrom der Hydrocracker-Einheit sowie die beiden flüssigen Stoffströme der FT-Produktauftrennung nach Abkühlung. Zusammen sind in diesen Strömen 0,17 Gew.-% Pseudokomponenten (C_{30-35} , C_{36-47} , C_{48+}). Die Anteile der Pseudokomponenten werden der realen Komponente $C_{29}H_{60}$ zugeordnet, was die Verwendung des thermodynamischen Modells NRTL-RK für die Kolonne ermöglicht.

Wie in der Literatur vorgeschlagen wird der atmosphärischen Destillation eine Trommel zur Entspannungsverdampfung (engl.: preflash drum) B-2 vorgeschaltet. In dieser wird beim simulierten Verfahren 3,5 Gew.-% des aufzutrennenden Produktstroms abgetrennt. Dabei handelt es sich um 96 Gew.-% des CO_2 -, 100 % des CH_4 - und 48 Gew.-% des C_2 - C_5 -Anteils. Der restliche Stoffstrom wird durch interne Wärmeintegration weitestgehend aufgeheizt und anschließend dem Verdampfer (engl.: furnace) der Kolonne zugeführt, welcher wiederum durch den Reformier beheizt wird.

Die Hauptkolonne hat 30 Stufen und die Zufuhr erfolgt auf Stufe 26, also nahe des Sumpfes. Der Hauptkolonne wird über den Abtriebsteil Dampf zugeführt, was den Partialdruck der Kohlenwasserstoffe senkt. Durch die stark unterschiedliche Polarität ist Wasser nicht mit dem zu trennenden Stoffgemisch mischbar. Anders als typischerweise bei Raffineriekolonnen hat die hier ausgelegte Kolonne nur zwei Seitenabzüge via Stripper mit je vier Stufen und eigener Dampfzufuhr. Der

Kerosinstripper befindet sich zwischen Stufe 9 und 10 und der Dieselstripper zwischen Stufe 19 und 20 der Hauptkolonne, wie in Abbildung A-48 erkennbar.

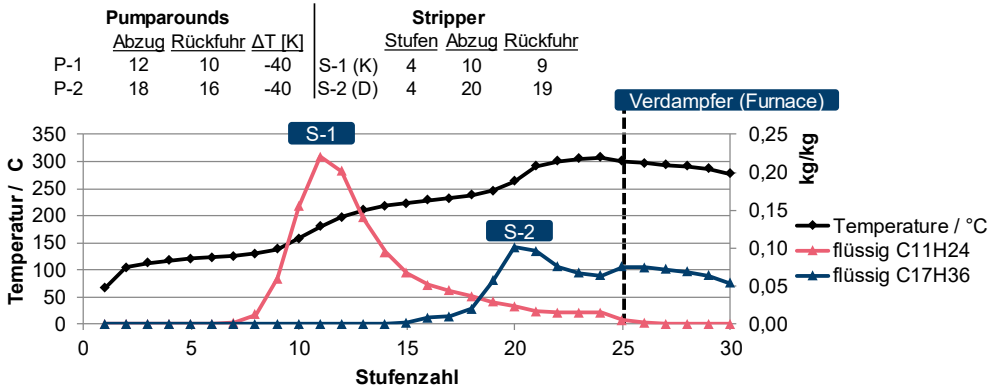


Abbildung A-48: Temperaturverlauf in der atmosphärischen Destillation

Abbildung A-48 zeigt zudem Verlauf der flüssigen Ströme der Moleküle $C_{11}H_{24}$ und $C_{17}H_{36}$ in der Kolonne. Die Anreicherung an den Abzügen der für die Stripper ist deutlich erkennbar. $C_{11}H_{24}$ und $C_{17}H_{36}$ sind die massenbezogen die durchschnittlichen Moleküle der Kerosin- und Dieselfraktion, wie Abbildung A-49 zeigt.

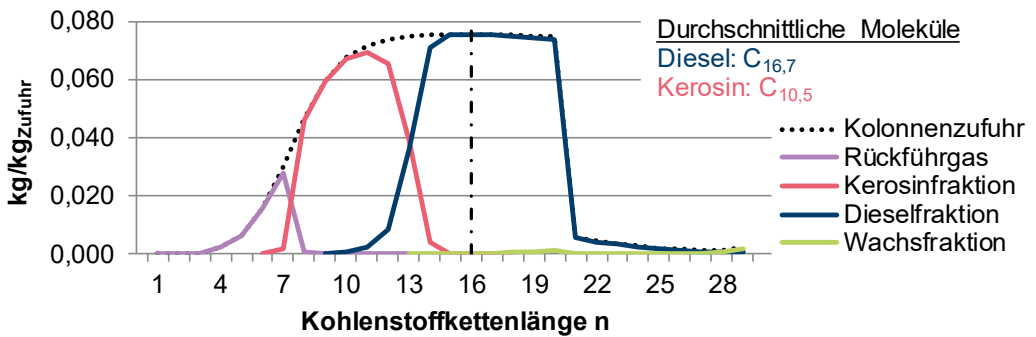


Abbildung A-49: Produktverteilung der atmosphärischen Destillation des FT-Verfahrens

Der Seitenabzug für die Rohbenzinfraktion entfällt. Die eigentliche Rohbenzinfraktion wird dem Gas (siehe Abbildung 5-25 und Abbildung A-49: Rückfuhrstrom) zugeordnet und zusammen mit dem Gasstrom der Preflash-Trommel zum Reformier geleitet.

Wie bei den anderen im Rahmen dieser Arbeit ausgelegten Destillationskolonnen gilt es auch hier einen Kompromiss zwischen Produktreinheit bzw. -qualität und Energieverbrauch zu finden. Bei der Destillation von Kohlenwasserstoffen gibt es dafür mit den sogenannten „Pumparounds“ sowie „Strippern“ weitere Stellschrauben. Die Pumparounds dienen in erster Linie der Wärmerückgewinnung innerhalb der Kolonne, reduzieren die Dampfströme und erhöhen die Flüssigkeitsströme [548]. Wie in Tabelle A-53 aufgeführt, wurden die Kolonnen des FT-Verfahrens mit zwei Pumparounds versehen. Beim Konzept der Pumparounds wird auf einer Stufe ein bestimmter Strom

abgeführt und einer anderen Stufe wieder zugeführt, was dafür sorgt, dass die entsprechenden Dämpfe aus dem darunter liegenden Abschnitt der Kolonne kondensiert werden. Dabei kann auch eine Temperaturänderung erfolgen. Ohne Pumparounds würde der Dampfstrom vom Verdampfer die Kolonne bis zum Kondensator passieren, was zu hohen Rücklaufverhältnissen führt. Allerdings wären ohne Pumparounds die Seitenströme schärfer fraktioniert. Dem kann allerdings durch die Verwendung von Strippern entgegengewirkt werden.

Der Druckverlust pro Boden wird bei dieser Kolonne berücksichtigt. Die gewählten Betriebsparameter der Destillationskolonne des FT-Verfahrens sind in Tabelle A-53 aufgeführt. Insgesamt wird die Kolonne so eingestellt, dass die Produkte aus den Seitenabzügen bzw. den Strippern die geforderten Kraftstoffeigenschaften aufweisen. Die Produktverteilungen der Kerosin- und Dieselfraktion aus der FT-Synthese sind in Tabelle A-56 aufgeführt.

Tabelle A-56: Produktverteilungen der Kerosin- und Dieselfraktion aus der FT-Synthese in kg/kg

n-Alkan	Kerosinfraktion	Dieselfraktion	n-Alkan	Kerosinfraktion	Dieselfraktion
C ₅	0,0000	0,0000	C ₁₈	0,0000	0,1273
C ₆	0,0003	0,0000	C ₁₉	0,0000	0,1263
C ₇	0,0058	0,0000	C ₂₀	0,0000	0,1253
C ₈	0,1302	0,0000	C ₂₁	0,0000	0,0094
C ₉	0,1686	0,0002	C ₂₂	0,0000	0,0073
C ₁₀	0,1904	0,0010	C ₂₃	0,0000	0,0055
C ₁₁	0,1966	0,0040	C ₂₄	0,0000	0,0042
C ₁₂	0,1859	0,0139	C ₂₅	0,0000	0,0032
C ₁₃	0,1102	0,0611	C ₂₆	0,0000	0,0023
C ₁₄	0,0114	0,1213	C ₂₇	0,0000	0,0015
C ₁₅	0,0006	0,1281	C ₂₈	0,0000	0,0008
C ₁₆	0,0000	0,1283	C ₂₉	0,0000	0,0012
C ₁₇	0,0000	0,1280	-	-	-

E.25. Verfahrenstechnische Auslegung des MTG-Verfahrens

(Verweise in Kapitel 5.6.2)

Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren ist in Abbildung 5-27 dargestellt. Der Kopfstrom der Kolonne K-1 wird kondensiert und mittels einer Pumpe auf den Reaktoreintrittsdruck von 14,5 bar verdichtet, wodurch sich ohne Kühlung eine Temperatur von 318 °C ergibt. Durch Übertragung von Wärme vom Produkt auf den Eduktstrom wird letzterer auf 330 °C erwärmt. Das Produkt des MTG-Reaktors wird mehrstufig abgekühlt, wobei die Temperaturen entsprechend der zur Sattedampferzeugung notwendigen Temperatur gewählt wurden. Anschließend erfolgt die Entfernung 95 % des Wassers physikalisch basierend auf der Dichte und Polarität mittels eines Dekanters. Ungefähr ein Drittel dieses Wassers wird bei der Dampfzufuhr des ATR wiederverwendet. Anschließend wird der Strom zur Destillationskolonne K-2 geleitet, in der die Benzinfraktion von der Fraktion leichterer Gase getrennt wird. Die Kolonne wird so geregelt, dass der Dampfdruck des Zielprodukts 60 kPa beträgt. Das Destillat/Zufuhr-Verhältnis (engl.: distillate to feed ratio) beträgt dabei 0,323 und das Rücklaufverhältnis ist 1. Der Sumpfstrom der Kolonne wird weiter abgekühlt und der Wassergehalt mittels eines Dekanters weiter reduziert.

Tabelle A-57: Auslegungsparameter und Annahmen für das MTG-Verfahren

Prozesseinheit	Auslegungsparameter	Thermodynamisches Modell	
Methanol-Reaktor	$T = 250\text{ °C}$; $p = 80\text{ bar}$	PSRK	siehe Kapitel 5.3.1
MTG-Reaktor	$T_{\text{Eintritt}} = 330\text{ °C}$; $p_{\text{Eintritt}} = 14,5\text{ bar}$ $T_{\text{Austritt}} = 400\text{ °C}$; $p_{\text{Austritt}} = 12,8\text{ bar}$	RKS-BM	Produktverteilung nach Phillips et al. [529]
ATR	$T = 950\text{ °C}$, $p = 12,8\text{ bar}$	RKS-BM	Produktverteilung via Minimierung der Gibbs-Energie; s.u.

Reformer

Die Produktverteilung wird mittels des thermodynamischen Gleichgewichts (errechnet durch Minimierung der Gibbs-Energie) für eine Reaktoraustrittstemperatur von 900 °C bestimmt. Diese Temperatur kann auch höher oder niedriger sein. Eine höhere Temperatur begünstigt die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts, ist aber apparatetechnisch schwieriger umzusetzen. Der Eduktstrom wird mit dem Produktstrom auf 870 °C vorgeheizt.

Für die Reformierungsreaktion ist die Zugabe von Wasser (in den Eduktstrom oder den Reaktor) notwendig. Wie beim FT-Verfahren wurde hier ein $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 0,6 gewählt. Die O_2 -Zugabe in den Reaktor wurde so geregelt, dass der Reaktor autotherm und die Austrittstemperatur 900 °C ist. Anders als beim FT-Verfahren wird der Reformer nicht bei einer Austrittstemperatur von 950 °C, sondern 900 °C betrieben. Der Grund ist die adiabate Verbrennungstemperatur in der POX-Zone (vgl.

Kapitel 2.4.2 und Anhang B.11). Würde der Reformer einstufig betrieben (wie beim FT-Verfahren), so würde die adiabate Verbrennungstemperatur unter der Annahmen, dass nur partielle und keine totalen Oxidationen stattfinden, 1270 °C betragen. Um eine technische Umsetzbarkeit zu gewährleisten, wird an dieser Stelle ein zweistufiger Betrieb vorgeschlagen (1. POX-Zone → 1. katalytische Reformierungszone → 2. POX-Zone → 2. katalytische Reformierungszone). In den POX-Zonen wird jeweils die Hälfte des für die partielle Oxidation notwendigen O₂ zugegeben. Dadurch steigt die maximale adiabate Verbrennungstemperatur im Fall des in Kapitel 5.6.2 vorgestellten Verfahrens auf lediglich 1087 °C

Tabelle A-58: Produktverteilung der Benzinfraktion aus der MTG-Synthese für einen Dampfdruck von 60 kPa

Stoff	Gew.-%	Stoff	Gew.-%	Stoff	Gew.-%
H ₂ O	0,160	1,2,4-Trimethylbenzol	9,726	Toluol	1,928
Methanol	-	Propen	0,000	n-Pentan	19,307
Methan	0,000	n-Nonan	2,714	1-Nonen	2,602
Ethan	0,000	n-Butan	4,380	1-Penten	2,780
Ethen	0,000	n-Oktan	2,727	n-Heptan	7,964
Propan	0,000	1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol)	0,679	n-Hexan	18,783
1-Octen	6,230	Isobutan	0,248	1-Hexen	2,699
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	0,863	Xylene	8,527	Cyclohexan	0,000
Ethylbenzol	1,086	1-Buten	0,392	-	-
Benzol	1,649	1-Hepten	5,252	-	-

E.26. Zusammenfassung der Ergebnisse der Verfahrenstechnischen Auslegung

(Verweise in Kapitel 5.7, 6.2, 6.3 und 7.1)

Tabelle A-59: Edukt- und Energiebedarfe der Syntheserouten

	Einheit	H ₂	MeOH	EtOH	1-BuOH	2-BuOH	iso- <i>i</i> -OH	DME	OME ₁	OME ₃₋₅ (R. A)	OME ₃₋₅ (R. B)	OME ₃₋₅ (R. C)	MTG	FT
kg _{H₂} /l _{DE}		0,299	0,340	0,380	0,416	0,425	0,426	0,327	0,411	0,500	0,505	0,500	0,333	0,391
kg _{CO₂} /l _{DE}		-	2,475	2,511	2,512	2,519	2,520	2,378	2,987	3,639	3,672	3,636	2,373	2,494
Elektrolyse		51,29	58,329	65,120	71,267	72,832	73,020	56,046	70,383	85,768	86,536	85,690	57,012	67,056
CO ₂ -Abscheidung			2,970	3,013	3,014	3,023	3,024	2,854	3,584	4,367	4,406	4,363	2,848	2,993
Kühlwasser			-	-3,267	-4,342	-4,355	-4,021	-	-3,981	-1,338	-4,726	-2,127	-	-0,343
Betriebsstrom	MJ/l _{DE}		1,001	2,128	3,089	3,124	3,161	0,968	1,212	1,546	1,566	1,672	1,101	0,890
HD-Dampf			-	0,564	1,234	1,525	6,218	-	-6,646	26,175	3,164	9,499	-2,006	-
MD-Dampf			-2,983	-2,801	-3,225	-4,081	-1,134	-0,421	-4,030	-5,239	12,794	20,816	-3,194	-11,627
ND-Dampf			-0,167	-0,982	-1,779	-1,975	-3,106	-0,871	15,642	-1,253	16,232	9,017	-0,258	-4,757
η _{PTL} (Gl. 3-5)	-	0,7	0,576	0,507	0,457	0,438	0,420	0,600	0,448	0,305	0,288	0,274	0,589	0,506
η _{LHV} (Gl. 3-2)	-	1,0	0,879	0,788	0,720	0,704	0,702	0,915	0,729	0,598	0,593	0,599	0,900	0,765
MJ _{HD-Dampf} /kg _{CO₂}			-	-	-	-	-	-	intern	-	-	-	-0,845	-
MJ _{MD-Dampf} /kg _{CO₂}			-1,205	-1,132	-1,303	-1,649	-0,458	-0,177	verrechnet	-1,440	-	-	-1,346	-4,662
MJ _{ND-Dampf} /kg _{CO₂}			-0,068	-0,397	-0,719	-0,798	-1,255	-0,366	-	-0,344	-	-	-	-1,907

Die Tabelle A-59 aufgeführten Werte sind in Abbildung 7-1 im Kapitel 7.1 grafisch gegenübergestellt.

F. Ergänzende Informationen zu Kapitel 6

Tabelle A-60: Übersicht über FCI und N_{np} der Teilprozesse

Produkt	Kapazität / t/h MW		FCI / Mio. € ₂₀₁₇	CAPEX / € ₂₀₁₇ /kW	N_{np}
Methanol	9,0	50	16,64	382,8	23
	36,1	200	43,40	249,6	30
	39,5	218	46,57	245,2	31
	54,2	300	60,02	230,1	33
	79,7	441	87,87	229,3	44
Ethanol	40,4	300	34,1	130,6	16
1-Butanol	32,6	300	29,4	112,8	25
2-Butanol	32,7	300	14,2	54,5	15
iso-Oktanol	28,8	300	118,4	453,8	37
DME	16,6	133	9,91	87,5	15
	37,5	300	17,9	68,8	16
OME ₁	27,6	181	29,19	185,5	19
	45,7	300	46,8	179,3	27
Formaldehyd Ia	97,2	-	52,0	-	51
Formaldehyd Ib	30,5	-	17,9	-	20
	50,6	-	28,3	-	27
Formaldehyd II	58,1	-	88,5	-	52
	80,1	-	121,1	-	68
Trioxan	28,8	-	133,7	-	107
	39,7	-	182,7	-	142
OME ₃₋₅ (A)	56,2	300	62,5	239,5	245
OME ₃₋₅ (B)	56,3	300	20,9	80,0	33
OME ₃₋₅ (C)	56,4	300	12,9	49,3	15
MTG	24,8	300	79,7	305,4	46
Fischer-Tropsch	24,5	300	170,0	651,6	93

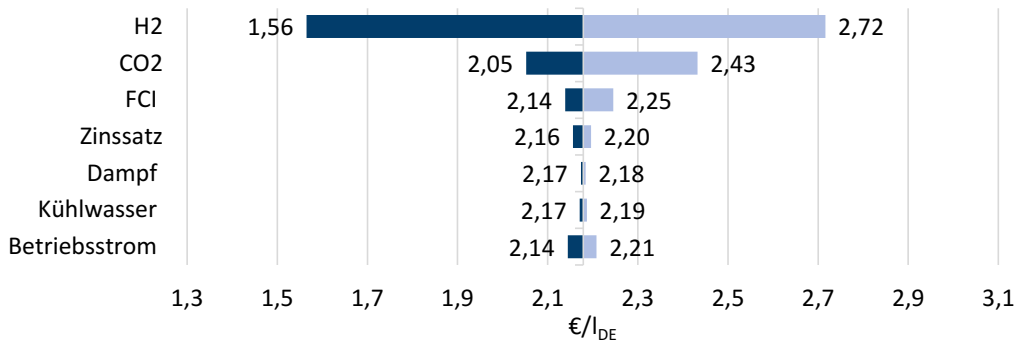
Tabelle A-61: Zielwertanalyse hinsichtlich des H₂-Preises für Herstellungskosten von 1 €/l_{DE}

	H ₂ -Preis bei 70 €/t _{CO2} für Herstellkosten von 1 €/l _{DE}	H ₂ -Preis bei 20 €/t _{CO2} für Herstellkosten von 1 €/l _{DE}
H ₂	3,34	3,34
Methanol	2,07	2,43
Ethanol	1,53	1,86
1-Butanol	1,11	1,41
2-Butanol	1,03	1,32
iso-Oktanol	0,52	0,82
DME	2,11	2,47
OME ₁	0,80	1,16
OME ₃₋₅ via Route A	-	0,23
OME ₃₋₅ via Route B	-	-
OME ₃₋₅ via Route C	-	-
MTG	2,05	2,41
Fischer-Tropsch	1,46	1,78

F.1. Tornado-Diagramme zur Sensitivitätsanalyse der Herstellkosten

(Verweise in Kapitel 6.3.1, 6.3.2)

Das dargestellte Intervall der y-Achse in den folgenden Abbildungen ist zur Vergleichbarkeit identisch mit dem in Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 im Kapitel 6.3.1. Die gewählten Grenzen sind in Tabelle 6-11 aufgeführt und im 6.3.1 diskutiert.

**Abbildung A-50:** Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von Ethanol aus H₂ und CO₂

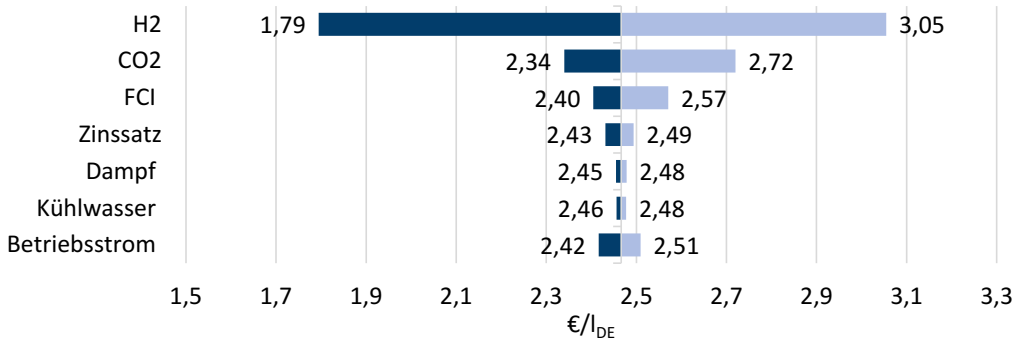


Abbildung A-51: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von 1-Butanol aus H₂ und CO₂

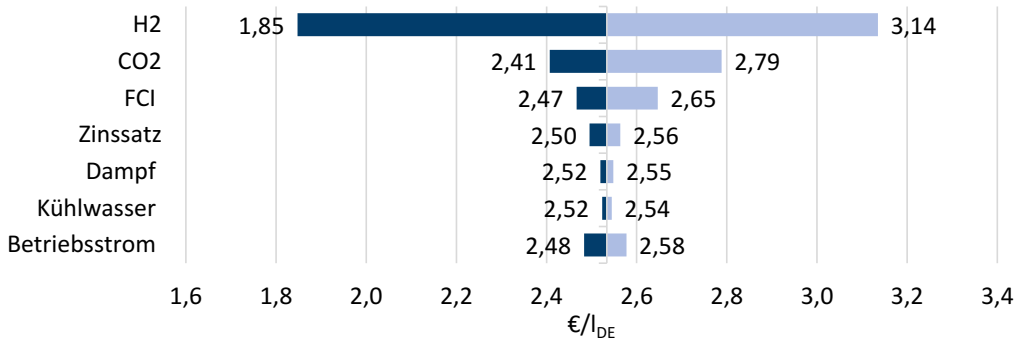


Abbildung A-52: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von 2-Butanol aus H₂ und CO₂

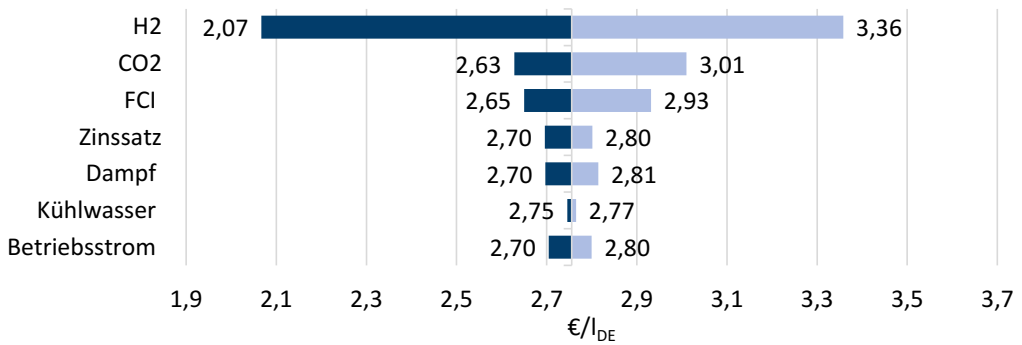


Abbildung A-53: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von iso-Oktanol aus H₂ und CO₂

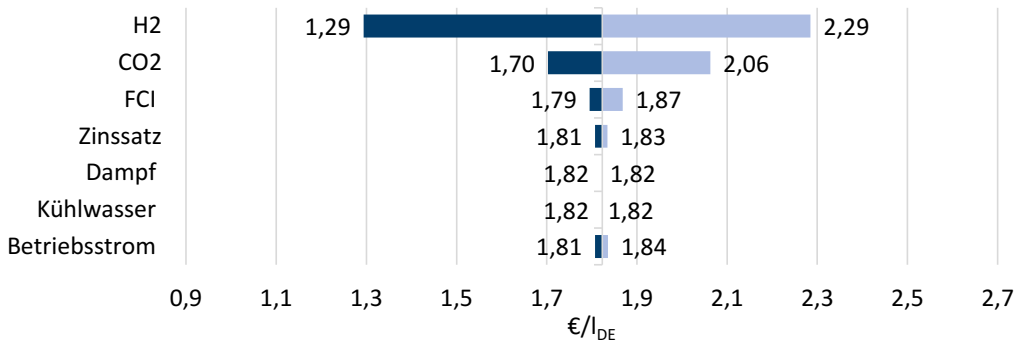


Abbildung A-54: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von DME aus H₂ und CO₂

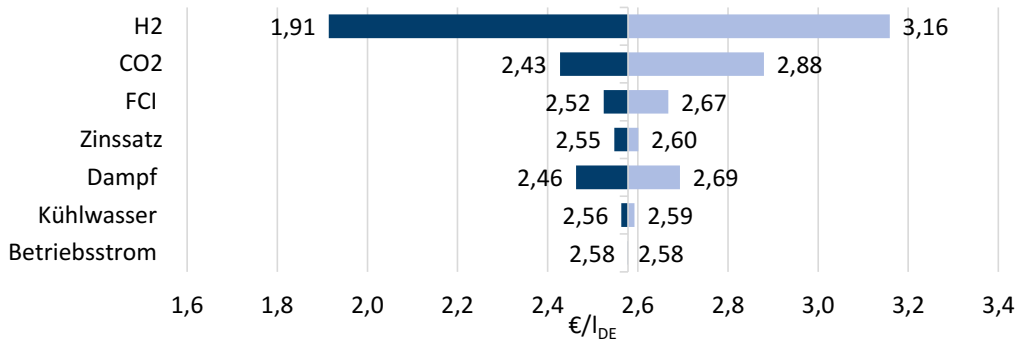


Abbildung A-55: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME₁ aus H₂ und CO₂

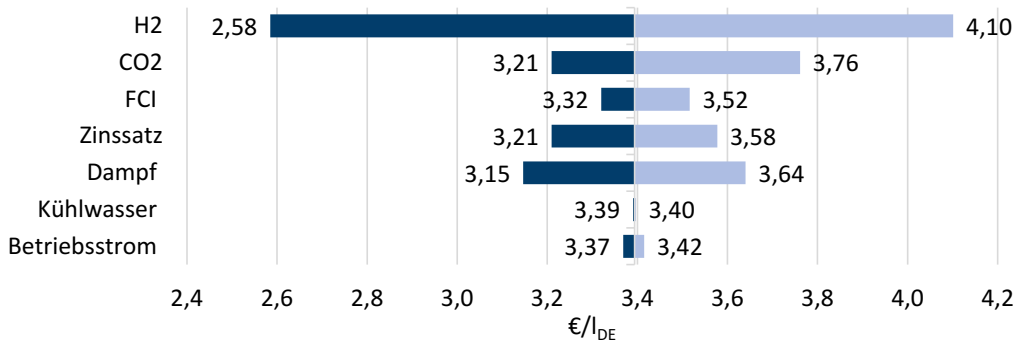


Abbildung A-56: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME₃₋₅ via Route A aus H₂ und CO₂

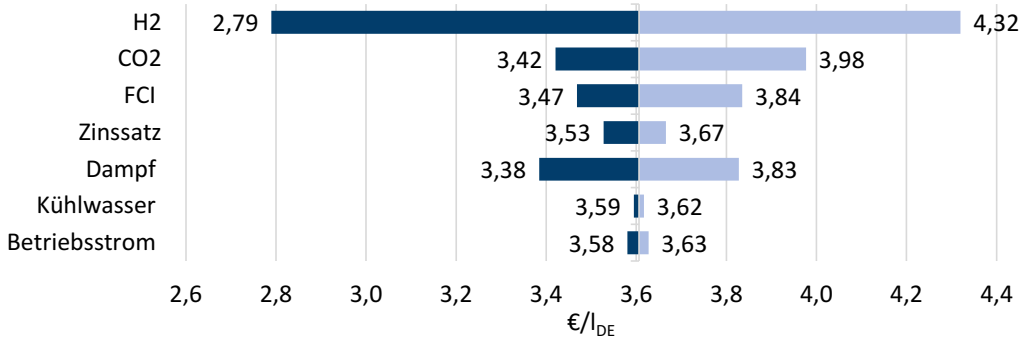


Abbildung A-57: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten von OME₃₋₅ via Route B aus H₂ und CO₂

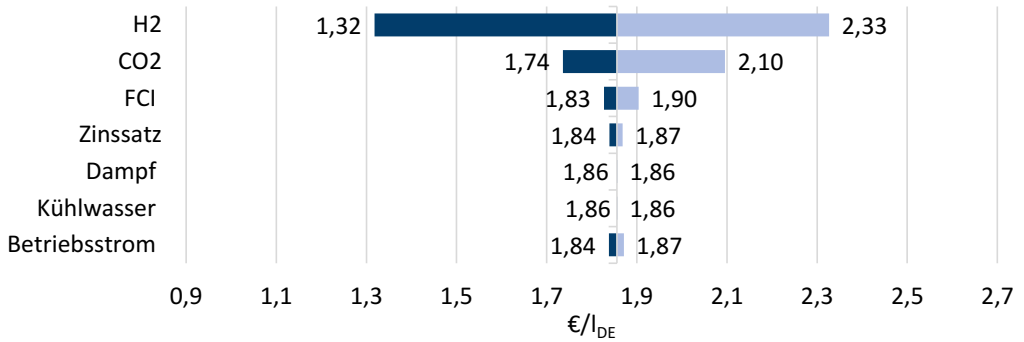


Abbildung A-58: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten via MTG aus H₂ und CO₂

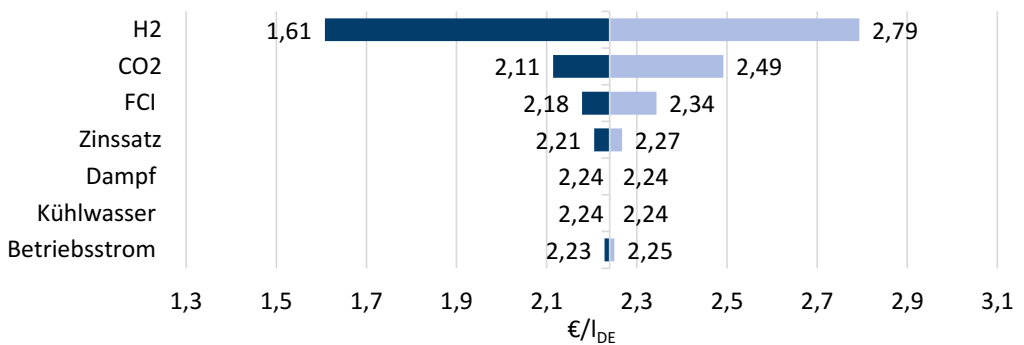


Abbildung A-59: Sensitivitätsanalyse für die Herstellkosten via Fischer-Tropsch aus H₂ und CO₂

F.2. Spezifische Degressionsexponenten

(Verweise in Kapitel 6.1.1, 6.2; Erklärungen im Kapitel 3.3.2 und Anhang C.11)

Wie Tabelle A-60 erkennbar, wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Bauteilkostenmethode die Kosten von Anlagen mit verschiedenen Kapazitäten berechnet. Mittels Gleichung 3-11 können zusätzlich zu den für Methanol bereits in Tabelle 6-4 aufgeführten Degressionsexponenten die in Tabelle A-62 aufgeführten spezifischen Degressionsexponenten berechnet werden.

Tabelle A-62: Spezifische Degressionsexponenten

Prozess/Syntheseroute	Intervall der Anlagenkapazität		Degressionsexponent d
Methanol	50–200 MW	9–36,1 t/h	0,691
	200–300 MW	36,1–54,2 t/h	0,800
	300–441 MW	54,2–80 t/h	0,991
DME (Teilprozess)	133–300 MW	54,2–79,7 t/h	0,732
FA Ib (Teilprozess)	-	30,5–50,6 t/h	0,901
FA II (Teilprozess)	-	58,1–80,1 t/h	0,977
Trioxan (Teilprozess)	-	28,8–39,7 t/h	0,970
OME₁ (Teilprozess)	181–300 MW	27,6–45,7 t/h	0,933
OME₁ (Syntheseroute)	181–300 MW	27,6–45,7 t/h	0,896

Vergleichswerte von Garrett [628]

- Methanol: $d = 0,78$
- Formaldehyd (1,67–41,67 kg/h): $d = 0,66$

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH. Am Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit sind einige Personen beteiligt, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Allen voran danke ich meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten für die Unterstützung und die Möglichkeit an seinem Institut in einem so interessanten Themenfeld forschen zu können. Für das Interesse an meiner Dissertation und die Übernahme des Korreferats sowie des Prüfungsvorsitzes bedanke ich mich vielmals bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Manfred Christian Wirsum und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Eike Stumpf.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meinem Betreuer und Abteilungsleiter Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters für das Vertrauen in meine Person und die Möglichkeit, mit dieser Arbeit meinen Ideen in dieser spannenden Forschungsfrage nachgehen zu können. Seine engagierte Betreuung, seine Erfahrung und seine kreativen Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit stark beigetragen.

Besonderer Dank gebührt Herrn Dr.-Ing. Remzi Can Samsun. Sein stets offenes Ohr, seine Hilfsbereitschaft und seine Geduld führten zu vielen fachlich und insbesondere methodisch konstruktiven Gesprächen. Seine unzähligen Ratschläge und Rückfragen haben mein wissenschaftliches Arbeiten nachhaltig geprägt.

Ebenfalls danken möchte ich den Masteranden Janos Lucian Breuer, Sven Meschede, Maximilian Köller und Fiona Walman sowie Praktikanten Hayden Estabrook und Claudia Agnoletti für ihre tollen Beiträge, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vielen lieben Dank an die Mitarbeiter des Instituts und insbesondere der Abteilung BGS. In der freundlichen und produktiven Arbeitsatmosphäre habe ich mich während meiner Zeit in Jülich sehr wohl gefühlt und konnte auch sehr viel über den eigenen Tellerrand hinaus lernen. Die gegenseitige Unterstützung der Doktoranden war immer wieder inspirierend und motivierend. Auch den Mitarbeitern der Institutsverwaltung und des Sekretariats möchte ich ganz herzlich für die immer offenen Türen und unkomplizierte Hilfsbereitschaft bei jeglichen Anliegen und Rückfragen danken.

Abseits des Instituts gilt ein ganz lieber Dank meiner Familie und meinen Freunden, die immer für mich da sind, mich alle auf ihre eigene Weise unterstützen und begleiten und für ausreichend Abwechslung und Ausgleich sorgen. Besonderer Dank gilt dabei meinen Eltern, die mir meinen Werdegang überhaupt ermöglichten und dabei stets an mich glaubten.

Abschließend gebührt mein größter Dank meiner lieben Frau Miriam, die mich auf meinem Weg in allen Belangen mit Vertrauen, viel Geduld und bedingungslosem Rückhalt begleitet und unterstützt.

Steffen Schemme

Band / Volume 498

Charakterisierung des Werkstoffverhaltens während des Kosinterns einer neuartigen, inert gestützten Festoxidbrennstoffzelle

F. Grimm (2020), ix, 168 pp

ISBN: 978-3-95806-482-9

Band / Volume 499

WEGE FÜR DIE ENERGIEWENDE

Kosteneffiziente und klimagerechte Transformationsstrategien für das deutsche Energiesystem bis zum Jahr 2050

M. Robinus et al (2020), VIII, 141 pp

ISBN: 978-3-95806-483-6

Band / Volume 500

Mechanical Behavior of Solid Electrolyte Materials for Lithium-ion Batteries

G. Yan (2020), x, 139 pp

ISBN: 978-3-95806-484-3

Band / Volume 501

Retrieval of atmospheric quantities from remote sensing measurements of nightglow emissions in the MLT region

Q. Chen (2020), 208 pp

ISBN: 978-3-95806-485-0

Band / Volume 502

Auswirkungen der Energiewende auf das deutsche Gastransportsystem

B. Gillessen (2020), XVII, 186

ISBN: 978-3-95806-487-4

Band / Volume 503

Lagrangian Simulation of Stratospheric Water Vapour: Impact of Large-Scale Circulation and Small-Scale Transport Processes

L. Poshyvailo (2020), 124 pp

ISBN: 978-3-95806-488-1

Band / Volume 504

Water Management in Automotive Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell Stacks

S. Asanin (2020), XVIII, 172 pp

ISBN: 978-3-95806-491-1

Band / Volume 505

Towards a new real-time irrigation scheduling method: observation, modelling and their integration by data assimilation

D. Li (2020), viii, 94 pp

ISBN: 978-3-95806-492-8

Band / Volume 506

Modellgestützte Analyse kosteneffizienter CO₂-Reduktionsstrategien

P. M. Lopion (2020), XIV, 269 pp

ISBN: 978-3-95806-493-5

Band / Volume 507

**Integration of Renewable Energy Sources into the Future
European Power System Using a Verified Dispatch Model
with High Spatiotemporal Resolution**

C. Syranidou (2020), VIII, 242 pp

ISBN: 978-3-95806-494-2

Band / Volume 508

**Solar driven water electrolysis based on silicon solar cells and
earth-abundant catalysts**

K. Welter (2020), iv, 165 pp

ISBN: 978-3-95806-495-9

Band / Volume 509

Electric Field Assisted Sintering of Gadolinium-doped Ceria

T. P. Mishra (2020), x, 195 pp

ISBN: 978-3-95806-496-6

Band / Volume 510

Effect of electric field on the sintering of ceria

C. Cao (2020), xix, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-497-3

Band / Volume 511

**Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von
Kraftstoffen aus H₂ und CO₂**

S. Schemme (2020), 360 pp

ISBN: 978-3-95806-499-7

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 511
ISBN 978-3-95806-499-7