

Heinzmann, Paul; Glöser-Chahoud, Simon; Dahmen, Nicolaus; Langenmayr, Uwe; Schultmann, Frank

Working Paper

Techno-ökonomische Bewertung der Produktion regenerativer synthetischer Kraftstoffe

Working Paper Series in Production and Energy, No. 63

Provided in Cooperation with:

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Industrial Production (IIP)

Suggested Citation: Heinzmann, Paul; Glöser-Chahoud, Simon; Dahmen, Nicolaus; Langenmayr, Uwe; Schultmann, Frank (2021) : Techno-ökonomische Bewertung der Produktion regenerativer synthetischer Kraftstoffe, Working Paper Series in Production and Energy, No. 63, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Industrial Production (IIP), Karlsruhe, <https://doi.org/10.5445/IR/1000140638>

This Version is available at:

<https://hdl.handle.net/10419/247669>

Standard-Nutzungsbedingungen:

Die Dokumente auf EconStor dürfen zu eigenen wissenschaftlichen Zwecken und zum Privatgebrauch gespeichert und kopiert werden.

Sie dürfen die Dokumente nicht für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, öffentlich zugänglich machen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Sofern die Verfasser die Dokumente unter Open-Content-Lizenzen (insbesondere CC-Lizenzen) zur Verfügung gestellt haben sollten, gelten abweichend von diesen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Terms of use:

Documents in EconStor may be saved and copied for your personal and scholarly purposes.

You are not to copy documents for public or commercial purposes, to exhibit the documents publicly, to make them publicly available on the internet, or to distribute or otherwise use the documents in public.

If the documents have been made available under an Open Content Licence (especially Creative Commons Licences), you may exercise further usage rights as specified in the indicated licence.

Techno-ökonomische Bewertung der Produktion regenerativer synthetischer Kraftstoffe

Von Paul Heinzmann, Simon Glöser-Chahoud, Nicolaus Dahmen, Uwe Langenmayr, Frank Schultmann

No.63 | December 2021

WORKING PAPER SERIES IN PRODUCTION AND ENERGY



Techno-ökonomische Bewertung der Produktion regenerativer synthetischer Kraftstoffe

Paul Heinzmann*¹, Simon Glöser-Chahoud¹, Nicolaus Dahmen²,
Uwe Langenmayr¹, Frank Schultmann¹

¹Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP),
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Hertzstraße 16, 76187 Karlsruhe

²Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT), Karlsruher Institut
für Technologie (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-
Leopoldshafen

*Korrespondierender Autor, E-Mail: paul.heinzmann@kit.edu,
Tel.: +49 721 608 – 44589 (P.Heinzmann)

Zusammenfassung:

Die Emissionen des Mobilitätssektors basieren derzeit maßgeblich auf der Nutzung fossiler flüssiger Energieträger. Trotz zunehmender Elektrifizierung, spielen flüssige und gasförmige Kraftstoffe kurz- und mittelfristig noch eine bedeutende Rolle und werden voraussichtlich in einigen Bereichen auch in längerfristiger Zukunft benötigt. Um dennoch eine Minderung der THG-Emissionen zu erreichen, stehen mehrere Technologien und Verfahrenskonfigurationen zur Erzeugung regenerativer synthetischer Kraftstoffe zur Verfügung.

Im Rahmen einer techno-ökonomischen Analyse werden potenzielle Herstellungsverfahren identifiziert, sowie deren charakteristische Merkmale zusammengetragen. Für die anschließende technische Analyse wurde eine Prozesssimulation in Aspen Plus® erstellt, woraus die Bestimmung charakteristischer technischer Kenngrößen erfolgte. Anhand der Simulationsergebnisse wurde anschließend eine ökonomische Bewertung des Verfahrens durchgeführt. Die Wahl fiel auf ein Power-to-Liquid-Verfahren unter Nutzung von CO₂-Emissionen eines Zementwerks. Die Konversion zu Kraftstoffen erfolgt durch eine Fischer-Tropsch-Synthese und teilweiser Veredelung in einem Hydrocracking-Verfahren in die Zielprodukte einer Diesel- und einer Benzinfraktion.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das beschriebene Verfahren für drei Produktionskapazitäten untersucht. Unter den getroffenen Annahmen beträgt die Kohlenstoffeffizienz der gewählten Prozessroute 92%, der Wasserstoffwirkungsgrad 63%, sowie der energetische Wirkungsgrad 37%. Die spezifischen Herstellungskosten liegen für den Basisfall bei 3,26 €, für eine Anlage geringerer Produktionskapazität bei 3,51 € und für eine Anlage höherer Kapazität bei 3,11 € pro Liter Kraftstoff. Die Kosten der elektrischen Energie und der Investitionsbedarf der PEM-Elektrolyse sind dabei die maßgeblichen Kostenfaktoren.

Kurzfassung

Das Fortschreiten des globalen Klimawandels macht eine drastische Reduktion von Treibhausgasemissionen in allen Sektoren notwendig. Die Emissionen des Mobilitätssektors basieren derzeit maßgeblich auf der Nutzung fossiler flüssiger Energieträger. Die Elektrifizierung einiger Verkehrsmittel kann im Zusammenspiel mit der Erzeugung regenerativer elektrischer Energie den CO₂-Ausstoß des Verkehrssektors erheblich reduzieren. Flüssige und gasförmige Kraftstoffe spielen jedoch kurz- und mittelfristig noch eine bedeutende Rolle und werden voraussichtlich in einigen Bereichen wie Luftfahrt, Schiff- oder Schwerlasttransport auch in längerfristiger Zukunft benötigt. Um unter der Nutzung von Verbrennungsantrieben dennoch eine Minderung der THG-Emissionen zu erreichen, stehen mehrere Technologien und Verfahrenskonfigurationen zur Erzeugung regenerativer synthetischer Kraftstoffe zur Verfügung.

Im Rahmen einer techno-ökonomischen Analyse werden in dieser Arbeit in einer Vorstudie potenzielle Herstellungsverfahren identifiziert, sowie deren charakteristische Merkmale zusammengetragen. Für die anschließende technische Analyse wurde eine Prozesssimulation in Aspen Plus[®] erstellt, woraus die Bestimmung charakteristischer technischer Kenngrößen erfolgte. Anhand der Simulationsergebnisse wurde anschließend eine ökonomische Bewertung des Verfahrens durchgeführt.

Basierend auf der erarbeiteten Technologieübersicht fiel die Wahl auf ein Power-to-Liquid-Verfahren unter Nutzung von CO₂ aus den Abgasen eines Zementwerks. Das Verfahren kann in die Teilprozesse CO₂-Abtrennung, Wasserstoffbereitstellung, Synthesegasproduktion, Synthese und Produktaufarbeitung unterteilt werden. Die CO₂-Abtrennung aus den Zementabgasen erfolgt hierbei durch eine chemischen Absorptionswäsche. Ein PEM-Elektrolyseur dient zur Wasserstoffbereitstellung. Durch die Nutzung eines rWGS-Reaktors wird Synthesegas gewonnen. Die dafür benötigte Energie stellt die Verbrennung eines Teils des gasförmigen Produkts in einem Oxyfuelbrenner bereit. Die Konversion zu Kraftstoffen erfolgt durch eine Fischer-Tropsch-Synthese, die gewonnene Mischung von Kohlenwasserstoffen wird durch Destillation und teilweiser Veredelung in einem Hydrocracking-Verfahren in die Zielprodukte einer Diesel- und einer Benzinfraktion aufgetrennt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das beschriebene Verfahren für drei Produktionskapazitäten untersucht, welche auf typischen Größen deutscher Zementwerke basieren. Unter den getroffenen Annahmen beträgt die Kohlenstoffeffizienz der gewählten Prozessroute 92%, der Wasserstoffwirkungsgrad 63%, sowie der energetische Wirkungsgrad 37%. Die spezifischen Herstellungskosten liegen für den Basisfall bei 3,26 €, für eine Anlage geringerer Produktionskapazität bei 3,51 € und für eine Anlage höherer Kapazität bei 3,11 € pro Liter Kraftstoff. Die Kosten der elektrischen Energie und der Investitionsbedarf der PEM-Elektrolyse sind dabei die maßgeblichen Kostenfaktoren.

Abstract

The advancing global climate change makes it necessary to reduce greenhouse gas (GHG) emissions in all sectors. The mobility sector currently mainly depends on the use of fossil fuels in combustion engines leading to high levels of CO₂ emissions. The electrification of some modes of transport (especially in the field of passenger cars and light duty vehicles), in conjunction with the generation of regenerative electrical energy, can significantly reduce CO₂ emissions in the transport sector. However, liquid and gaseous fuels will still play an important role in the short and medium term and will also be required in the longer term in some areas of transportation such as aviation, ship or heavy goods transport. In order to achieve a reduction in GHG emissions using combustion engines, several technologies and process configurations are available for the production of regenerative synthetic fuels.

In this working paper, we present first results of a techno-economic analysis of synthetic fuel production (e-fuels) based on green hydrogen and CO₂. To this end, potential synthesis processes are identified in a preliminary study and their characteristic features are collated. For the subsequent technical analysis, we performed a process simulation in Aspen Plus®, from which characteristic technical parameters were determined. An economic evaluation of the process was then carried out on the basis of the simulation results.

Based on the developed technology overview, the choice fell on a power-to-liquid process using CO₂ from the exhaust gases of a cement plant. The process can be divided into the subprocesses CO₂ separation, hydrogen supply, synthesis gas production, synthesis and product processing. The CO₂ is separated from the cement waste gas by means of chemical absorption scrubbing. A PEM electrolysis is used to provide hydrogen. Synthesis gas is obtained by using an rWGS reactor. The energy required for this is provided by the combustion of part of the gaseous product in an oxyfuel burner. The conversion to fuels takes place through a Fischer-Tropsch Synthesis (FTS), the obtained mixture of hydrocarbons is separated into the target products of a diesel and a gasoline fraction through distillation and partial refinement in a hydrocracking process.

Within the scope of this thesis, the process described is examined for three production capacities, which are based on typical sizes of German cement works. Under the assumptions made, the carbon efficiency of the selected process route is 92%, the hydrogen efficiency is 63%, and the energetic efficiency 37% based on the lower heating value (LHV). The specific production costs for the base case are € 3.26, for a system with a lower production capacity it is € 3.51 and for a system with a higher capacity it is € 3.11 per liter of fuel. The cost of electrical energy and the investment required for PEM electrolysis are the main cost factors.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1. Regenerative synthetische Kraftstoffe	4
2.1.1. Biokraftstoffe	6
2.1.2. Strombasierte Kraftstoffe	8
2.2. Verfahren	10
2.2.1. Upstream	11
2.2.1.1. Wasserelektrolyse	11
2.2.1.2. CO ₂ -Gewinnung	15
2.2.1.3. Biomassevergasung	17
2.2.1.4. Wasser-Gas-Shift	21
2.2.1.5. Reverse Wasser-Gas-Shift	21
2.2.2. Midstream	22
2.2.2.1. Methanisierung	22
2.2.2.2. Methanolsynthese	23
2.2.2.3. DME-Synthese	24
2.2.2.4. MtG & DtG	25
2.2.2.5. Fischer-Tropsch-Synthese	26
2.2.3. Downstream	28
2.2.3.1. Destillation	28
2.2.3.2. Hydrocracking	29
3. Methodik	30
3.1. Techno-ökonomische Bewertung	30
3.2. Fließbildsimulation	31
3.3. Investitions- und Kostenrechnung	32
3.3.1. Investitionsvolumen	32

3.3.2.	Herstellungskosten	34
4.	Prozessauswahl, Simulation und ökonomische Analyse	35
4.1.	Prozessauswahl.....	35
4.1.1.	Systemgrenzen.....	35
4.1.2.	Kohlenstoffquelle	36
4.1.3.	Elektrolyse	38
4.1.4.	Reverse Wasser-Gas-Shift-Reaktor	39
4.1.5.	Fischer-Tropsch-Reaktor	39
4.1.6.	Produktaufbereitung und Gasrecycling.....	40
4.2.	Verfahrensbeschreibung.....	41
4.3.	Prozesssimulation.....	44
4.3.1.	Einstellungen und Properties.....	44
4.3.2.	Simulationsumgebung	44
4.3.3.	Utilities	45
4.3.4.	CO ₂ -Abtrennung	45
4.3.5.	Synthesegasproduktion	47
4.3.6.	Fischer-Tropsch-Synthese.....	48
4.3.7.	Produktaufbereitung	51
4.3.8.	Gasrecycling.....	52
4.3.9.	PEM-Elektrolyse	53
4.4.	Ökonomische Analyse	53
4.4.1.	Investitionsschätzung	53
4.4.2.	Schätzung der Herstellungskosten	56
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	58
5.1.	Technische Ergebnisse und Diskussion	58
5.2.	Wirtschaftliche Ergebnisse & Diskussion.....	62
6.	Sensitivitätsanalyse.....	67
7.	Zusammenfassung und Ausblick	73
Anhang A.....		VIII
Anhang B.....		IX

Anhang C	X
Anhang E.....	XI
Anhang F.....	XII
Anhang G	XIII
Anhang H	XV
8. Literatur.....	XVI

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema der Einteilung regenerativer Kraftstoffe.....	5
Abbildung 2: Grundlegender Aufbau von BtL-Verfahren,.....	8
Abbildung 3: Grundsätzlicher Aufbau von PtG- und PtL-Verfahren,	10
Abbildung 5: Reaktionsenthalpie und freie Reaktionsenthalpie der Wasserelektrolyse.....	11
Abbildung 6: Aufbau AEL-Zelle.	12
Abbildung 7: Aufbau PEMEL-Zelle.....	13
Abbildung 8: Aufbau HTEL-Zelle.....	13
Abbildung 8: Übersicht der Vergaserkonzepte.....	19
Abbildung 10: Methodischer Ablauf, eigene Darstellung.....	31
Abbildung 11: Blockfließbild des ausgewählten Verfahrens, eigene Darstellung.....	35
Abbildung 12:CO ₂ -Wäsche mittels chemischer Absorption, vereinfachtes Fließbild;.....	38
Abbildung 13: Verfahrenfließbild der ausgewählten Verfahrenskonfiguration	43
Abbildung 14: Produktverteilung FTS aus ASF-Verteilung über α ;	49
Abbildung 15: Hydrocracker Produktverteilung	52
Abbildung 16: Relative Verteilung der Investitionsgrößen, 2020.....	64
Abbildung 17: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für den Basisfall 2020	67
Abbildung 18: Herstellungskosten in Abhängigkeit von Auslastung und Strombezugskosten, 2020 Basiskapazität und Basisannahmen	70
Abbildung 19: Herstellungskosten in Abhängigkeit von Auslastung und Strombezugskosten, 2050 „UpScale“ und optimistische Annahmen	71
Abbildung 20: Gewählte Solvereinstellungen.....	IX

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kenndaten der Elektrolysetechnologien AEL, PEMEL und HTEL	14
Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Elektrolysetechnologien nach [43, 47, 49]	14
Tabelle 3 Kostenschätzungsklassen und deren Definition laut AACE, Quelle: [96, 97].....	32
Tabelle 5: Betrachtete Kapazitätsszenarien anhand Zementproduktion	37
Tabelle 6: Parameter und Zusammensetzung des Zementwerkabgases, Quelle: [106].....	37
Tabelle 7: Verwendete Utilities	45
Tabelle 8: Zuschlagsfaktoren zur Berechnung von I_{Total} nach [144]	56
Tabelle 9: Preise der Rohstoffe, Hilfsstoffe und der Energieversorgung	58
Tabelle 10: Betriebskenngrößen des Verfahrens für die drei Kapazitätssfälle	58
Tabelle 11: Effizienzkenngößen und Rückflussverhältnis	60
Tabelle 12: Synthesegaszusammensetzung.....	61
Tabelle 13: Kostendaten Größendegression.....	62
Tabelle 14: Investitionsbedarfsrechnung des Basisfalls.....	63
Tabelle 15: Kostenrechnung	66
Tabelle 16: Variation ausgewählter Parameter für Szenarienanalyse	69
Tabelle 17: Herstellungskosten pro Liter Kraftstoff in €2020 der analysierten Szenarien	69
Tabelle 18: Ausgewählte Standorte und dazugehörige Parameter	72
Tabelle 19: Herstellungskosten der ausgewählten Standorte, "UpScale", Basisannahmen ..	72

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a	Jahr
AEL	Alkalische Elektrolyse
ASF	Anderson-Schulz-Flory
BtL	Biomass-to-Liquid
CCS	Carbon Capture and Storage
CEPCI	Chemical Engineering Plant Index
CtL	Coal-to-Liquid
d	Tag
DAC	Direct Air Capture
DEA	Diethanolamin
DME	Dimethylether
DtG	Dimethylether-to-Gasoline
EU	Europäische Union
FAME	Fettsäuremethylester
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
Gt	Gigatonnen
GtL	Gas-to-Liquid
HT	Hochtemperatur
HDD	Hochdruckdampf
HTEL	Hochtemperatur-Elektrolyse
HVO	Hydrierte Pflanzenöle
I	Investition
i	Kalkulationszins
IEA	International Energy Agency
IPCC	International Panel on Climate Change
K	Kosten
Ka	Kapazität
kg	Kilogramm
KI	Kostenindex
kW	Kilowatt
KW	Kühlwasser
kWh	Kilowattstunde
LKW	Lastkraftwagen
LPG	Liquified Petroleum Gas
MDD	Mitteldruckdampf
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
Mio.	Millionen
MJ	Megajoule

MtG	Methanol-to-Gasoline
MW	Megawatt
n	Nutzungsdauer
NDD	Niederdruckdampf
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
NT	Niedrigtemperatur
OME	Oxymethylether
p	Druck
PCD	ProcessNet Chemieanlagenindex Deutschland
PEMEL	Proton-Exchange-Membrane-Elektrolyse
PKW	Personenkraftwagen
POX	Partielle Oxidation
ppm	Parts per million
PR-BM	Peng-Robinson-Boston-Matthias
PSA	Druckwechsel-Adsorption
PtL	Power-to-Liquid
RED	Renewable Energy Directive
rWGS	Reverse Wasser-Gas-Shift
s	Sekunde
SMDS	Shell Middle Destillate Synthesis
SNG	Synthetic Natural Gas
t	Tonne
T	Temperatur
THG	Treibhausgase
TÖB	Techno-ökonomische Bewertung
TSA	Temperaturwechsel-Adsorption
USA	Vereinigte Staaten von Amerika
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VGO	Vacuum Gas Oil
W	Watt
X	Umsatz
x	Massenanteil
\bar{x}	Stoffmengenanteil
δ	Degressionskoeffizient
$\Delta_{R,G}$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_{R,H}$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_{R,S}$	Reaktionsentropie
η	Wirkungsgrad

1. Einleitung

Laut der Schätzung des Weltklimarates IPCC („International Panel on Climate Change“) wurden seit dem Beginn der Industrialisierung 1750 allein bis zum Jahr 2011 durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen und die Herstellung von Zement 375 (\pm 30) Gt Kohlenstoff in die Atmosphäre eingebracht, sowie 180 (\pm 80) Gt Kohlenstoff durch Landnutzungsänderungen freigesetzt [1]. Dieser Eintrag schlägt sich weltweit in der atmosphärischen CO₂-Konzentration nieder. Am Standort des Mauna Loa Observatoriums auf Hawaii ist die durchschnittliche jährliche Kohlenstoffdioxidkonzentration von 316 ppm im Jahr 1959 auf inzwischen über 414 ppm angestiegen [2]. Die Anreicherung von CO₂ und weiteren Treibhausgasen (THG) bewirken eine Zunahme der globalen durchschnittlichen Erdoberflächentemperatur, bekannt als Phänomen des menschengemachten Klimawandels.

Im Dezember 2015 einigten sich im Rahmen der UN-Klimakonferenz in Paris 197 Staaten auf ein globales Klimaschutzabkommen [3]. Als Ziel formuliert es eine Beschränkung der menschengemachten globalen Erwärmung auf unter 2°C gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter, sowie weitere Anstrengungen, um möglichst unter 1,5°C zu bleiben [4]. Daraus hervorgehend wurde von der deutschen Bundesregierung der Klimaschutzplan 2050 verabschiedet. Als nationales Ziel ist hier die Reduzierung der THG-Emissionen gegenüber 1990 von 55% bis 2030 und 95% bis 2050 formuliert. Unter anderem aufgrund der sogenannten Energiewende konnte bis 2020 in Deutschland eine Reduktion der Treibhausgasemissionen um etwa 41% erreicht werden [5]. In der öffentlichen Nettostromerzeugung betrug im Jahr 2020 der Anteil erneuerbarer Energie in Deutschland bereits über 50% [6].

Hinsichtlich des gesamten Primärenergieverbrauchs Deutschlands von 11.691 PJ im Jahr 2020 konnten jedoch nur ca. 17% durch erneuerbare Energien gedeckt werden. Der größte Anteil des Primärenergieverbrauchs entfiel mit 33,9% auf den fossilen Energieträger Mineralöl [7]. Mineralöl findet vorrangig als Kraftstoff im Verkehrssektor Verwendung. Laut Umweltbundesamt hatte dieser 2020 einen Anteil von fast 20% an den energiebedingten Treibhausgasemissionen in Deutschland. Während die THG-Emissionen aller anderen Sektoren gegenüber den Emissionen im Jahr 1990 gesunken sind, sind die des Verkehrssektors angestiegen [8]. Grund dafür ist die zunehmende Transportleistung, sowohl im Personen-, als auch im Güterverkehr, die die Energieeffizienzgewinne der Antriebstechnologien kompensieren [9].

Die großflächige Markteinführung von elektrisch betriebenen Fahrzeugen wird unter anderem von den Herstellern vorangetrieben, da diese die CO₂-Flottengrenzwerte der EU einhalten müssen, um Strafzahlungen zu entgehen. Die Geschwindigkeit der Marktdurchdringung emissionsarmer Antriebsarten, wie batteriebetriebenen Fahrzeugen, hat jedoch erst in jüngster Zukunft an Schwung gewonnen. Laut den Bestandsdaten des Kraftfahrtbundesamt betrug der Anteil von PKWs mit reinem Verbrennungsantrieb zum Jahresbeginn 2019 noch über 99%, bei den LKWs liegt der Anteil bei über 99,9% [10]. Auch in Zukunft werden auf Basis des

aktuellen Bestands und der aktuell nur langsam fortschreitenden Marktdurchdringung noch über einen langen Zeitraum konventionelle Antriebe den Verkehrssektor prägen.

In einem Vorhaben des Umweltbundesamts zur „Erarbeitung einer fachlichen Strategie zur Energieversorgung des Verkehrs bis zum Jahr 2050“ wurden mehrere Szenarien für die Entwicklung des Verkehrssektors erarbeitet. Flüssige und gasförmige Kraftstoffe spielen in jedem dieser Szenarien auch 2050 noch eine relevante Rolle [11]. Das kann unter anderem damit begründet werden, dass für den Flugsektor kurz und mittelfristig keine technologisch ausgereiften alternativen Antriebstechnologien zu erwarten sind. Ebenso vollzieht sich aufgrund der langen Verwendungsdauer von Frachtschiffen ein Systemwandel im Schiffsverkehr nur sehr langsam. Im Straßenverkehr bedingen die spezifischen Anforderungen einiger Anwendungen weiterhin die Nutzung flüssiger Kraftstoffe [12]. Die Bereitstellung flüssiger Kraftstoffe, mit dem Ziel der gleichzeitigen Reduzierung des THG-Ausstoßes, erfolgt derzeit durch die Nutzung von Kraftstoffen auf pflanzlicher Basis. Gebrauch finden hierbei allen voran Pflanzen- und Altöle als Dieselmotorkraftstoff, sowie Ethanol zur Verbrennung in Ottomotoren [13].

Die im Dezember 2018 verabschiedete überarbeitete Erneuerbare-Energien-Richtlinie (RED II) der EU legt sektorübergreifend eine Quote von mindestens 32% erneuerbarer Energien am Bruttoenergieverbrauch fest, die bis 2030 zu erreichen ist. Für den Verkehr sind detaillierte Ziele ausgewiesen. So müssen die Mitgliedsstaaten die Kraftstoffbereitsteller dazu verpflichten, bis 2030 mindestens einen Anteil von 14% erneuerbarer Energie am Endenergieverbrauch des Verkehrssektors sicherzustellen. Weitere Restriktionen sind für Kraftstoffe aus Anbaubiomasse formuliert. Maximal 7% des Endenergieverbrauchs des Verkehrs dürfen durch sie gedeckt werden. Die Nutzung von Biokraftstoffen, die ein hohes Risiko zu indirekten Landnutzungsänderungen auf kohlenstoffreichen Flächen (wie beispielsweise Regenwäldern) aufweisen, soll gegenüber 2019 nicht weiter zunehmen und bis 2030 gänzlich eingestellt werden. Die Grenzen für konventionelle Biokraftstoffe sind streng gesetzt. Zusätzlich sind weitere Kriterien bezüglich Nachhaltigkeit und THG-Reduzierung gegenüber konventionellen flüssigen Kraftstoffen in RED II festgelegt [14]. Das Hauptaugenmerk der aktuellen Politik hinsichtlich der Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energie im Verkehr liegt daher auf einer zunehmenden Elektrifizierung, unter einhergehendem Ausbau erneuerbarer Stromerzeugung.

Bezüglich der Gewinnung nachhaltiger Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren existiert ein gewisses Potential an biogenen Rest- und Abfallstoffen, die zu Herstellung genutzt werden können. Dieses Potential wird jedoch durch die anfallenden Massen begrenzt und stehen nebenbei in Konkurrenz zur stofflichen Nutzung, welche beispielsweise zur „Defossilisierung“ der chemischen Industrie beitragen könnte. Eine weitere entscheidende Option ist die Produktion von strombasierten Kraftstoffen. Erneuerbare elektrische Energie kann zur Erzeugung von Wasserstoff dienen. Dieser ist direkt als Kraftstoff in Brennstoffzellenfahrzeugen nutzbar oder

kann in Syntheseverfahren unter Einbezug einer Kohlenstoffquelle zu regenerativen gasförmigen oder flüssigen Kraftstoffen umgewandelt werden, welche in ihren Eigenschaften den konventionellen fossilen Kraftstoffen ähneln. Als Kohlenstoffquelle kommen unter anderem Industrieabgase, Biomasse und CO₂ aus der Atmosphäre in Betracht.

Die Herstellung regenerativer Synthesekraftstoffe wird im Rahmen einer techno-ökonomischen Bewertung im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Um die zukünftige Bereitstellung gasförmiger und flüssiger Kraftstoffe weitestgehend treibhausgasneutral zu gestalten, bedarf es entsprechender Verfahren zur Erzeugung regenerativer Synthesekraftstoffe. Die möglichen Konfigurationen dieser Verfahren sind allein durch die Vielzahl potenzieller Syntheseprodukte zahlreich. Unter Einbezug weiterer Aspekte, wie beispielsweise der Kohlenstoffquelle, ergibt sich ein weites Feld an Variationen.

In dieser Arbeit wird daher in einem ersten Schritt diese Bandbreite anhand des aktuellen Entwicklungsstands erfasst und beschrieben, sowie vielversprechende Verfahrensrouten identifiziert. Unter Nutzung von Prozesssimulationssoftware wird eine präferierte Prozessroute einer tiefergehenden Analyse unterzogen. In einer nachfolgenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erfolgen, auf Basis der Prozesssimulationen, Investitions- und Kostenschätzungen, um eine möglichst ganzheitliche techno-ökonomische Bewertung zu ermöglichen.

Ziel ist es, mit dem zu erarbeitenden Modell, eine fundierte Grundlage für eine Systemanalyse unter Betrachtung des gesamten Energiesystems zu liefern, sowie technisch-ökonomische Parameter für weitere standortspezifische Analysen zu erarbeiten.

2. Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen erläutert, die für die Erarbeitung eines Anlagenkonzepts zur Herstellung regenerativer Synthesekraftstoffe nötig sind. Hierbei sind unter anderem grundsätzliche Begriffe aus dem Kontext der regenerativen synthetischen Kraftstoffe von Bedeutung, welche im Unterkapitel 2.1 behandelt werden. Details zur Struktur entsprechender chemischer Anlagen und die für diese Arbeit relevanten Verfahrensbestandteile lassen sich in Unterkapitel 2.2 finden.

2.1. Regenerative synthetische Kraftstoffe

Die Bereitstellung regenerativer Kraftstoffe stellt ein wichtiges Instrument zur Erreichung eines weitestgehend treibhausgasneutralen Verkehrssektors dar. Für nicht oder schwer zu elektrisierende Mobilitätsanwendungen weiterhin flüssige und gasförmige Kraftstoffe auf Basis fossiler Rohstoffe zu nutzen ist auf langfristige Sicht keine Option. Zum einen aufgrund der klimaschädlichen Auswirkungen fossiler CO₂-Emissionen, zum anderen sind die umweltschädliche Gewinnung von Rohöl und die wirtschaftliche sowie politische Abhängigkeit von instabilen Regionen problematisch [15]. Der Fokus sollte auf der Nachhaltigkeit der zukünftig eingesetzten Kraftstoffe liegen. Nur dann können diese der Bezeichnung „regenerativ“ gerecht werden.

Gelegentlich werden regenerative Kraftstoffe unter dem Namen „reFuels“ zusammengefasst. Dieser beinhaltet zum einen Kraftstoffe biogenen Ursprungs (Biokraftstoffe oder „Biofuels“), zum anderen Kraftstoffe, die unter Nutzung von erneuerbarer elektrischer Energie hergestellt werden („E-fuels“) [15]. Einen grundsätzlichen Überblick über die Produktion und Einteilung regenerativer Kraftstoffe stellt Abbildung 1 dar.

In Unterkapitel 2.1.1 wird auf die Gruppe der Biokraftstoffe eingegangen, sowie eine Eingrenzung der in dieser Arbeit betrachteten Teilbereiche getroffen. Das darauffolgende Unterkapitel 2.1.2 beschreibt die Rolle der strombasierten Synthesekraftstoffe und zeigt relevante Aspekte, Kopplungseffekte und eine grundsätzliche Einordnung der Erzeugungsvarianten auf.

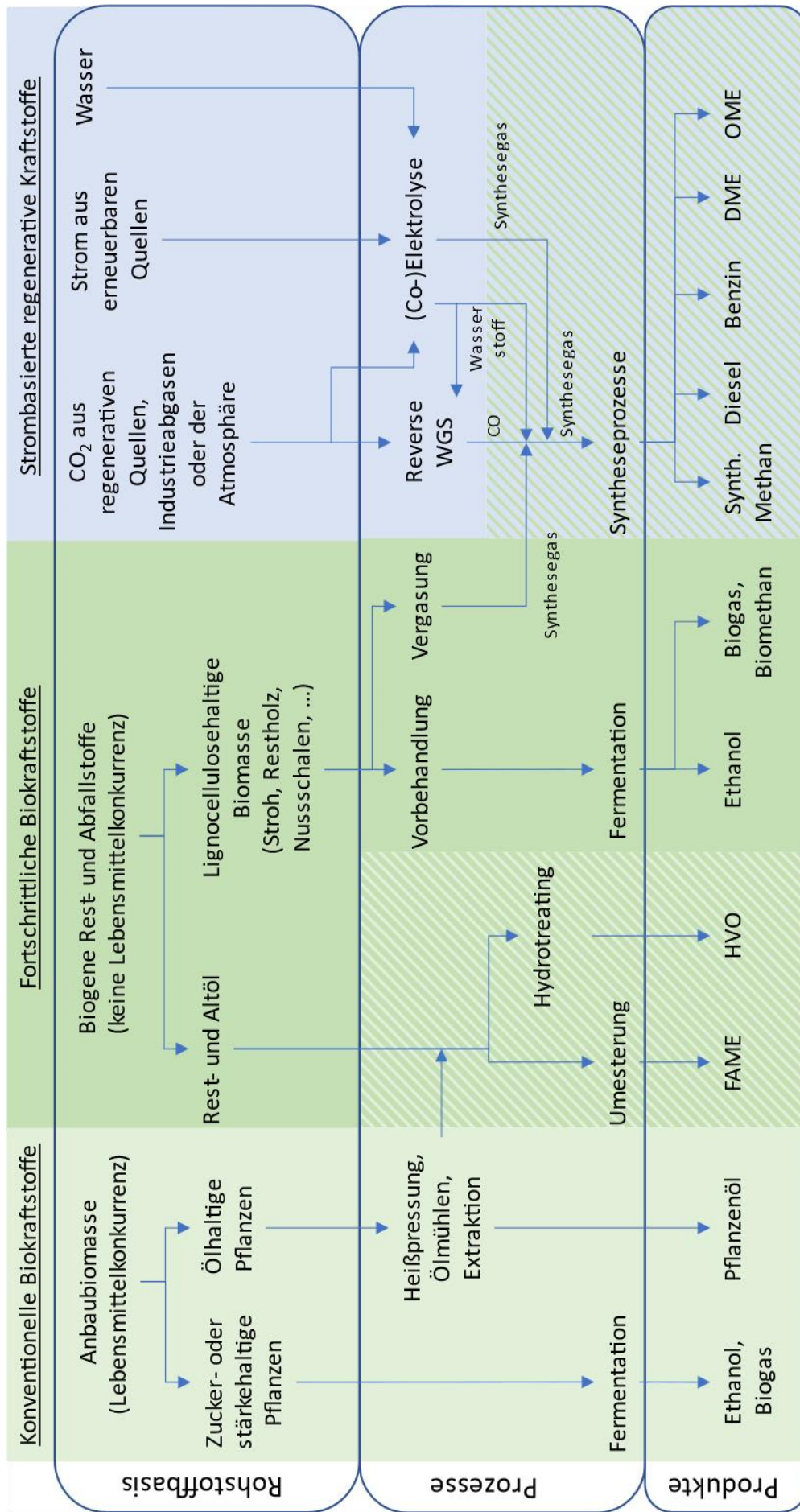


Abbildung 1: Schema der Einteilung regenerativer Kraftstoffe nach Rohstoffbasis, Herstellungsprozess und Produkt.

FAME: Fettsäuremethylester, HVO: Hydriertes Pflanzenöl. Eigene Darstellung nach [16, 17]

2.1.1. Biokraftstoffe

Biokraftstoffe basieren auf biogenen Rohstoffen und lassen sich weiter unterscheiden, wie aus Abbildung 2 hervorgeht. Kraftstoffe, die auf der Basis von Rohstoffen mit direkter Nahrungs- und Futtermittelkonkurrenz erzeugt werden, entsprechen der Untergruppe der konventionellen Biokraftstoffe, auch Biokraftstoffe der 1. Generation genannt [14, 16–18]. Diese finden vor allem als Ethanol, Pflanzenöl, Fettsäuremethylester (FAME) und hydriertes Pflanzenöl (HVO) Verwendung in Verbrennungsmotoren. Die Gewinnung von Ethanol erfolgt dabei durch die Vergärung von zucker- und stärkehaltiger Biomasse. Pflanzenöl kann entweder direkt als Ersatzkraftstoff für Dieselmotoren eingesetzt werden oder durch Umesterung mit Methanol als Rohstoff zur Gewinnung von FAME dienen, oft auch als Biodiesel bezeichnet. Eine alternative Option zu Veredelung von Pflanzenölen stellt der Prozess des Hydrotreatings dar, wobei unter der Zugabe von Wasserstoff Pflanzenöl zu HVO veredelt wird. Dieses Verfahren wird oft für die Verwertung von Altspesiefetten und tierischen Fetten angewandt. FAME und HVO eignen sich ebenfalls für die Verbrennung in Dieselmotoren [17]. Weiterhin kann auch Biomethan aus Biogasanlagen als Biokraftstoff in entsprechenden Fahrzeugen eingesetzt werden. Diese machen jedoch unter 0,3% des deutschen PKW-Bestands aus [10]. Der Anteil von Biomethan an den im Verkehr eingesetzten erneuerbaren Energieträgern betrug 2020 lediglich 2,0 % [19]. Insgesamt trugen in Deutschland 2018 konventionelle Biokraftstoffe 6,3% zur Deckung des Endenergieverbrauchs des Verkehrssektors bei [19]. Der maximale nationale Anteil laut RED II bis 2030 beträgt für alle EU-Staaten 7% [14]. Die Deckelung erfolgt dabei vor allem auf Grund der Flächenkonkurrenz zur Lebens- und Futtermittelerzeugung, doch auch weitere Umweltfaktoren, wie der erhöhte Wasserbedarf, Überdüngung und Bodenversauerung tragen dazu bei [20]. In dieser Arbeit sollen nur Prozessrouten für regenerative synthetische Kraftstoffe untersucht werden. Bei der Erzeugung konventioneller Biokraftstoffe handelt es sich im verfahrenstechnischen Sinne nicht um eine Synthese. Aufgrund dessen und unter Berücksichtigung der bereits erwähnten regulatorischen und politischen Situation, sowie der potenziellen Umweltauswirkungen, werden konventionelle Biokraftstoffe daher hier nicht weiter betrachtet. Als fortschrittliche Biokraftstoffe oder Biokraftstoffe der 2. Generation werden je nach Definition diejenigen Kraftstoffe bezeichnet, die aus landwirtschaftlichen Neben- oder Abfallprodukten [21], aus Biomassereststoffen [16] oder aus biogenen Abfall- und Reststoffen [14, 17] gewonnen werden. Die Internationale Energie Agentur (IEA) definiert fortschrittliche Biokraftstoffe in ihrem Bericht „Energy Technology Perspectives 2017“ als Kraftstoffe, deren Herstellung durch aufstrebende oder neue Konversionstechnologien erfolgt, die sich derzeit noch in der Entwicklung, der Pilot- oder der Demonstrationsphase befinden [18]. In den USA sind laut geltenden gesetzlichen Regularien Biokraftstoffe der Gruppe der fortschrittlichen Biokraftstoffe zuzuordnen, wenn deren Treibhausgasausstoß über den gesamten Lebenszyklus mindestens 50% unter dem der fossilen Äquivalenten liegt [22]. Da die zwei letztgenannten Definitionen eine

Konkurrenz zur Lebens- und Nahrungsmittelproduktion nicht ausschließen und somit auch beispielsweise Zuckerrohr oder Palmöl als Rohstoff eingesetzt werden können, sind diese nicht mit den Definitionen der RED II vereinbar.

In dieser Arbeit wird daher die gängigere und strengere Definition der RED II verwendet. Fortschrittliche Biokraftstoffe oder auch Biokraftstoffe der 2. Generation bezeichnen somit lediglich Kraftstoffe auf Basis von biogenen Abfall- und Reststoffen, die nicht in Konkurrenz zur Nahrungs- und Lebensmittelproduktion stehen. Das können laut RED II Stoffe wie Stroh, Kuhmist oder Nussschalen sein [14]. Als Biokraftstoffe der dritten Generation werden weiterhin Kraftstoffe auf Basis von aquatischen Rohstoffen wie Algen definiert [21, 23]. Da diese Technologie voraussichtlich auch 2050 noch weit von der großtechnischen Realisierung entfernt sein wird, wird in dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen [20, 23].

Biogene Rest- und Abfallstoffe, die zur Erzeugung fortschrittlicher Biokraftstoffe in Frage kommen, sind meist lignocellulosehaltig und eignen sich deshalb weder zu einer einfachen Veredelung zu Kraftstoffen, noch zu einer einfachen biotechnischen Fermentation. Nach der Anwendung chemischer und biotechnischer Aufschlussverfahren kann jedoch der Zelluloseanteil biogener Reststoffe, wie beispielsweise Weizenstroh, zur fermentativen Erzeugung von Zellulose-Ethanol genutzt werden [23, 24]. Weiterhin kann durch Pyrolyseprozesse eine Zersetzung von Biomasse in flüssige und gasförmige Produkte erzielt werden. Diese erfordern eine nachfolgende Aufbereitung, unter anderem durch Hydrotreating, um als Kraftstoff eingesetzt werden zu können [24]. Jedoch handelt es sich bei den beiden letztgenannten Verfahren nicht um Syntheseprozesse. Die Produktion von fortschrittlichem Ethanolkraftstoff und Pyrolyseprodukten werden daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Durch das thermo-chemische Verfahren der Vergasung ist es möglich biogene Reststoffe zur Erzeugung von Synthesegas zu nutzen. Synthesegas ist ein Gemisch aus den Hauptkomponenten Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂). Dieses Gas kann, nach Aufbereitung, in diversen katalytischen Syntheseprozessen zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden, welche sich je nach Synthese als Kraftstoff eignen [25].

Grundsätzlich ist diese Prozessführung mit nahezu beliebigen organischen Kohlenstoffquellen denkbar [26]. Im Falle der Biomassennutzung zur Gewinnung synthetischer flüssiger Kraftstoffe über den Zwischenschritt der Synthesegaserzeugung, wird allgemein von „Biomass-to-Liquid“ (BtL) gesprochen. Äquivalente Verfahren existieren zur Erzeugung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle („Coal-to-Liquid“, CtL) und Erdgas („Gas-to-Liquid“, GtL) [24, 27]. Abbildung 2 stellt den grundsätzlichen Aufbau der BtL-Verfahren dar.

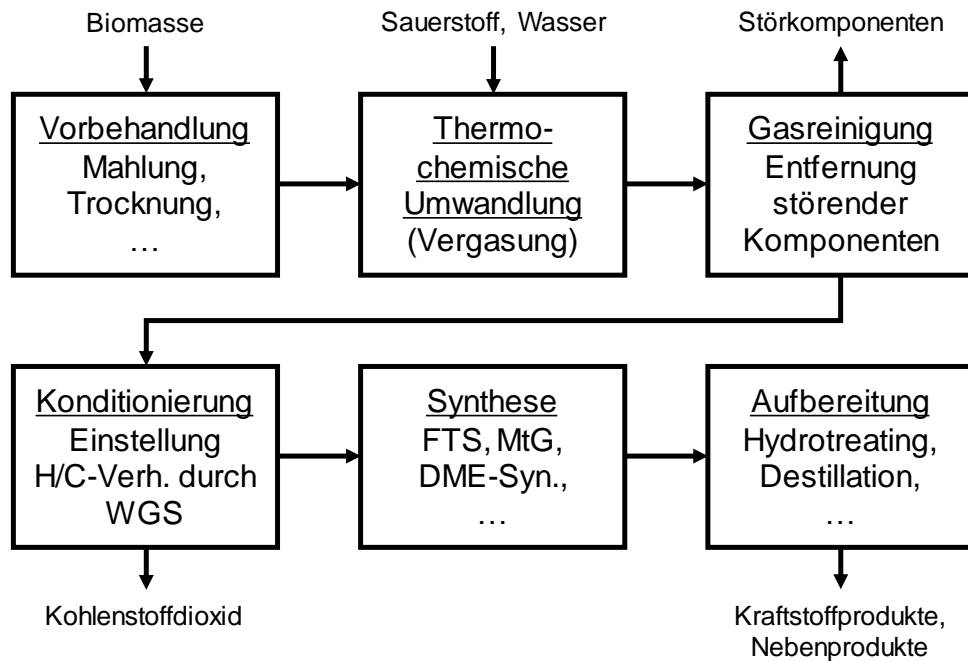


Abbildung 2: Grundlegender Aufbau von BtL-Verfahren, eig. Darstellung nach [24, 28, 29]

Weitgehend homogenisierte und trockene Biomasse wird in einem Vergaser zu Synthesegas umgewandelt. Dieses durchläuft anschließend eine Gasreinigung, um Störkomponenten und Inertgase zu entfernen. Die verbleibenden Gase Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff liegen jedoch zumeist nicht im für die Synthese optimalen Verhältnis vor. In einem vorgeschalteten Reaktor erfolgt daher die Anpassung per Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS). Dabei auftretendes CO_2 wird abgetrennt, bevor die eigentliche Synthesereaktion stattfindet. Hier sind grundsätzlich verschiedene Syntheseprozesse möglich, welche maßgeblich durch die Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden [24, 28, 29].

Eine detailliertere Ausführung der einzelnen Verfahrensschritte erfolgt in Kapitel 2.2.

2.1.2. Strombasierte Kraftstoffe

Im Zuge des Ausbaus der erneuerbaren Stromerzeugung und den damit einhergehenden Lernkurven sind die Kosten für erneuerbare elektrische Energie stark gesunken [30, 31]. Diese Entwicklung öffnet den Raum für Überlegungen, erneuerbare elektrische Energie abseits der Strombereitstellung für konventionelle Anwendungen auch in anderen Sektoren zu nutzen. Häufig wird in diesem Kontext von „Power-to-X“ (PtX) gesprochen [30, 32]. Für den Verkehrssektor sind dabei diejenigen PtX-Technologien von Bedeutung, mit denen sich Kraftstoffe produzieren lassen. Der Erzeugung strombasierter gasförmiger Brenn- bzw. Kraftstoffe ist dabei die Bezeichnung „Power-to-Gas“ (PtG) zugewiesen, den strombasierten flüssigen Kraftstoffen die Bezeichnung „Power-to-Liquid“ (PtL) [32, 33]. Die Verwendung der dabei erzeugten Stoffe ist jedoch nicht auf den Verkehrsbereich beschränkt. Die Nutzung von strombasierten Gasen (maßgeblich Wasserstoff und Methan) kann ebenso im Wärmesektor erfolgen oder zur Rückverstromung und somit als Langzeitenergiespeicher dienen [34]. Weiterhin können gasförmige

und flüssige Komponenten ebenso für eine stoffliche Weiterverwendung produziert werden, um als Ersatz fossiler Rohstoffe in der chemischen Industrie zu dienen. Hierbei wird auch von „Power-to-Chemicals“ gesprochen [32]. Für eine klare Abgrenzung werden strombasierte Energieträger, die für die Verwendung im Verkehrssektor vorgesehen sind, meist als „E-Fuels“ bezeichnet, unabhängig vom Aggregatzustand [30, 35, 36].

Der Grundaufbau der Verfahren zur Herstellung strombasierter Kraftstoffe beginnt bei der Grundoperation der Wasserelektrolyse, welche das Kopplungselement zum Stromsektor darstellt [32]. Dabei gewonnener Wasserstoff ist direkt als Kraftstoff in Brennstoffzellenfahrzeugen einsetzbar. Diese Art der Nutzung wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter berücksichtigt, da es sich hierbei nicht um einen synthetischen Kraftstoff handelt. Um die CO₂-Bilanz konventioneller fossiler Kraftstoffe zu verbessern, ist es außerdem möglich, den regenerativ erzeugten Wasserstoff in Raffinerieprozessen zu verwenden. Die CO₂-Emissionen der konventionellen Wasserstofferzeugung via Steam Reforming von Erdgas ließen sich somit einsparen. In einem aktuellen Projekt der Unternehmen BP und Uniper soll diese Option in der BP-Raffinerie in Lingen erprobt werden [37].

Alternativ kann regenerativer Wasserstoff in nachfolgenden Syntheseprozessen unter Einbezug einer Kohlenstoffquelle eingesetzt werden. Diese liegt bei PtX-Konzepten üblicherweise in Form von Kohlenstoffdioxid vor. Im Falle der Methanisierung, eingesetzt in PtG-Verfahren, kann Kohlenstoffdioxid direkt in einem Gemisch mit Wasserstoff als Eduktstrom verwendet werden [33]. Dabei wird Methan erzeugt, welches allgemein SNG („Synthetic Natural Gas“) genannt wird [13, 31]. Alternativ ist es durch die reverse Wasser-Gas-Shift-Reaktion (rWGS) möglich, aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid Synthesegas zu gewinnen. Eine weitere Technologie zur Erzeugung von Synthesegas unter Nutzung von CO₂ ist die Co-Elektrolyse. Hierbei werden CO₂ und Wasser gemeinsam elektrochemisch in einem Festoxidelektrolyseur zu Synthesegas umgesetzt. Analog zur BtL-Prozessroute ist das gewonnene Synthesegas in einer Vielzahl von Synthesen einsetzbar. Eine vereinfachte Darstellung der PtL- und PtG-Verfahren ist in Abbildung 3 zu sehen.

Grundsätzlich ist auch eine Verknüpfung der BtL- und PtL-Verfahren möglich. Durch Elektrolyse erzeugter Wasserstoff kann dem aufbereiteten Synthesegasstrom der BtL-Route zugeetzt werden, um auf diese Weise gezielt das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid einzustellen. Dadurch entfällt die Prozessstufe der Wasser-Gas-Shift-Reaktion und ein weitaus größerer Teil des Kohlenstoffs der eingesetzten Biomasse findet sich in den Produkten wieder. Die Kohlenstoffeffizienz und die Produktausbeute steigen. Ein solcher Prozess wird „PBTL“-Verfahren genannt („Power-and-Biomass-to-Liquid“) [17, 38, 39].

Auf die Charakteristika der eingesetzten Komponenten und verfahrenstechnischen Grundoperationen wird in Kapitel 2.2 eingegangen.

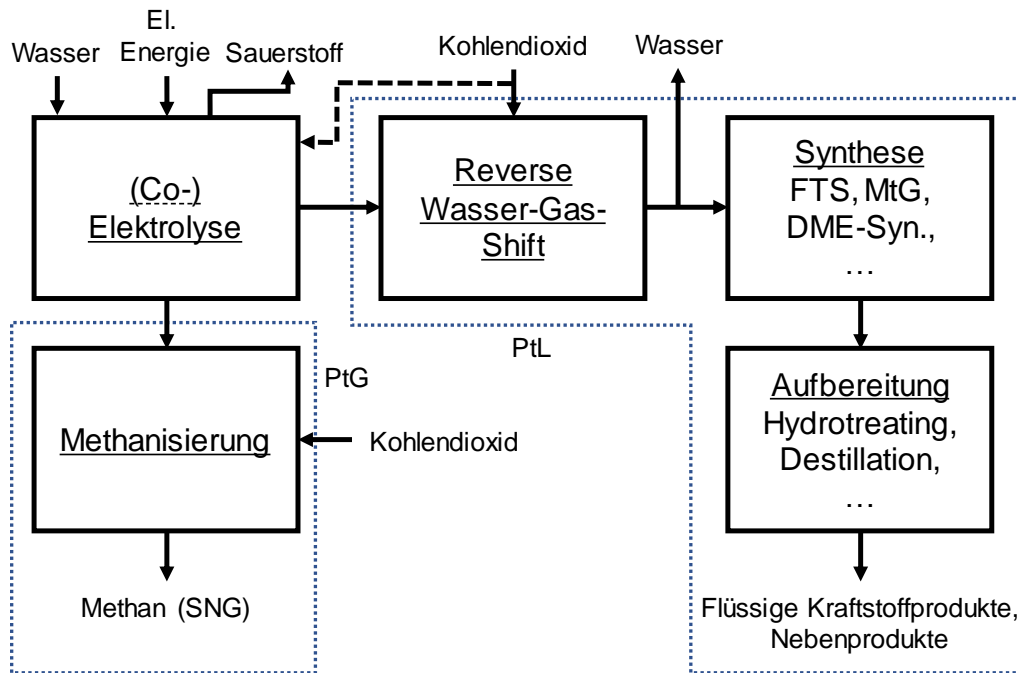


Abbildung 3: Grundsätzlicher Aufbau von PtG- und PtL-Verfahren, eigene Darstellung nach: [36, 42, 44]

2.2. Verfahren

Um eine Auswahl geeigneter Verfahrenskonfigurationen treffen zu können, soll in diesem Kapitel eine Betrachtung der dafür relevanten Technologien erfolgen.

Im verfahrenstechnischen Anlagenbau lassen sich Verfahren üblicherweise in Grundoperationen, auch Unit Operation genannt, einteilen. Eine Grundoperation ist laut Definition ein Einzelschritt oder eine Prozesseinheit, in dem eine physikalische, chemische oder biologische Stoffänderung stattfindet. Anhand von Grundoperationen erfolgt die Auswahl einer grundsätzlichen Verfahrensplanung und deren grafische Darstellung in einem Grundfließschemata (Blockdiagramm). Die Durchführung der Grundoperationen wird durch geeignete Hauptausrüstungen realisiert [40].

Die nachfolgenden Unterkapitel beschreiben relevante Grundoperationen, beziehungsweise deren Hauptausrüstungen, die für die Planung potenzieller Verfahren zur Erzeugung regenerativer synthetischer Kraftstoffe in Frage kommen. Dabei liegt der Fokus auf denjenigen Grundoperationen und Hauptausrüstungen, die für solche Syntheseverfahren charakteristisch sind. Standardoperationen wie Erwärmung, Kühlen, Pumpen oder Verdichten werden hierbei mit Bedacht auf den Umfang der Arbeit nicht näher betrachtet.

Um bei der Beschreibung der relevanten Grundoperationen und Hauptausrüstung eine möglichst gute Übersichtlichkeit zu gewährleisten, sind diese nachfolgend in drei Kategorien mit entsprechenden Unterkapiteln eingeteilt. In der Erdölindustrie ist die Produktionskette üblicherweise in Upstream, Midstream und Downstream unterteilt [41, 42]. Dieser Ansatz wird auch hier verwendet.

2.2.1. Upstream

Der Begriff Upstream steht hierbei für die Rohstoffbereitstellung, welche im Erdölsektor im Wesentlichen die Erkundung und Förderung der Öl- und Gasressourcen betrifft. In dieser Arbeit werden diejenigen Operationen dem Begriff des Upstreams zugeschrieben, die für die Bereitstellung der Syntheseeedukte benötigt werden. Dazu gehören unter anderem die Elektrolyse, CO₂-Abtrennung und Vergasung. In den folgenden Unterkapiteln gehen auf die einzelnen dementsprechenden Technologien im Detail ein.

2.2.1.1. Wasserelektrolyse

Die Wasserelektrolyse kommt als maßgebliche Technologie für die Erzeugung von Wasserstoff in Betracht und stellt das Kopplungselement zwischen regenerativer Stromerzeugung und der synthetischen Kraftstofferzeugung dar. Wasser wird hierbei unter der Nutzung elektrischer Energie in die Gase Wasserstoff und Sauerstoff gespalten.



Die hierzu minimal aufzubringende Energie entspricht der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$. Diese setzt sich gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik aus der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und dem Produkt aus Temperatur T und Reaktionsenthalpie $\Delta_R S$ zusammen [43, 44].

$$\Delta_R H = \Delta_R G + T * \Delta_R S \quad (2)$$

Ein Teil der Energie, die zur Spaltung der Wassermoleküle aufgebracht werden muss, kann durch Wärme eingebracht werden. In Gleichung (2) drückt der Term $T * \Delta_R S$ dies aus. Der Term $\Delta_R G$ beschreibt den minimalen Anteil elektrischer Energie, der aufgewandt werden muss. Im Regelfall wird der Wärmebedarf der Elektrolyse jedoch ebenfalls durch die eingebrachte elektrische Energie gedeckt [30, 43, 44]. Reaktionsenthalpie, sowie Reaktionsentropie und die freie Reaktionsenthalpie, sind temperaturabhängig. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser Größen sind in Abbildung 4 dargestellt.

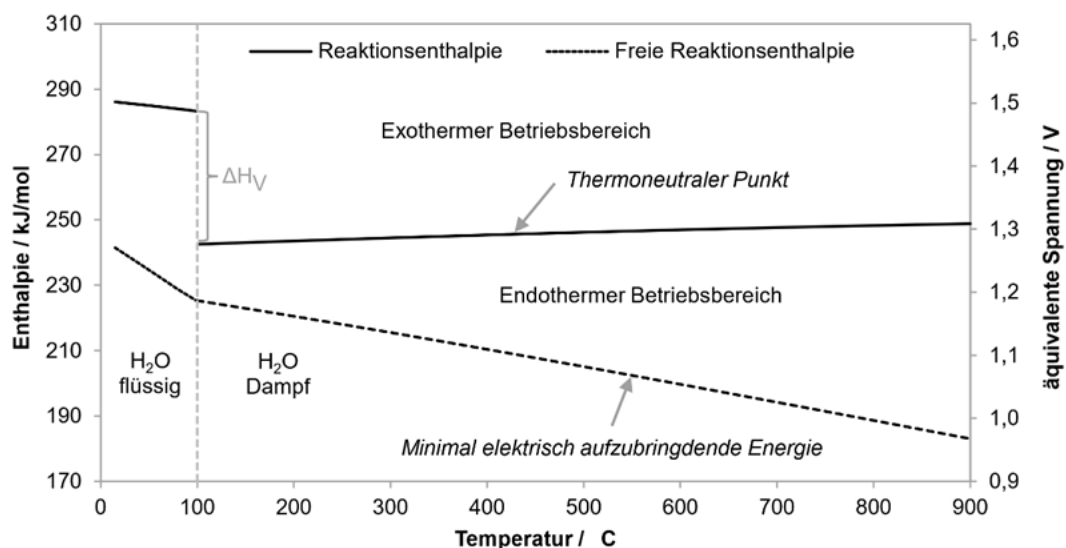


Abbildung 4: Reaktionsenthalpie und freie Reaktionsenthalpie der Wasserelektrolyse

Durch den Übergang des Edukts Wasser vom flüssigen in den gasförmigen Zustand bei 100°C unter atmosphärischem Druck, sinken die Reaktionsenthalpie um den Betrag der Verdampfungsenthalpie ΔH_V und damit auch die thermoneutrale Spannung sprunghaft ab [30, 38, 43]. Mit steigender Temperatur sinkt die minimal elektrisch aufzubringende Energie, sodass die Nutzung von Abwärme anderer Prozesse in Elektrolysesystemen ein großes Potenzial zur Effizienzsteigerung darstellt [30, 43]. Grundsätzlich erfolgt hinsichtlich der Betriebstemperatur eine Einteilung der Elektrolysesysteme in Niedrigtemperatur- (NT) und Hochtemperaturelektrolyse (HT). In realen Systemen erfolgt der Betrieb meist im exothermen Bereich, da zur Wasserspaltung weitere elektrische Potenziale überwunden werden müssen. Diese Potenziale lassen sich unter anderem durch innere und externe Widerstände, Stofftransportlimitierungen, sowie Elektrodenaktivierungsenergien erklären [44, 45].

Die älteste eingesetzte Technologie ist die **Alkalische Elektrolyse (AEL)**. Insbesondere bei Anlagen mit relativ großen Kapazitäten ist die AEL die weltweit dominierende und technisch reifste Technologie. Den funktionellen Aufbau einer AEL-Zelle stellt Abbildung 5 dar.

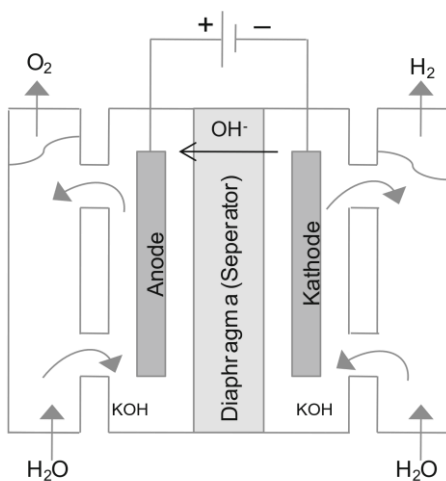


Abbildung 5: Aufbau AEL-Zelle. Quelle: [44]

Alkalische Elektrolysesysteme nutzen als Elektrolyt üblicherweise wässrige Kaliumhydroxidlaugen (KOH) mit einer Konzentration von 20 bis 40%. Der Grundaufbau besteht aus zwei Halbzellen. Diese sind durch ein ionendurchlässiges keramisches Diaphragma getrennt, auch Separator genannt. In den Halbzellen zirkuliert die Elektrolytlösung um große poröse bzw. perforierte Elektroden. Die Betriebstemperatur der AEL liegt normalerweise bei 60-80°C, welche somit zur Gruppe der Niedrigtemperaturelektrolyse zählt. Anhand des Systemdrucks kann eine Unterscheidung in die atmosphärische Elektrolyse bei Drücken knapp über dem Umgebungsdruck und in die Druckelektrolyse mit Systemdrücken bis 30 bar erfolgen [43, 44].

Der spezifische elektrische Energieaufwand, die zur Erzeugung eines Kilogramms Wasserstoffs nötig ist, beträgt zwischen 48,7 und 54,9 kWh [46].

Die zweite Technologie aus der Gruppe der NT-Elektrolyse ist die **Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEMEL)**. Den grundsätzlichen Aufbau einer PEMEL-Zelle stellt Abbildung 6 dar.

Den äußere Zellenrahmen bilden Bipolarplatten, die mit eingravierten Kanälen versehen sind, um einen gezielten Wasser- und Gastransport zu ermöglichen. Der Innenraum besteht maßgeblich aus dem Verbund aus Kathode, Anode und Membran, welcher „Membrane Electrode Assembly“ genannt wird. Die Elektroden, die üblicherweise durch kohlegetragerte Edelmetalle realisiert werden, sind hierbei mit einer protonenleitenden festen Membran verbunden. Diese Membran dient als Elektrolyt und Separator zugleich [30, 43, 44].

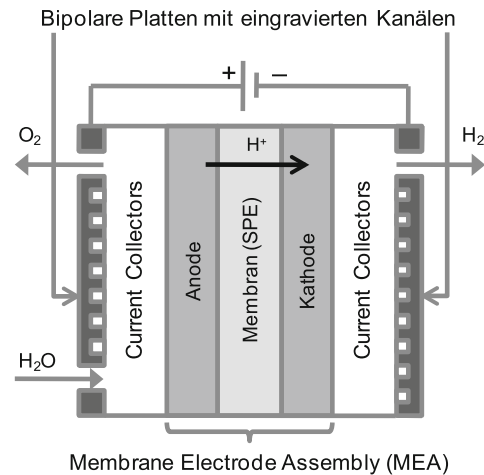


Abbildung 6: Aufbau PEMEL-Zelle. Quelle: [44]

Zwischen den Bipolarplatten und den Elektroden sind poröse Stromableiter (in Abbildung 6: „Current Collectors“) platziert, durch die sowohl Strom als auch Produktgase geleitet werden können [43, 44]. Die Betriebstemperatur der PEMEL-Systeme liegt bei 50-80°C. Betriebsdrücke bis 350 bar konnten in Prototypen bereits erreicht werden, kommerzielle Systeme arbeiten bei Drücken bis zu 30 bar [43, 47]. Für die Erzeugung eines Kilogramms Wasserstoff sind zwischen 52,9 und 55,1 kWh elektrischer Energie notwendig [46].

Die Option der **Hochtemperaturelektrolyse (HTEL)** stellt die Technologie der Festoxidelektrolyse dar. Eine Darstellung des prinzipiellen Zellenaufbaus ist in Abbildung 7 zu sehen.

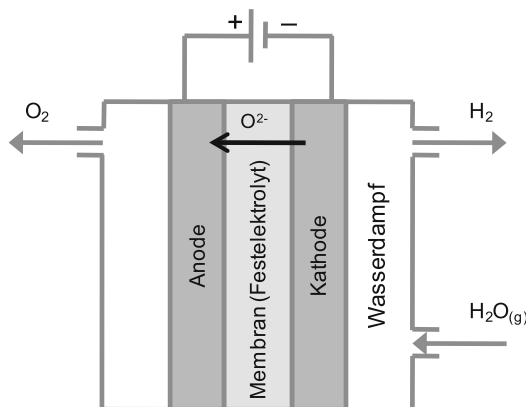


Abbildung 7: Aufbau HTEL-Zelle. Quelle: [44]

Die Zelle ist in zwei Halbzellen unterteilt, die durch eine Festelektrolyten getrennt sind. Dieser Festelektrolyt, der meist aus Yttrium-stabilisiertem Zirconiumoxid besteht, ist gasdicht, aber durchlässig für Sauerstoffionen. Auf beiden Seiten des Festelektrolyten sind keramische Elektroden aufgebracht. Auf der Kathodenseite wird gasförmiges Wasser eingespeist. Betrieben werden HTEL-Systeme bei Temperaturen von 700 bis 1.000 C und atmosphärischem Druck [47, 48]. Zwischen

41,2 kWh und 43,4 kWh elektrische Energie sind für die Erzeugung eines Kilogramms Wasserstoff nötig, ausgehend von dampfförmigem Wasser [46].

Ein weiterer Aspekt, der die HTEL interessant für die Kraftstoffsynthese, beziehungsweise für die Synthesegaserzeugung, interessant macht, ist der Prozess der Co-Elektrolyse von CO₂.

Gemäß Gleichung (3) kann Kohlenstoffdioxid in derselben Zelle, in der das gasförmige Wasser gespalten wird, elektrochemisch reduziert werden.



Somit wäre eine direkte Erzeugung von Synthesegas in einem Elektrolysesystem möglich. Das Unternehmen Sunfire zielt aktuell auf die Entwicklung und Markteinführung eines solchen Systems ab [43].

In Tabelle 1 sind die wesentlichen Kenndaten der drei Elektrolysetechnologien zusammengestellt, sowie in Tabelle 2 die jeweiligen Vor- und Nachteile.

Tabelle 1: Kenndaten der Elektrolysetechnologien AEL, PEMEL und HTEL

Parameter	Einheit	AEL	PEMEL	HTEL	Quelle:
Betriebstemperatur.	°C	60-80	50-80	700-1.000	[47]
	°C	40-90	20-100	-	[44]
Betriebsdruck	bar	<50	<350	1	[47]
	bar	1-30	30-50	-	[44]
El. Energiebedarf	kWh/kg(H ₂)	48,7-54,9	52,9-55,1	41,2-43,4	[46]
	kWh/kg(H ₂)	53,5-83,2	53,5-89,2	-	[44]
Lebensdauer	h	<90.000	<60.000	3.500	[47]
	a	20-30	10-20	-	[44]
	a	22-32	18-22	~20 (2030)	[46]

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Elektrolysetechnologien nach [43, 47, 49]

	AEL	PEMEL	HTEL
Vorteile	+ Kommerzielle Verfügbarkeit (großskalig) + Hohe Langzeitstabilität + Relativ geringer spez. Investitionsbedarf	+ Hohe Stromdichten (kompakte Systeme) + Einfacher Systemaufbau + Sehr lastflexibel + Überdruckbetrieb	+ Hoher Wirkungsgrad + Abwärmeintegration möglich + Co-Elektrolysebetrieb
Nachteile	- Eingeschränkter Teillastbereich - Aufwendige Gasreinigung - Verwendung von KOH-Lauge → Sicherheitsvorkehrungen	- (Noch) Unzureichende Verfügbarkeit großskaliger Systeme - Relativ hohe spez. Investitionsbedarf	- Geringe Technologiereife (Labor- und Demomaßstab) - Geringe Langzeitstabilität - Hoher Investitionsbedarf

2.2.1.2. CO₂-Gewinnung

Die Bereitstellung von Kohlenstoff zur Erzeugung synthetischer Kraftstoffe kann im Rahmen von PtL-Verfahren in Form von Kohlenstoffdioxid erfolgen. Mögliche Quellen sind zum einen konzentrierte Quellen, auch Punktquellen genannt, wie beispielsweise CO₂-reiche Abgasströme. Zum anderen ist die Abtrennung von CO₂ aus der Atmosphäre eine Option.

Konzentrierte Quellen sind hinsichtlich der Nachhaltigkeit und der Herkunft des Kohlenstoffs zu unterscheiden. Die Nutzung von Abgasströmen fossiler Kraftwerke erscheint aus ökologischer Sicht wenig geeignet, da eine Nutzung des Kohlenstoffs in PtL-Verfahren zu einer unerwünschten Laufzeitverlängerung führen könnte. Ebenso Punktquellen sind Abgasströme industrieller Prozesse, wie der Zement- und Stahlherstellung. Für einige dieser industriellen Prozesse ist auch zukünftig keine vollständige Vermeidung des CO₂-Außstoßes zu erwarten, allen voran prozessbedingten Emissionen lassen sich meist nur schwer vermeiden. Biogene konzentrierte Quellen stellen eine nachhaltige Lösung dar. Hierbei sind insbesondere Biogasanlagen und Bioethanolanlagen relevant [36, 44, 50].

Im Rahmen der Entwicklung von Verfahren zur Abtrennung und Speicherung fossiler CO₂-Emissionen („Carbon Capture and Storage“, CCS) wurden bereits einige Konzepte zur Abtrennung von CO₂ aus konzentrierten Quellen entwickelt [50, 51]. Auch für die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre existieren bereits Verfahren, welche jedoch durch die geringe CO₂-Konzentration der Umgebungsluft mit einem höheren Aufwand verbunden sind [52]. Je nach Kohlenstoffdioxidquelle ergeben sich unterschiedliche Konzentrationen und Prozessparameter, die entscheidend für die Wahl eines geeigneten Abtrennungsverfahrens sind. Zur Abtrennung von CO₂ aus konzentrierten Quellen kommen oft **Absorptionsverfahren** in Betracht. Grundsätzlich wird zwischen chemischer Absorption und physikalischer Absorption unterschieden. Bei der **physikalischen Absorption** erfolgt die Bindung der zu absorbierenden Gase (Absorptive) rein durch physikalische Kräfte. Tiefe Temperaturen und hohe Partialdrücke der Absorptiven begünstigen eine hohe Aufnahme. Somit kommen vor allem für Abgasströme mit hohem CO₂-Gehalt physikalische Absorptionswäschen in Betracht. Großtechnisch bereits eingesetzte physikalische Gaswäscheverfahren sind unter anderem Rectisol-, Selexol- und Purisolwäschen. Die Wahl eines geeigneten Gaswäscheverfahrens fällt üblicherweise anhand der geforderten Produktreinheit, der gegebenen Gaszusammensetzung, der Selektivität des Waschmittels gegenüber weiteren Gaskomponenten, dem Energieaufwand zur Regeneration und wirtschaftlichen Aspekten [51, 53, 54].

Im Falle der **chemischen Absorption** erfolgt nach der physikalischen Lösung der Absorptiven im Waschmittel eine chemische Bindung. Dies ist verbunden mit einer deutlich höheren Absorptionenthalpie gegenüber der physikalischen Absorption, was sich in einem höheren Energiebedarf zur Regeneration niederschlägt. Jedoch können die Aufnahmegeschwindigkeiten und Aufnahmefähigkeiten erheblich gesteigert werden. Die chemische Absorption bietet einen

fortgeschrittenen Entwicklungsstand und eine hohe Anwendungsreife. Hohe Reinheitswerte des CO₂-Produktstroms sind möglich. Häufig eingesetzte Waschmittel der chemischen Gaswäsche sind Aminlösungen. Allen voran Monoethylamin (MEA) wird seit Jahrzehnten genutzt. Alternative Amine, wie Diethanolamin (DEA), Methyldiethanolamin (MDEA) oder Mischungen verschiedener Amine werden heutzutage oft vorgezogen. Weitere mögliche chemische Waschmittel zur CO₂-Abtrennung sind Karbonatlösungen, Ammoniak, Aminosäuren oder ionische Flüssigkeiten. Diese weisen jedoch einen geringeren Reifegrad auf und wurden teilweise noch nicht über die Erprobung in Pilotanlagen hinaus realisiert [51, 54].

Bei der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Abgasströmen durch **Gas-Feststoff-Reaktionen** wird zwischen „Carbonate Looping“- und „Chemical Looping Combustion“-Verfahren unterschieden. Carbonate Looping kann beispielsweise unter der Verwendung von Brandkalk (CaO) erfolgen. Die Prozesse bedinge jedoch üblicherweise hohe Temperaturen und werden daher meist im Verbund mit fossilen Kraftwerken im Kontext CCS erwägt [51, 54].

Membranverfahren erscheinen grundsätzlich sehr attraktiv für eine CO₂-Abtrennung. Die Membranen sind jedoch oft äußerst empfindlich gegenüber Störkomponenten, die in den meisten kohlendioxidreichen Abgasströmen auftreten. Die erreichbare CO₂-Reinheit ist üblicherweise auf 80-90% limitiert. Derzeit sind keine Membrantechnologien kommerziell verfügbar, die für einen großtechnischen Einsatz zur CO₂-Abtrennung konzipiert wurden [51, 54, 55].

Eine Abtrennung von CO₂ aus Gasströmen durch Kondensation oder Desublimation (**Kryogenvverfahren**) wird üblicherweise erwägt, wenn CO₂ bereits in hoher Konzentration vorliegt. Vorteilig ist dabei die hohe erreichbare Reinheit. Allerdings bedingt das Verfahren einen relativ hohen Energieaufwand, der spezifisch ansteigt, je geringer der CO₂-Gehalt ist [51, 54].

Auch bei **Adsorptionsverfahren** kann zwischen physikalischer und chemischer Bindung unterschieden werden. Durch ihre hohen spezifischen Oberflächen bieten sich Aktivkohlen, anorganische Oxide und Zeolithe als Einsatzstoffe für physikalische Adsorptionsprozesse an. Allerdings sind die Selektivitäten und Kapazitäten sowie die Toleranzen gegenüber Wasserdampf nicht ausreichend, um wirtschaftlich konkurrenzfähig gegenüber flüssigen Lösungsmitteln zu sein. Forschungsanstrengungen zielen auf den Einsatz chemischer Adsorptionsverfahren ab, um höhere Selektivitäten und Kapazitäten zu erreichen. Dies ist wiederum mit einem erhöhten Regenerationsaufwand verbunden [51, 54].

Verfahren, die auf die Gewinnung von CO₂ aus Umgebungsluft ausgerichtet sind, werden oft als „**Direct Air Capture**“ (**DAC**) bezeichnet und rücken derzeit immer mehr in den öffentlichen Fokus. Grundsätzlich muss mit einem erheblichen Mehraufwand gegenüber der Abtrennung aus Punktquellen gerechnet werden, der sich durch die niedrige CO₂-Konzentration von etwa 400 ppm in der Atmosphäre ergibt. Vorteilig ist hingegen eine örtliche Unabhängigkeit der CO₂-Gewinnung und das Potenzial einer tatsächlichen Kohlenstoffdioxidneutralität [44, 52, 53].

Viel Aufmerksamkeit erhält derzeit das schweizerische Unternehmen ClimeWorks, welches seit 2016 eine kommerzielle DAC-Anlage in der Schweiz mit einer Kapazität von 900 Tonnen CO₂ pro Jahr betreibt und seit 2021 eine weitere, größere Anlage (4.000 t_{CO2}/a) auf Island. Die Regeneration des dabei eingesetzten Filtermaterials erfolgt durch eine Temperaturerhöhung auf 80-120 °C, sodass sich der Einsatz von Niedertemperaturabwärme aus Syntheseverfahren anbietet. Die Kosten betragen derzeit etwa 600 € pro Tonne CO₂. Langfristig rechnet das Unternehmen mit einer Kostensenkung auf etwa 100 €/t [53, 56]. Auf der Basis eines ähnlichen Verfahrenskonzepts betreibt das US-amerikanische Unternehmen Global Thermostat seit 2018 eine DAC-Anlage in Alabama mit einer Jahreskapazität von 4.000 Tonnen CO₂. Laut Unternehmensangaben können Kosten von lediglich 50 \$/t_{CO2} erzielt werden. Detaillierte Informationen sind jedoch kaum auffindbar [53, 57]. Einen anderen Ansatz verfolgt das kanadische Unternehmen CarbonEngineering. In dessen Verfahren zur CO₂-Abtrennung, wird Kohlenstoffdioxid in einer Gaswäsche mit Kaliumhydroxidlaug (KOH) ausgewaschen. Das dabei entstehende Kaliumcarbonat (KCO₃) wird als Calciumcarbonat (CaCO₃) ausgefällt. Dieses wiederum wird analog zu Carbonate-Looping-Verfahren mit Brandkalk in einem Kalzinator bei etwa 850°C zu CaO regeneriert und dabei CO₂ freigesetzt [53, 58].

2.2.1.3. Biomassevergasung

Zur Erzeugung regenerativer synthetischer Kraftstoffe aus Biomasse bietet es sich an, diese durch Vergasungsverfahren in Synthesegas umzuwandeln. Die Vergasung bezeichnet eine thermo-chemische Zersetzung der kohlenstoffreichen Biomasse. Dabei wird ein Produktgas mit einer Vielzahl an Komponenten erzeugt, das als Grundlage eines geeigneten Synthesegases dienen kann. Dafür ist üblicherweise eine nachgeschaltete Gasaufbereitung nötig [59].

Grundsätzlich lässt sich der Vergasungsprozess in vier Teilprozesse unterteilen. Zuerst erfolgen Trocknung und Aufheizung des zugeführten Substrats auf 150-200°C. Das enthaltene Wasser wird teilweise oder vollständig verdampft. Der gesamte Teilprozess ist endotherm. Die weitere Anhebung der Temperatur bis auf 500°C bewirkt pyrolytische Zersetzungsprozesse. Die pyrolytische Zersetzung basiert auf einer Reihe komplexer Reaktionen. Auch dieser Prozess ist in Summe endotherm. Der Kohlenstoffanteil der erzeugten Pyrolyseprodukte reagiert im Teilprozess der Oxidation weiter. Dabei können verschiedene Oxidationsmittel bzw. Vergasungsmittel zum Einsatz kommen. Sauerstoff (durch Luftzufuhr oder als Reinstoff), Wasserdampf oder auch CO₂ finden allgemein Anwendung. Der Kohlenstoff wird dabei partiell oxidiert, gemäß Reaktionsgleichung (4) oder gemäß Reaktionsgleichung (5) vollständig oxidiert bzw. verbrannt [25].

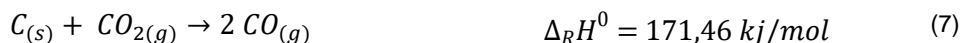


Durch diese beiden Reaktionen wird maßgeblich der benötigte Energieeintrag für den gesamten Vergasungsprozess bereitgestellt. Der vierte Teilprozess der Reduktion beinhaltet größtenteils reduzierende Reaktionen von CO_2 und H_2O , wodurch die Anteile der Zielprodukte CO und H_2 ansteigen. Eine Vielzahl weiterer Reaktionen tritt auf, deren Anteil an dem gesamten Prozess stark von den vorherrschenden Prozessparametern abhängt. Die wichtigsten weiteren Reaktionen sind die folgenden:

Die heterogene Wassergas-Reaktion (Reaktionsgleichung (6)) ist bei der Nutzung von Wasser als Reduktionsmittel eine erwünschte Reaktion, da sowohl Kohlenmonoxid als auch Wasserstoff gebildet werden. Die Reaktion ist endotherm und findet daher bevorzugt bei hohen Temperaturen statt. Hohe Drücke verschieben das Reaktionsgleichgewicht auf die Eduktseite.



Ebenso erwünscht ist die Boudouard-Reaktion gemäß Reaktionsgleichung (7), welche ebenfalls endotherm ist und unter einer Gasvolumenzunahme abläuft. Somit begünstigen auch hier hohe Temperaturen die Reaktion, während sich hohe Druckniveaus negativ auswirken.



Die Bildung von Methan durch die hydrierende Vergasung (Reaktionsgleichung (8)) ist für das Ziel der Synthesegasgewinnung nachteilig. Bei den üblicherweise hohen Vergasungstemperaturen kann diese exotherme Reaktion jedoch meist vernachlässigt werden.



Weiterhin von Bedeutung ist die (homogene) Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) gemäß Reaktionsgleichung (9). Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht mit hohen Temperaturen auf die Eduktseite.



Die Sabatier-Reaktion (Reaktionsgleichung (10)) ist eine exotherme Reaktion, bei der unerwünschtes Methan gebildet wird. Wie auch bei der hydrierenden Vergasung verschieben hohe Temperaturen das Gleichgewicht auf die Eduktseite. Somit kann die Reaktion bei üblichen Vergasungstemperaturen meist vernachlässigt werden [25, 51, 60].



Durch die CO -Methanisierung (Reaktionsgleichung(11)) kann ebenfalls Methan entstehen. Auch hier ist durch den exothermen Charakter der Reaktion eine Vernachlässigung üblicherweise gerechtfertigt.



Der größte Teil der erwünschten Reaktionen ist endotherm. Der Energiebedarf des Vergasungsverfahrens kann in einer allothermen Betriebsweise von außen eingebracht werden. Die Vergasung wird dabei örtlich von der Wärmebereitstellung entkoppelt. Der Wärmeaustausch

kann beispielsweise durch ein zirkulierendes Bettmaterial in Wirbelschichtreaktoren oder über Wärmeübertrager erfolgen. Vorteilhaft dabei ist die Möglichkeit einen Vergasungsproduktstrom zu erzeugen, der weitestgehend frei von Stickstoff ist, ohne dafür eine aufwendige Zufuhr von reinem Sauerstoff zu benötigen. Jedoch werden hierfür meist zwei Reaktoren benötigt, was wiederum mit einem Mehraufwand verbunden ist. Bei einer autothermen Betriebsweise wird der Energiebedarf der Vergasung durch die Oxidationsreaktionen (4) und (5) gedeckt, was allerdings meist mit einer Zunahme der CO₂-Konzentration im Produktgasstrom verbunden ist. Da der gesamte Prozess in einem Reaktor stattfindet, reduzieren sich Wärmeverluste und Konstruktionsaufwand gegenüber dem allothermen Betrieb. Ebenso ist ein Betrieb auf hohen Druckniveaus einfacher zu realisieren [25, 60, 61].

Weiterhin lassen sich Vergasungsverfahren anhand des Reaktorkonzepts unterscheiden, wobei eine Einteilung im Wesentlichen in die drei Kategorien Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser erfolgt [25, 51, 62]. Eine Übersicht und die grundsätzliche Prozessdarstellung dieser Vergasertypen sind in Abbildung 8 zu sehen.

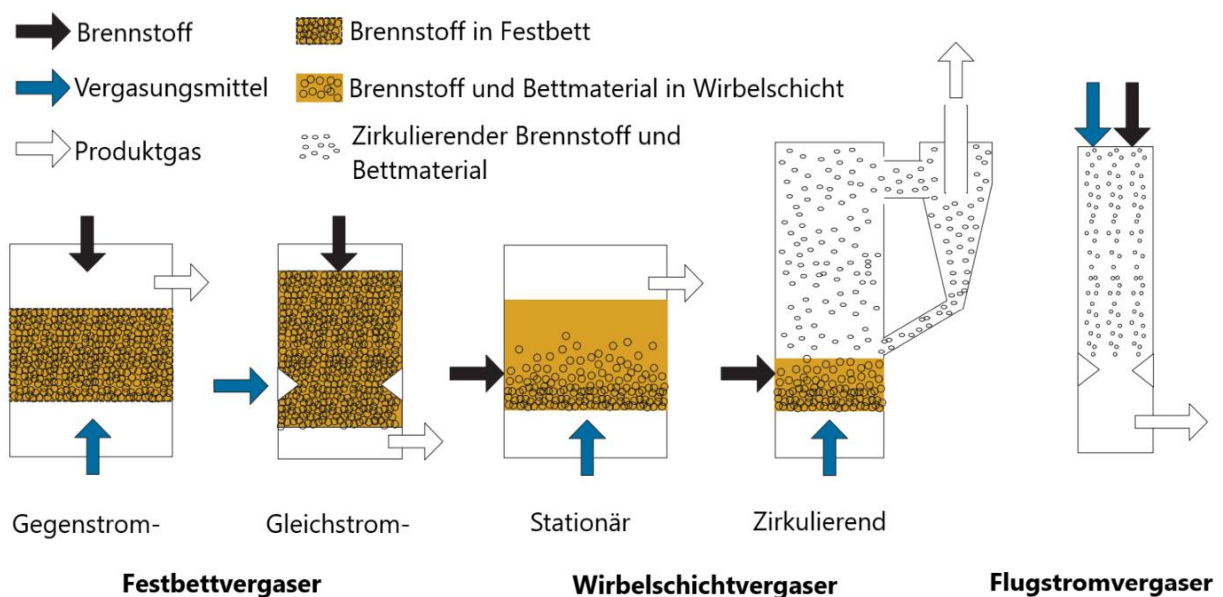


Abbildung 8: Übersicht der Vergaserkonzepte. Quelle: [63]

In einem **Festbettvergaser** liegt der Einsatzstoff als Schüttschicht vor. In Gegenstromfestbettvergäsern strömt das Vergasungsmittel von unten durch die Schüttschicht. Von oben kann eine kontinuierliche Zufuhr von Einsatzstoff erfolgen. Durch den hohen internen Wärmeaustausch verlässt das Produktgas den Reaktor mit Temperaturen von etwa 550°C. Bedingt durch die Prozessführung und die relativ niedrigen Gasaustrittstemperaturen ist der Anteil von Teer und Kondensaten im Produktgas relativ hoch. In einem Gleichstromfestbettvergaser erfolgt die Zufuhr von Einsatzstoff ebenso meist von oben, während das Vergasungsmittel meist mittig zugeführt wird. Das Gas tritt nach der Oxidationszone aus. Die Austrittstemperaturen sind daher höher und die Teeranteile niedriger. Festbettvergaser sind mit Kapazitäten bis zu 10 MW_{th}

(Gegenstrom) bzw. 1 M_{th} (Gleichstrom) Brennstoffeingangsleistung im Einsatz. Als Vergasungsmittel wird vor allem Luft eingesetzt, was eine Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff zu Folge hat [30, 51, 64].

Wirbelschichtvergaser weisen eine homogenere Verteilung der Teilprozesse im Reaktorraum auf. Das Bettmaterial wird gemeinsam mit dem Einsatzstoff durch den Gaseintrag fluidisiert. Durch den hohen internen Wärmeaustausch lässt sich eine gezieltere Temperaturkontrolle realisieren. Die Temperaturen liegen meist zwischen 500°C und 700°C , der Betrieb bei erhöhtem Druck ist möglich. Die Verweilzeiten des Einsatzstoffes im Vergaser sind gering, sodass höhere Durchsätze gegenüber der Festbettvergaser realisiert werden können. Der Einsatz eines Bettmaterials als Wärmeträgermedium ermöglicht einen allothermen Betrieb. In Vergasern mit stationärer Wirbelschicht wird das Gemisch aus Bettmaterial und Einsatzstoff in einem konstanten Schwebезustand gehalten, deren Höhe über die Gasgeschwindigkeit reguliert wird. Dabei sind Kapazitäten bis zu $50 \text{ MW}_{\text{th}}$ realisiert. Höhere Gasgeschwindigkeiten sorgen in einem Vergaser mit zirkulierendem Wirbelbett für einen Feststoffaustrag aus dem Vergaserraum. Die ausgetragene Feststoffmasse wird durch Zyclone vom Produktgas getrennt und rezirkuliert. Kapazitäten von bis zu $100 \text{ MW}_{\text{th}}$ Brennstoffleistung sind möglich. Die Vorteile der Wirbelschichtvergasung sind die hohen erreichbaren Kapazitäten, die einfache Temperaturregelung und die Flexibilität hinsichtlich des Einsatzstoffes. Nachteilig sind die komplexere Betriebsführung und die daraus resultierenden Kosten [30, 51, 62].

Die kürzesten Verweilzeiten von 1-2 Sekunden werden in **Flugstromvergasern** realisiert. Hierbei wird der Einsatzstoff in den Vergaserraum von oben eingedüst. Dafür muss der Einsatzstoff zu einer pump- und zerstäubbaren Suspension, auch Slurry genannt, verarbeitet werden. Das Vergasungsmittel wird üblicherweise ebenfalls von oben in einem Gleichstrombetrieb in den Vergaser geleitet. In Flugstromvergasern herrschen hohe Temperaturen von 1200°C bis 2000°C , sodass trotz der kurzen Verweilzeiten ein nahezu vollständiger Kohlenstoffumsatz sowie sehr niedrige Konzentrationen von Teerbestandteilen und Methan erreicht werden. Ein Betrieb unter erhöhtem Druck lässt sich ebenfalls gut umsetzen. Die hohen Temperaturen und Drücke bedingen, in Verbindung mit den aggressiven Gaskomponenten, hohe Anforderungen an die eingesetzten Materialien. Aufgrund der aufwendigen Betriebsführung eines Flugstromvergasers kommt die Technologie üblicherweise nur für große Kapazitäten in Frage. Im Biomassesektor konnten bereits Flugstromvergaser mit über $130 \text{ MW}_{\text{th}}$ Brennstoffleistung realisiert werden. Als etablierte Technologie in der Kohlenutzung kommen Flugstromvergaser mit bis zu $500 \text{ MW}_{\text{th}}$ Brennstoffleistung zum Einsatz. Insbesondere für die Synthesegasherstellung zur Nutzung in BtL-Verfahren werden Flugstromvergaser aufgrund der hohen Produktgasreinheit oft in Betracht gezogen [30, 61, 62].

2.2.1.4. Wasser-Gas-Shift

Je nach Syntheseverfahren ist ein unterschiedliches Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid von Vorteil, wozu üblicherweise eine Erhöhung des Wasserstoffanteils nötig ist. Dies kann in BtL-Verfahren ohne die externe Zufuhr von Wasserstoff durch die gezielte Nutzung der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) gemäß Reaktionsgleichung (9) erfolgen.

Das Reaktionsgleichgewicht wird maßgeblich durch das Temperaturniveau beeinflusst, welches im Temperaturbereich von 200°C bis 500°C vorteilhaft ist. Die angewandten WGS-Verfahren lassen sich anhand des Temperaturniveaus und der verwendeten Katalysatoren unterscheiden. Bei der Hochtemperatur-WGS wird das Synthesegas bei Temperaturen von etwa 300°C in einen WGS-Reaktor mit Eisen-Chrom-Katalysator eingeleitet. Durch den exothermen Charakter der Reaktion, erhöht sich die Synthesegastemperatur bis auf 500°C am Reaktoraustritt. Die Niedertemperatur-WGS findet bei Temperaturen zwischen 180°C und 270°C statt. Dabei kommen üblicherweise Kupfer-Zink-Katalysatoren zum Einsatz. Eine Vielzahl weiterer potenzieller Katalysatormaterialien sind Gegenstand der Forschung [59, 61, 65].

Die Erhöhung des Wasserstoffgehalts durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion resultiert in der Produktion von Kohlenstoffdioxid, das meist anschließend abgetrennt wird. Somit wird weniger des ursprünglich eingesetzten Kohlenstoffs stofflich verwertet, die Kohlenstoffeffizienz sinkt. Daher ist die Nutzung der WGS zur Wasserstoffanreicherung nur in reinen BtL-Verfahren zielführend. Unter der Einbindung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff kann ein größerer Anteil des Kohlenstoffs stofflich genutzt werden.

2.2.1.5. Reverse Wasser-Gas-Shift

In PtL-Verfahren kommt Wasserstoff zum Einsatz, der durch Wasserelektrolyse gewonnen wird. Die Kohlenstoffquelle ist üblicherweise CO₂, welches zur Erzeugung von Synthesegas zu Kohlenstoffmonoxid reduziert wird. Da die Technologie der Co-Elektrolyse noch keine hohe technologische Reife erlangt hat, kommt hierfür oft die reverse Wasser-Gas-Shift-Reaktion (rWGS) in Betracht. Diese erfolgt gemäß Reaktionsgleichung (12).



Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 700°C und 1000°C durchgeführt. Der Umsatz des CO₂ ist dabei thermodynamisch limitiert. In erforschten Reaktorkonzepten kommen meist Nickel-Katalysatoren zum Einsatz. Nachteilige Konkurrenzreaktionen sind allen voran die Methanisierung (Reaktionsgleichung (11)), die Boudouard-Reaktion (Reaktionsgleichung (7)) und die Bosch-Reaktion gemäß Reaktionsgleichung (13).



Auch aufgrund dieser potenziell störenden Konkurrenzreaktionen ist ein hohes Temperaturniveau zu bevorzugen, da diese hierdurch maßgeblich gehindert werden [38, 66, 67].

2.2.2. Midstream

Midstream-Prozesse beinhalten im Sinne der Erdöltechnologie den Transport, die Lagerung und die Verarbeitung. Dazu gehören laut DIN EN ISO 14224 auch die Verflüssigung von Gas, allerdings nicht GtL-Prozesse [42]. In dieser Arbeit soll der Begriff Midstream jedoch allen voran die Syntheseprozesse beinhalten.

2.2.2.1. Methanisierung

Der Einsatz von Methanisierungsverfahren unter der Nutzung von Biomassevergasung oder im Rahmen von PtG-Verfahren wird aktuell üblicherweise in Betracht gezogen, um regeneratives Methan zu erzeugen, welches ins unter anderem Erdgasnetz eingespeist werden kann. Erdgas wird hauptsächlich in der Energiewirtschaft und der Industrie genutzt. Antriebe für PKW, LKW und Schifffahrt auf der Basis von Erdgas existieren jedoch ebenso [45, 68, 69].

Die Methanisierung von CO_2 entspricht der Sabatier-Reaktion gemäß Reaktionsgleichung (10), welche eine Kombination aus CO-Methanisierung (Reaktionsgleichung (11)) und der rWGS (Reaktionsgleichung (12)) ist. Entsprechend dem Prinzip von LeChatelier, begünstigen niedrige Temperaturen und hohe Drücke die Bildung von Methan. Aufgrund der eingeschränkten Kinetik der Reaktion unter den thermodynamisch günstigsten Bedingungen kommen Katalysatoren zum Einsatz, wobei sich insbesondere Nickel, Ruthenium, Rhodium und Kobalt als aktive Materialien eignen. Aufgrund der hohen Selektivität und dem günstigen Preis, fällt die Wahl üblicherweise auf Nickel-Katalysatoren. Diese sind jedoch anfällig gegenüber Störkomponenten, insbesondere Schwefelverbindungen, sodass eine umfangreiche vorgeschaltete Gasreinigung nötig ist. Nach unten ist die Reaktortemperatur auf etwa 200°C beschränkt, da zum einen die Katalysatoraktivität stark abnimmt und zum anderen die Bildung von flüchtigen, stark giftigen Nickelcarbonylen einsetzt. Um bei einem höheren Temperaturniveau eine ausreichende Konversion zu erreichen, kann der Druck angehoben werden. Reaktordrücke von bis zu 100 bar kommen üblicherweise zum Einsatz. Temperaturen von über 500°C können zum Versintern der Katalysatorpartikel führen. Ebenfalls zu vermeiden sind Konkurrenzreaktionen, die zur Verkokung der Katalysatoroberflächen führen, wie die Boudouard-Reaktion (Reaktionsgleichung (7)) [44, 45, 70, 71].

Die gezielte Nutzung der Methanisierung in Reaktoren erfordert durch den exothermen Charakter der Reaktion eine Kontrolle des Temperaturniveaus, um die Konversionsrate zu steigern und sogenannte Hot-Spots auf dem Katalysator zu vermeiden. Zur Umsetzung einer möglichst geregelten Methanisierung existieren mehrere grundsätzliche Reaktorprinzipien.

Die technologisch reifste ist der Festbettreaktor, der üblicherweise als Rohrbündelreaktor ausgeführt wird. Festbettreaktoren werden entweder in mehreren nacheinander geschalteten adiabaten Horstenreaktoren mit Zwischenkühlung oder als flüssigkeitsgekühlte Rohrbündelreaktoren ausgeführt. Für beide Varianten besteht die Gefahr der Hot-Spot-Bildung. Vorteilhaft ist die hohe Katalysatoraktivität [45, 70].

Wirbelschichtreaktoren für die Methanisierung sind noch nicht kommerziell verfügbar aber werden im Rahmen von Pilot- und Demonstrationsanlagen weiterentwickelt. Die weitestgehend homogene Durchmischung des Reaktorraums bewirkt eine einfacher zu realisierende Temperaturkontrolle. Ein weiterer Vorteil ist der einfache Aufbau. Durch die Bewegung der Wirbelschicht kommt es allerdings zu erheblichem Abrieb an den Reaktorwänden und unter den Katalysatorpartikeln, sodass diese mit der Zeit an Aktivität verlieren. Der Teil- und Überlastbereich ist durch die Mindestgasgeschwindigkeit, die zur Erhaltung der Wirbelschicht notwendig ist, und die maximale Gasgeschwindigkeit, bei deren Überschreitung Katalysatorpartikel aus dem Reaktor ausgetragen werden, stark eingeschränkt [45, 68].

Ebenfalls ein Teil der aktuellen Forschungsbemühungen sind Drei-Phasen-Reaktoren. Dabei strömt in Blasensäulenreaktoren der Eduktgasstrom durch eine Suspension aus flüssigem Wärmeträgermedium und Katalysatorpartikeln. Durch das Wärmeträgermedium kann die Reaktortemperatur gut geregelt werden, was einen flexiblen Betrieb ermöglicht und somit Blasensäulenreaktoren sehr interessant für PtG-Anwendungen unter Nutzung von volatilen Stromquellen erscheinen lässt. Aufgrund des nötigen zusätzlichen Phasenübergangs kann es zu einer Minderung der effizienten Reaktionsgeschwindigkeit kommen. Ebenso sind Verdampfung und Zersetzung des Wärmeträgermediums (meist Thermoöle) potenzielle Probleme. Der Einsatz von Drei-Phasen-Reaktoren zur Methanisierung ist derzeit noch nicht kommerziell umgesetzt [45, 68].

2.2.2.2. Methanolsynthese

Methanol ist eine wichtige Basischemikalie, die in der Herstellungskette vieler Produkte der Chemieindustrie eine große Rolle spielt. Ebenso erfolgt die Nutzung von Methanol als Kraftstoffkomponente durch Beimischung in konventionelle Ottokraftstoffe oder zur Erzeugung von Additiven wie Methyl-tert-Butylether (MTBE). 2020 betrug die weltweite Methanolproduktion über 100 Mio. t, welche maßgeblich auf der Nutzung von fossilen Energie- und Rohstoffquellen wie Erdgas, Kohle und minderwertige Erdölfraktionen basieren, die über Partielle Oxidation, Vergasung oder Reformierung in Synthesegas umgewandelt werden [72, 73].

Die Reaktion von CO_2 und CO mit Wasserstoff zu Methanol erfolgt gemäß den Reaktionsgleichungen (14) und (15).



Beide der Methanol erzeugenden Reaktionen sind exotherm und reduzieren das Gasvolumen, sodass auch bei der Methanolsynthese niedrige Temperaturen und hohe Drücke zu einer Ausbeute führen. Kommerzielle Methanolsynthese-Verfahren auf Basis von Synthesegas werden bei Temperaturen von 220-290°C und unter 50-125 bar betrieben. Als Katalysator kommen konventionell Kupfer-Zink-Aluminium-Gemische zum Einsatz [29, 59, 74, 75].

Der Methanolumsatz eines Reaktordurchgangs ist relativ gering, üblicherweise 15-25%, unter der Nutzung fortschrittlicher Katalysatoren 40-50%. Methanol und Wasser, inklusive gelösten Gasen und Nebenprodukten, werden durch Kondensation abgespalten. Der verbleibende Gasstrom wird in den Reaktor rezirkuliert [72, 74].

Ein gezielter CO₂-Anteil von 2-10% im Synthesegas dient bei konventionellen Methanolsynthese-Verfahren der Verbesserung der Ausbeute und führt zu einer reduzierten Bildung von Nebenprodukten. Im Rahmen von PtL-Verfahren kommt der Nutzung von CO₂ und regenerativ erzeugtem Wasserstoff zur Gewinnung von Methanol (Power-to-Methanol) mehr Betrachtung zu. Die dafür potenziell geeigneten Verfahrenskonzepte sind nahe an denen der klassischen Methanolproduktion. CO₂-reiche Eduktströme sorgen jedoch für eine verlangsamte Reaktionskinetik. Die Bildung von Wasser wirkt sich negativ auf die Katalysatoraktivität aus, da die Wassermoleküle die aktive Oberfläche belegen. Dennoch existieren bereits geeignete Verfahren zur Methanolherstellung auf der Basis von CO₂ und H₂. Verbesserungen hinsichtlich Katalysatorcharakteristik und Prozessführung werden weiterhin angestrebt [72, 74, 75].

2.2.2.3. DME-Synthese

Dimethylether (DME) findet heutzutage hauptsächlich als nicht-toxisches Treibmittel, industrielles Lösungsmittel und als Basischemikalie Verwendung. Als Kraftstoff erscheint es jedoch ebenso interessant. DME eignet sich auf Grund seiner hohen Cetan-Zahl insbesondere zur Nutzung in Dieselmotoren. Allerdings liegt DME unter Umgebungsbedingungen gasförmig vor, sodass eine gewisse Anpassung der Antriebstechnik und des Tanks für den Gebrauch nötig ist. Die Verflüssigung erfordert wenig Aufwand. DME ähnelt in der Handhabung LPG-Kraftstoffen. In einer Mischung mit LPG ist auch die Nutzung in Otto-Motoren möglich. Da sich DME leicht reformieren lässt, ist auch ein Einsatz in Brennstoffzellen denkbar [29, 59, 76, 77].

DME kann ausgehend von Methanol gemäß Reaktionsgleichung (16) gewonnen werden.



Die Erzeugung von DME aus Synthesegas kann in zwei Stufen erfolgen. Zuerst erfolgt die Synthese von Methanol, danach die Dehydrierung von Methanol zu DME in einem zweiten Reaktor. Es ist jedoch auch möglich, DME aus Synthesegas in einem einzelnen Reaktor zu gewinnen, wobei Methanol als Zwischenprodukt auftritt und dehydriert wird. Die zusammengefasste Reaktion stellt Reaktionsgleichung (17) dar.



In einer einstufigen DME-Synthese verschiebt sich das chemische Gleichgewicht weiter auf die Seite der Produkte. Höhere Effizienzen und CO-Konversionen pro Reaktordurchgang sind erreichbar [25, 78, 79].

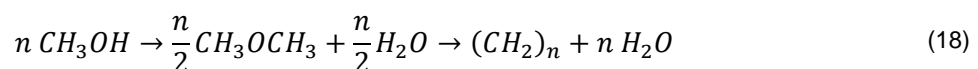
Zur technischen Umsetzung solcher einstufigen Reaktorsysteme ist die Nutzung von entsprechend aktiven Katalysatoren unabdingbar. Der Zwischenschritt der Methanolsynthese wird dabei durch Cu-ZnO-Al-Katalysatoren erzielt, während Zeolithe die Dehydrierung des Methanols bewirken. Typische Reaktionsbedingungen einer einstufigen DME-Synthese sind Temperaturen von 250°C und 35 bar Druck. Kommerzielle Verfahrenskonfigurationen zur einstufigen DME-Produktion aus Synthesegas sind von mehreren Anbietern lizenziert, Demonstrations- und Pilotanlagen werden ebenfalls betrieben [78, 79].

Ebenso werden Verfahren zur Nutzung von CO₂-Wasserstoff-Gemischen als Eduktgasstrom erforscht. Grundsätzlich ist die Verwendung von CO₂ durch die Wahl geeigneter Katalysatorsysteme und Prozessparameter möglich. Hohe DME-Ausbeuten können erzielt werden, während Katalysatordesaktivierung durch Verkokung und Paraffinbildung gedämpft wird. Allerdings spielt die Bildung von Wasser auch hier eine wesentliche Rolle in der Einschränkung der Katalysatoreffektivität [76, 80–82].

2.2.2.4. MtG & DtG

Ausgehend von Methanol ist es möglich, Ottokraftstoffe durch sogenannte Methanol-to-Gasoline-Verfahren (MtG) zu gewinnen. Diese Kraftstoffe ähneln in ihren Eigenschaften konventionellem Benzin [29, 72, 83].

Für die Synthese kommen Zeolith-Katalysatoren zum Einsatz. ZSM-5 ist dabei bisher das einzig technisch ausführlich erforschte und erprobte Katalysatormaterial, das die Anforderungen an das Kraftstoffprodukt erfüllt. Alternative Katalysatoren mit einer potenziell günstigeren Produktzusammensetzung werden derzeit erforscht. Methanol wird in der Synthese über das Zwischenprodukt DME zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt (Reaktionsgleichung (18)).



Der Term (CH₂)_n steht dabei stellvertretend für Kohlenwasserstoffe mit n Kohlenstoffatomen. Insgesamt verläuft die Reaktionskette unter Wärmeabgabe (exotherm). Durch die sterische Hinderung der Mikroporen des Katalysators ist die Größe der erzeugten Kohlenwasserstoffe auf zehn C-Atome beschränkt. Pro Kilogramm eingebrachtem Methanol werden etwa 1,74 MJ Reaktionswärme freigesetzt, davon gehen 15 bis 30% auf die Dehydrierung von Methanol zu DME zurück. Eine niedrigere Reaktortemperatur begünstigt eine höhere Benzin-Ausbeute, jedoch nimmt auch die Oktanzahl ab, sowie der Anteil der größten und unerwünschten Komponente Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol, C₁₀H₁₄) zu. Die MtG-Verfahren finden üblicherweise bei Temperaturen zwischen 300°C und 450°C statt. Das Druckniveau beeinflusst allen voran die Produktzusammensetzung. Bei niedrigen Drücken werden mehr Olefine erzeugt, hohe Drücke führen zu mehr aromatischen Verbindungen [72, 76].

Da DME als Zwischenprodukt auftritt, kann anstatt Methanol auch DME als Edukt eingesetzt werden. Ein Vorteil der Nutzung von DME als Edukt ist die geringer ausgeprägte exotherme

Reaktionswärme, wodurch ein geringerer Aufwand zur Wärmeabfuhr nötig ist. Des Weiteren fällt weniger Wasser im Reaktor an, die Katalysatoraktivität bleibt dadurch besser erhalten. Bei der Nutzung von DME aus Synthesegas kommt das geringere dafür benötigte Verhältnis von H_2 zu CO gegenüber der Methanolsynthese als Vorteil hinzu. Im Fall der DME-Nutzung ist von DME-to-Gasoline-Verfahren (DtG) die Rede. Hauptprodukte der MtG- und DtG-Verfahren sind Kohlenwasserstoffe, die als Ottokraftstoff verwendet werden können. Als Nebenprodukt fallen Gase an, die der LPG-Fraktion zugeordnet werden können. Unter Änderung der Prozessbedingungen und Verfahrenskonfiguration kann eine gezielte Erzeugung alternativer Produkte erfolgen. Wichtige Prozessrouten sind hierbei Methanol-to-Olefins (MtO) und Methanol-to-Propylene (MtP), die wichtige Einsatzstoffe der Chemieindustrie liefern können [72, 76, 84].

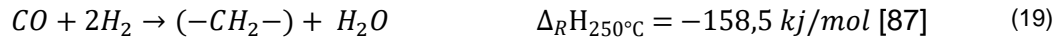
Die Entwicklung und erste großtechnische Umsetzung von MtG-Technologie wurde vom Erdölunternehmen Mobil umgesetzt und resultierte aus den Erdölpreisen der Ölkrise. Eine kommerzielle Anlage konnte von Mobil 1985 in Neuseeland in Betrieb genommen werden, aufgrund der niedrigen Ölpreise nach dem Ende der Ölkrise wurde diese jedoch zwölf Jahre später verkauft und auf die Produktion von Methanol umgerüstet. Dennoch bieten mehrere Unternehmen lizenzierte MtG- und DtG-Verfahren an. In China ist seit 2009 eine Anlage auf Basis von Kohlevergasung mit einer Zielkapazität von 100.000 t/a Benzin in Betrieb [29, 31, 72].

2.2.2.5. Fischer-Tropsch-Synthese

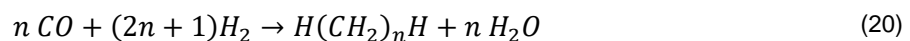
Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird durch heterogene Katalyse Synthesegas zu einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge und Struktur umgesetzt.

Der Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese geht auf die Arbeit von Franz Fischer und Hans Tropsch am Kaiser-Wilhelm-Institut in Mühlheim/Ruhr in den 1920er Jahren zurück. Die Umsetzung großtechnischer FTS-Anlagen zur Erzeugung von Kraftstoffen und Basischemikalien erfolgte ab 1935 in Deutschland durch das Unternehmen Ruhrchemie. Im Rahmen der Kraftstoffbereitstellung unter Nutzung von Kohlevergasung erfolgte in der Zeit des zweiten Weltkrieges der Ausbau weiterer Kapazitäten in Deutschland. Nach Kriegsende wurde der Betrieb aufgrund der Verfügbarkeit günstigerer Kraftstoffe und Basischemikalien auf Erdölbasis eingestellt. Bedingt durch die politische Situation begann ab 1955 der Betrieb von FTS-Anlagen in Südafrika auf Basis heimischer Kohlevorkommen, durchgeführt durch das Unternehmen SASOL, welches auch heute noch aktiv in der Erzeugung von synthetischen Kraftstoffen und Wachsen durch FTS-Verfahren ist. Die Nutzung von FTS in GtL-Prozessen kam mit Inbetriebnahme einer dementsprechenden Anlage von Shell in Bintulu (Malaysia) 1993 in Gang. Auf Grundlage des erfolgreichen Betriebs der Anlage in Bintulu mit einer Kapazität von etwa 500.000 Tonnen FTS-Produkt pro Jahr, gelang 2012 die Fertigstellung der größten kommerziellen Anwendung der FTS in Las Raffas, Katar. Die dort errichtete Pearl GtL Anlage erzeugt auf Basis von Erdgas etwa 6 Mio. Tonnen FTS-Produkte pro Jahr [38, 61, 63, 85, 86].

Ziel der FTS-Verfahren ist die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen zur Nutzung als Kraftstoff, Rohstoff für die chemische Industrie, Schmieröl und Wachs. Die synthetisierten Kohlenwasserstoffe, darunter auch sauerstoffhaltige Verbindungen, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Hauptprodukte der FTS sind Alkane und Alkene, doch auch Alkohole, Carbonyle und Carbonsäuren finden sich unter den Produkten wieder. Allgemein lässt sich die FTS durch Reaktionsgleichung (19) beschreiben.



Das dabei erzeugte CH_2 kann als Baustein für die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlängen und funktioneller Gruppen gesehen werden. Die Synthese von Alkanen lässt sich generell durch Reaktionsgleichung (20) beschreiben.



Als Katalysatormaterialien für die FTS kommen maßgeblich Ruthenium (Ru), Kobalt (Co), Eisen (Fe) und Nickel (Ni) in Betracht. Ruthenium ist zwar der aktivste Katalysator für die FTS, aufgrund des enorm hohen Preises und der geringen Verfügbarkeit jedoch nicht für den Einsatz in kommerziellen Verfahren geeignet. Nickel scheidet aufgrund der hohen Methanselektivität und der Gefahr der Katalysatorverflüchtigung in Form von Nickelcarbonylen unter üblichen Reaktionsbedingungen ebenfalls aus. Konventionell eingesetzt werden daher Eisen- und Kobaltkatalysatoren. Eisenkatalysatoren zeichnen sich gegenüber Kobalt durch ihren geringeren Preis und ihre hohe Verfügbarkeit aus. Sie haben jedoch eine geringere Lebensdauer. Durch ihre höhere Aktivität hinsichtlich der WGS eignen sie sich insbesondere für die Umsetzung CO-reicher (unterstöchiometrischer) Synthesegase. Sie sind außerdem unempfindlicher gegenüber Schwefelverbindungen. Co-Katalysatoren weisen eine höhere Aktivität hinsichtlich der Hydrierung auf. Daher eignen sie sich insbesondere bei der Verwendung stöchiometrischer Synthesegasgemische. Zwar ist Kobalt um ein Vielfaches teurer als Eisen, jedoch ist die übliche Lebensdauer des Co-Katalysators höher. Eine Herausforderung stellt die niedrige Toleranz gegenüber Verunreinigungen im Synthesegas dar [61, 63, 87, 88].

Anhand der Reaktionsbedingungen werden Fischer-Tropsch-Verfahren in zwei grundsätzliche Kategorien eingeteilt. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von kurzkettigen Verbindungen und Methan. Niedrigere Temperaturen erhöhen den Anteil der wachsartigen, langkettigen Kohlenwasserstoffe. Die Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HT-FTS) wird bei Temperaturen zwischen 300°C und 350°C betrieben. Hierbei werden ausschließlich Fe-Katalysatoren verwendet, da unter höheren Temperaturen die (unerwünschte) Methanbildung an Co-Katalysatoren stark zunimmt. Die HT-FTS führt zu einer hohen Ausbeute von Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge ähnlich konventioneller Ottokraftstoffe und kurzkettigen Olefinen. Niedrigtemperatur-Fischer-Tropsch-Syntheseverfahren (NT-FTS) zielen auf eine erhöhte Ausbeute von n-Alkanen mit höheren Kettenlängen, sowie wachsartiger Verbindungen

ab. Das Temperaturniveau liegt dabei zwischen 200°C und 250°C. Dabei kommen sowohl Eisen, als auch Kobalt-Katalysatoren zum Einsatz [41, 61, 87, 88].

Die Umsetzung der FTS-Verfahren kann unter der Verwendung von Festbett-, Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktoren erfolgen.

Festbettreaktoren werden für die FTS üblicherweise als Rohrbündelreaktoren ausgeführt. Da die FTS ein stark exothermer Prozess ist, ist eine ausreichende Wärmeabfuhr von Bedeutung, um günstige Reaktionsbedingungen sicherzustellen und Katalysatordeaktivierung in Folge von Überhitzung oder Verkokung zu vermeiden. Eine weitere Form von Festbettreaktoren sind Mikrokanalreaktoren. Diese sind noch nicht in kommerziellen Verfahren im Einsatz, werden aber intensiv erforscht, da hohe Ausbeuten und Selektivitäten erreichbar sind [61, 63, 88].

Wirbelschichtreaktoren bieten sich aufgrund ihrer relativ homogenen Temperaturverteilung an. Der Abrieb von Katalysatorpartikeln stellt wiederum eine Herausforderung dar. Grundsätzlich muss beim Betrieb von Wirbelschicht-FTS-Reaktoren darauf geachtet werden, dass die Produkte unter Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegen. Ansonsten droht die Agglomeration der Partikel. Daher sind Wirbelschichtreaktoren nur für die HT-FTS geeignet [61, 88].

In Blasensäulenreaktoren, auch Suspensions- oder Slurryreaktoren genannt, ist durch die relativ homogene Durchmischung und aufgrund der Wärmespeicherfähigkeit der Suspension eine recht präzise Steuerung der Temperatur möglich. Die geringe Partikelgröße resultiert in einem höheren Katalysatornutzungsgrad. Weiterhin treten nur geringe Druckverluste auf. Hohe Kapazitäten können erreicht werden. Der Abrieb unter den Katalysatorpartikeln und den Reaktorwänden bedingt jedoch eine aufwendige Trennung der teils feinen Partikel und des Produktstroms. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Diffusionswiderstände zwischen und innerhalb der drei vorliegenden Phasen verlangsamt werden. Die Skalierung von Blasensäulenreaktoren ist sich aufgrund der komplexen Fluidynamik nicht trivial [63, 88].

2.2.3. Downstream

In der Erdölindustrie beschreibt der Begriff Downstream Prozesse, die nach Abschluss der eigentlichen Produktion stattfinden. Darunter sind vor allem Destillation und Veredelung durch zu verstehen [42]. Diese Definition kann weitestgehend auf die in dieser Arbeit betrachteten Verfahren angewandt werden. Eine Beschreibung von Prozessen, die zur Aufarbeitung und Veredelung der Produkte in Frage kommen, ist in den nachfolgenden Unterkapiteln zu finden.

2.2.3.1. Destillation

Anhand der unterschiedlichen Siedepunkte erfolgt die Auftrennung der einzelnen Komponenten, die in Erdöl oder Synthese-Rohprodukten enthalten sind. Die Trennschärfe hängt maßgeblich von der Überlappung der Siedebereiche der Komponenten ab, sowie von deren thermodynamischem Verhalten in der flüssigen und gasförmigen Phase des Gemisches [89].

In Erdölraffinerien kommen üblicherweise mindestens zwei Destillationskolonnen zum Einsatz, je eine unter atmosphärischem Druck und unter Unterdruck (Vakuumdestillation). Die Vakuumdestillation ist hierbei für die Abtrennung langkettiger Kohlenwasserstoffe von Teer und Bitumen nötig. Da solche sehr langkettigen und schwersiedenden Komponenten in FTS-Rohprodukten (FT-Syncrude) nicht vorkommen, reicht für deren Auftrennung üblicherweise der Betrieb einer atmosphärischen Destillation aus. Neben den gasförmigen Produkten erfolgt die Auftrennung von FT-Syncrude üblicherweise in die Fraktionen Naphtha (Kohlenstoffkettenlängen C_4 bis C_9), Kerosin (C_9 bis C_{16}) oder Diesel (C_9 und C_{20}), sowie Komponenten höherer Kettenlängen ($>C_{20}$). Diese können zu Kraftstoffkomponenten aufgespalten werden, sowie als Rohstoff für Schmierstoffe oder Industrieanwendungen Verwendung finden [41, 89].

2.2.3.2. Hydrocracking

Hydrocracking bezeichnet einen Prozess zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen. In Erdölraffinerien kommen dabei vor allem die flüssigen Komponenten der Vakuumdestillation, auch „Vacuum Gas Oil“ (VGO) genannt, zum Einsatz. In potenziellen Erzeugungsrouten synthetischer Kraftstoffe kommt Hydrocracking vor allem zur Umwandlung wachsartiger Fischer-Tropsch-Produkte in Kraftstoffkomponenten in Frage [41, 90].

Anwendungen in der Erdölraffination erfolgen üblicherweise bei 100 bis 200 bar und 250 bis 350°C. Das eingesetzte VGO beinhaltet hohe Anteile an Aromaten und Heteroatomen. Im Gegensatz dazu bestehen langkettige FTS-Produkte fast ausschließlich aus n-Alkanen. Dies resultiert in mildereren Reaktionsbedingungen von 35 bis 70 bar und 330 bis 450°C. Die exotherme Aufspaltung der langkettigen Kohlenwasserstoffe erfolgt unter der Zugabe von Wasserstoff, sodass sowohl ungesättigte Verbindungen als auch die entstehenden Spaltprodukte gesättigt werden. Parallel zur Sättigung und der Spaltung treten Isomerisierungsprozesse auf, die vor allem durch niedrigere Temperaturen begünstigt werden. Die Prozessbedingungen und der eingesetzte Katalysator kann die Produktverteilung gezielt beeinflussen [89, 91, 92].

Hydrocracking gliedert sich in die übergeordnete Kategorie der Hydroprocessing-Verfahren ein. Das gezielte Entfernen von Heteroatomen wie Sauerstoff und Schwefel aus den Kohlenwasserstoffen in einem katalytischen Verfahren unter Wasserstoffzugabe wird Hydrotreating genannt. Dabei werden unter mildereren Reaktionsbedingungen keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen getrennt. Da in FTS-Produkten üblicherweise kaum Verunreinigungen vorliegen ist dieser Schritt nicht separat nötig [93].

3. Methodik

Im folgenden Kapitel wird, auf die in dieser Arbeit angewandte, Methodik eingegangen. Dabei erfolgt eine Einteilung in Unterkapitel, in denen der Grundbegriff der techno-ökonomischen Bewertung, die Anwendung von Flowsheet-Simulationen und die wirtschaftliche Analyse separat erläutern.

3.1. Techno-ökonomische Bewertung

Ziel einer techno-ökonomischen Bewertung (abgekürzt: TÖB), ist die Ermittlung technischer und wirtschaftlicher Kenndaten von Verfahren. Anhand der ermittelten Kenngrößen wird ein Vergleich hinsichtlich der angestrebten Ziele und deren Wirtschaftlichkeit ermöglicht, die als Basis für eine potenzielle Realisierung des Verfahrens dient [94].

Die Entwicklung verfahrenstechnischer Systeme lässt sich meist in drei Phasen einteilen:

1. Vorstudie
2. Hauptstudie
3. Detailstudie

In der Phase der Vorstudie erfolgt die Definition Systemgrenzen und den Anforderungen an das Verfahren. Ebenso werden Informationen und Daten über die zu Verfügung stehenden Technologien und Grundoperationen zusammengetragen. Die Identifizierung der vielversprechendsten Verfahrensrouten ist das Ziel der Vorstudie.

Basierend auf den in der Vorstudie ermittelten potenziellen Verfahrenskonzepten, erfolgt in der Hauptstudie eine detailliertere Betrachtung. Das grundsätzliche Verfahrenskonzept wird festgelegt, ebenso dessen mögliche Diversifizierungen.

In der Detailstudie werden die bevorzugten Verfahrenskonfigurationen exakter abgebildet. Anhand von Energie- und Massenbilanzen, unter der Zuhilfenahme von Fließbildsimulationen und Modellierungen, werden technische Kenndaten der Optionen ermittelt. Investitions- und Kostenschätzungen dienen zur Bestimmung der ökonomischen Kennwerte [38, 94].

Der methodische Ablauf dieser Arbeit ist in Abbildung 9 dargestellt.

Das Kapitel Grundlagen (Kap. 2) gibt die Ergebnisse der Vorstudie wieder. Ein weiterer Bestandteil der Vorstudie ist die Festlegung der Systemgrenzen. Diese werden in Kapitel 4.1.1 genauer erläutert. In der Hauptstudie erfolgt anhand der Ergebnisse der Vorstudie die Wahl eines grundsätzlichen Verfahrenskonzepts unter Berücksichtigung der gewählten Systemgrenzen und Annahmen. Die hierfür eingesetzten Grundoperationen werden genauer definiert und deren Randbedingungen festgelegt. Die Detailstudie findet innerhalb der Hauptstudie statt. Hierbei werden Varianten des grundsätzlichen Verfahrenskonzeptes definiert. Deren Analyse erfolgt mittels Fließbildsimulationen und verfahrenstechnischen Kostenschätzungen. Letztendlich werden die Ergebnisse dieser Simulationen für einen bewertenden Vergleich herangezogen.

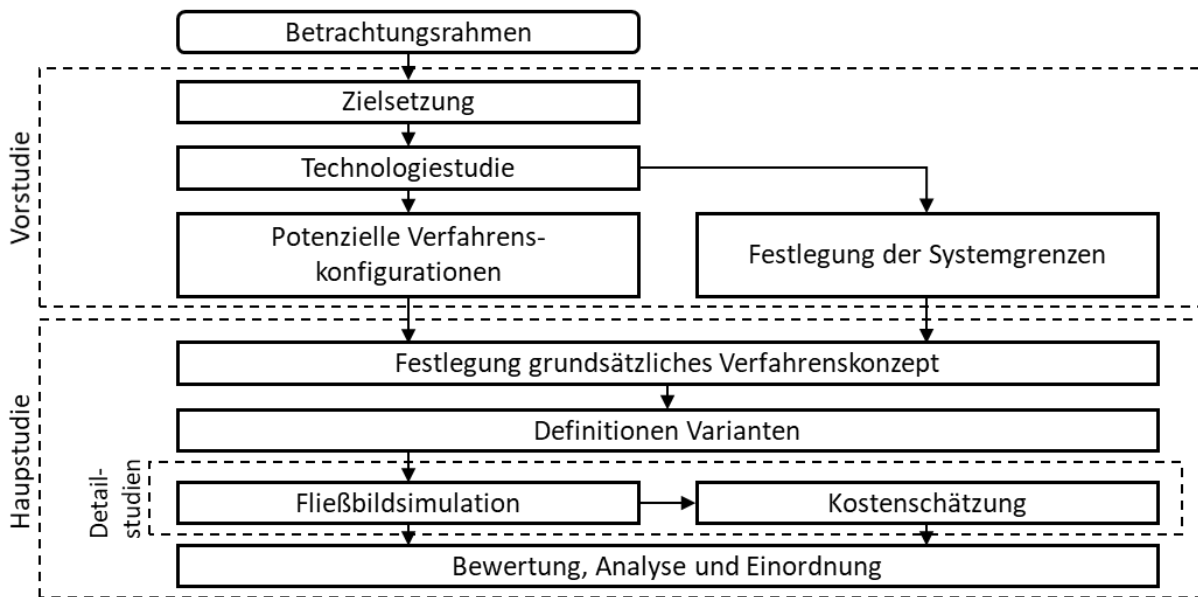


Abbildung 9: Methodischer Ablauf, eigene Darstellung

3.2. Fließbildsimulation

Die Auslegung oder Modellierung chemischer Verfahren, lässt sich bereits nach einer recht geringen Anzahl von Grundoperationen und beteiligten Stoffen nur mit erheblichem Aufwand händisch berechnen. Iterative Methoden müssen üblicherweise angewandt werden. Ein wichtiges Werkzeug für die Vereinfachung der komplexen Berechnungen ist die Anwendung von Fließbildsimulationen, auch Flowsheet-Simulationen oder Prozesssimulationen genannt.

Das zu betrachtende Verfahren kann hierbei durch die Zusammenstellung einzelner Module abgebildet werden. Diese Module sind mit mathematischen Modellen hinterlegt, die auf der Basis der festgelegten Betriebsparameter die Betriebscharakteristik realer Apparate nachbilden. Neben modultypischer Berechnungsroutinen werden Energie- und Massenbilanzen angewandt, sowie weitere Gesetzmäßigkeiten aus Physik und Thermodynamik eingehalten. Um die Eigenschaften der beteiligten Stoffe korrekt wiederzugeben ist eine Vielzahl von umfangreichen Datenbanken hinterlegt. Ebenso sind thermodynamische Modelle und Methoden integriert, um das Verhalten der Stoffe in Gemischen nachzubilden [95].

In dieser Arbeit wird die kommerziell erhältliche Software Aspen Plus® (Version 12) des Unternehmens Aspen Technology verwendet, um die technischen Kenngrößen ausgewählter Verfahren zu ermitteln. Andere weit verbreitete Simulationsprogramme sind unter anderem Aspen HYSIS (Aspen Technologies), PRO/II (AVEVA) und CHEMCAD (Chemstations)

3.3. Investitions- und Kostenrechnung

Neben der Ermittlung der technischen Kenndaten eines Verfahrens spielen das Investitionsvolumen und die Herstellungskosten eine essenzielle Rolle für die Bewertung verschiedener Konfigurationen. Für die Abwägung einer realen Umsetzung als oder in einem profitorientierten Unternehmen ist die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses entscheidend.

Die Investitionen, die für die Umsetzung und Inbetriebnahme eines Verfahrenskonzepts nötig sind, umfassen den gesamten Kapitalbedarf einer Anlage. Dabei müssen sowohl die Kosten der eingesetzten Anlagenteile (inklusive deren Montage und Lieferung), als auch die der nötigen Einrichtungen für Wartung, Kontrolle und Überwachung, sowie Energie- und Wasserversorgung einbezogen werden. Weiterhin bedarf es Kapital für Ingenieurleistungen, Genehmigungsverfahren und gegebenenfalls Lizenzgebühren. Investitionen in die nötige Infrastruktur und Baukosten, die für den Kauf der Grundstücke, deren Erschließung und die Errichtung der Fundamente und Gebäude anfallen, sind ebenfalls einzubeziehen. Die kumulierten Ausgaben bis zur Fertigstellung der Anlage bilden die nötige Investitionssumme [25, 27].

Zur Ermittlung der jährlichen Kosten und der damit verbundenen Herstellungskosten wird die Investitionssumme auf einen festen Zeitraum unter Berücksichtigung von Zinsen und Abschreibungen umgelegt. Dazu kommen Instandhaltung, Reparatur, Steuern, Versicherungen, Verwaltung, betriebsmittelverbrauchsabhängige Kosten, Personalkosten und sonstige Kosten, wie die des innerbetrieblichen Verkehrs [25, 27].

3.3.1. Investitionsvolumen

Je nach Planungsphase einer Anlage kommen verschiedene Methoden zur Abschätzung der Investitionskosten zum Einsatz, die sich hinsichtlich des Aufwands, des Detailgrads und der erwarteten Genauigkeit unterscheiden. Die Association for the Advancement of Cost Estimation (AACE) trifft hierbei eine Einteilung in fünf Klassen (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3 Kostenschätzungsklassen und deren Definition laut AACE, Quelle: [96, 97]

Klasse	Projektreifegrad	Methoden	Erwartete Genauigkeit Ü: Überschätzung, U: Unterschätzung
5	0–2% Konzept	Kapazitätsschätzungen, Analogien, Abschätzung	Ü: +30% bis +100% U: -20% bis -50%
4	1–15 % Studie	Faktormethoden, Parametrische Methoden	Ü: +20% bis +50% U: -15% bis -30%
3	10–40 % Kostenbewilligung	Apparatekostenschätzung, Auf- stellungs- und Montageplanung	Ü: +10% bis +30% U: -10% bis -20%
2	30–75% Ausschreibungen	Komponentenauslegung, Mess- und Regelungspläne	Ü: +5% bis +20% U: -5% bis -15%
1	65–100% Vergabe & Prüfung	Herstellerangebote	Ü: +3% bis +15% U: -3% bis -10%

Kapazitätsmethoden (Klasse 1 der AACE) sind summarische Verfahren zur Investitionskostenschätzung. Anhand Kostendaten bereits realisierter Anlagen wird mittels Degressionskoeffizienten der Investitionsbedarf für Anlagen anderer Kapazität abgeschätzt. Dies kann für eine erste Abschätzung in Phasen der Konzeptfindung, strategischer Überlegungen oder für grobe Vergleiche angewandt werden, entspricht hinsichtlich der zu erwartenden Genauigkeit jedoch oft nicht den Anforderungen einer techno-ökonomischen Bewertung. Weiterhin ist es nur schwer möglich Kostendaten für abgeänderte oder neuartige Verfahren zu ermitteln oder Analogien zu konventionellen Verfahren anzunehmen [25, 38, 97].

Die Anwendung von Faktormethoden beginnt mit der Ermittlung und Abschätzung der Preise für einzelne eingesetzte Anlagenkomponenten, Grundoperationen und Apparate. Die Art und Größe der eingesetzten Anlagenkomponenten ergibt sich aus den Ergebnissen der Anlagenkonzipierung. Zur Ermittlung der jeweiligen Preise wird auf Preistabellen, Diagramme und Datenbanken zurückgegriffen. Die Anpassung der Preise auf die Zielkapazität erfolgt unter Berücksichtigung von Degressionskoeffizienten. Die Summe der Modulkosten werden anschließend mit Zuschlagsfaktoren multipliziert, um zusätzliche Kosten wie Rohrleitungen und Ingenieursdienstleistungen abzubilden. Hierbei kommen je nach Detailgrad der Methode unterschiedliche Zuschlagsfaktoren zum Einsatz. Globale, beziehungsweise kumulierte Zuschlagsfaktoren variieren nur anhand grundsätzlicher Verfahrenskategorien. Hierbei werden oft sogenannte Lang-Faktoren nach der Methode von Lang eingesetzt, die lediglich anhand der Aggregatzustände der verarbeiteten Stoffe variiert. Alternative Methoden verwenden diversifizierte Zuschlagsfaktoren für einzelne Teilanlagen und Aufgabenbereiche [25, 38, 96, 97].

Eine höhere Genauigkeit erzielen Methoden, bei denen einzusetzende Apparate genauer ausgelegt und die damit verbundenen Kosten direkter bestimmt werden. Hierbei können je nach Projektierungsphase bereits erste Angebote von Zulieferern einfließen. Rohrleitungspläne, sowie Mess- und Regelungstechnikkonzepte dienen ebenfalls einer höheren Bestimmungsgenauigkeit des Investitionsvolumens. Hierzu ist allerdings bereits ein erheblicher Aufwand an Ingenieursleistung notwendig [25, 38].

Im Rahmen dieser techno-ökonomischen Analyse werden die Investitionskosten der erarbeiteten Verfahrenskonzepte anhand von Faktormethoden geschätzt. Die dabei eingesetzten Korrelationen und Berechnungsroutinen sind in Kapitel 4.4 näher erläutert.

3.3.2. Herstellungskosten

Der kontinuierliche finanzielle Aufwand, der für die Herstellung der gewünschten Produkte in einer Anlage nötig ist, bestimmt die entsprechenden Herstellungskosten. Prinzipiell wird unterschieden in variable und fixe Kosten [25, 97].

Variable Kosten sind abhängig von der Produktionsrate der Anlage. Dazu zählen maßgeblich:

- Rohstoffkosten (Roh- und Hilfsstoffe)
- Betriebs- und Energiekosten
(Betriebsstoffe wie Kühlwasser & Energiekosten)
- Gebrauchsgüter
(Bspw. Additive, Katalysator, Korrosionshemmer)
- Abwasserentsorgung
- Transportkosten

Fixkosten sind weitestgehend unabhängig von der Produktionsrate. Dazu gehören:

- Personalkosten
- Kosten für Wartung und Instandhaltung
- Verwaltungskosten
- Versicherungskosten
- Werksgemeinkosten
(Bspw. für betriebliche Sozialeinrichtungen, Sicherheitseinrichtungen oder eine Werksfeuerwehr)
- Kapitalkosten
- Vertriebs- und Marketingkosten

Die Ermittlung der variablen Kosten erfolgt dabei aus den Stoffstrom- und Verbrauchsdaten der Prozesssimulation, während die Fixkosten größtenteils anhand von Aufschlägen und Korrelationen auf das Investitionsvolumen geschätzt werden

Die in dieser Arbeit eingesetzten Korrelationen und Faktoren zur Herstellungskostenabschätzung sind in Kapitel 4.4 näher erläutert.

4. Prozessauswahl, Simulation und ökonomische Analyse

In den folgenden Unterkapiteln wird das für diese Arbeit ausgewählte Verfahrenskonzept beschrieben und dessen Auswahl begründet. Weiterhin erfolgt die Erläuterung der daraus erarbeiteten Prozesssimulation, sowie der angewandten Korrelationen und der Berechnungen der ökonomischen Analyse.

4.1. Prozessauswahl

In dieser Arbeit fiel die Entscheidung auf ein PtL-Verfahren unter Nutzung von CO₂ aus Zementwerkabgasen, eines auf hohem Temperaturniveau betriebenen rWGS-Reaktors und einer Fischer-Tropsch Synthese. Eine detaillierte Beschreibung der Teilprozesse des ausgewählten Verfahrens erfolgt in den hieran anschließenden Unterkapiteln. Abbildung 10 bildet das Verfahren vereinfacht als Blockfließbild ab.

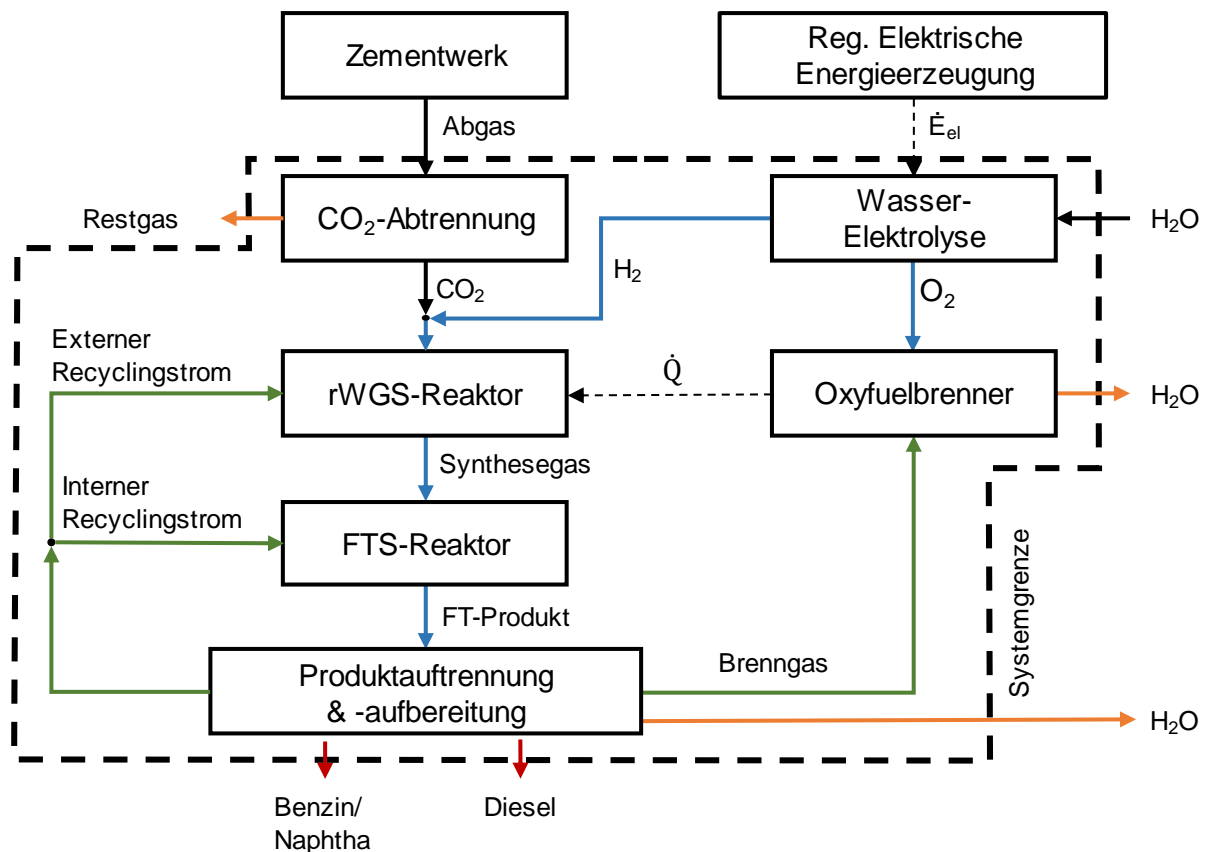


Abbildung 10: Blockfließbild des ausgewählten Verfahrens, eigene Darstellung

4.1.1. Systemgrenzen

Die Definition der Systemgrenzen ist ein essenzieller Schritt hin zur Analyse, Simulation und Bewertung eines Verfahrens. Die Systemgrenzen bestimmen maßgeblich den Umfang und Aufwand der Analyse, sowie der Bewertung. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Umwandlungsprozess zwischen Rohstoffquelle und Produkt. Die Charakteristik der CO₂-emittierenden Prozesse eines Zementwerks entfällt somit einer genauen Analyse.

Die Bereitstellung von Wasser, das den Anforderungen der Elektrolyseeinheit gerecht wird, ist ebenfalls nicht Teil der betrachteten Konfiguration. Hierbei handelt es sich um standardisierte Verfahren, deren Kostenbedarf ohne eine detaillierte Ausführung abgeschätzt werden kann.

Eine Analyse der Erzeugung regenerativer elektrischer Energie wird nicht vorgenommen. Der Strompreis für eine kontinuierlich betriebene Anlage wird anhand aktueller Strompreise in Deutschland festgelegt und dessen Rolle in einer Sensitivitätsanalyse analysiert.

Die Entsorgung oder Aufbereitung von Abwasserströmen, sowie die Bereitstellung von Kühlwasser werden mit Kostenannahmen versehen und als Hilfs- und Betriebsmittel berücksichtigt.

4.1.2. Kohlenstoffquelle

Aufgrund der beschränkten lokalen Verfügbarkeit von Biomasse, die nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion steht, erfolgt die Betrachtung eines PtL-Verfahrens [98, 99]. Als CO₂-Quelle kommen dabei verschiedene konzentrierte Quellen, sowie die Abscheidung aus der Umgebungsluft über DAC in Frage (siehe Kapitel 0).

CO₂-Quellen, deren Emissionen durch den Einsatz von regenerativer Energie substituiert werden können, scheiden mit Blick auf die Nachhaltigkeit aus. Dazu gehören unter anderem Kraftwerke, die mit fossilen Brennstoffen betrieben werden, als auch bestimmte Raffinerie- oder Industrieanwendungen wie beispielsweise Steam Reforming zur Wasserstoffbereitstellung.

In Zementwerken lassen sich etwa 60% der CO₂-Emissionen direkt auf den Herstellungsprozess zurückführen. Diese sogenannten prozessbedingten Emissionen resultieren aus der thermischen Entsäuerung des Rohstoffs Kalkstein. Bei Temperaturen von bis zu 1450°C wird dieser bei der Kalzinierung in Zementöfen Kalkstein gemäß Reaktionsgleichung (21) zu Calciumoxid und CO₂ gespalten [100–102].



Die restlichen CO₂-Emissionen resultieren aus der Prozesswärmebereitstellung durch Brennstoffverfeuerung in Drehrohröfen. Insgesamt betragen 2019 die CO₂ Emissionen der deutschen Zementindustrie etwa 20 Mio. Tonnen, was 2% der gesamten deutschen THG-Emissionen entspricht. Weltweit liegt der Anteil der Zementindustrie an den globalen THG-Emissionen bei 8% und ist somit höher als der Anteils Deutschlands [102, 103].

Der limitierende Faktor der Kapazität des Syntheseverfahrens ist in dieser Arbeit der CO₂-Ausstoß des Zementwerks. Ein durchschnittliches Zementkraftwerk in Deutschland hat eine Tageskapazität von 2.500 Tonnen Zement. Laut dem Verbund Deutscher Zementwerke (VDZ) werden durchschnittlich 0,6 Tonnen CO₂ pro Tonne Zement freigesetzt [102]. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Produktionskapazitäten auf die Kenngrößen des Verfahrens zu untersuchen, werden drei Szenarien betrachtet. Als Basisfall dient die bereits erwähnte durchschnittliche Zementwerkkapazität von 2.500 t/d. Ein Zementwerk mit relativ geringer Produkti-

onskapazität ist das Zementwerk Beckum des Unternehmens CEMEX mit einer Jahresproduktion von 0,38 Mio. Tonnen Zement [104]. Eines der größten Zementwerke Deutschlands wird von OPTERRA in Karsdorf betrieben. Die Jahresproduktion beträgt 2,3 Mio. Tonnen Zement [105]. Tabelle 4 umfasst die drei betrachteten Kapazitätsszenarien.

Tabelle 4: Betrachtete Kapazitätsszenarien anhand Zementproduktion

Szenario/Fall	Jahresproduktion Zement [Mio. t/a]	Tagesproduktion Zement [t/d]	Angenommener CO ₂ -Ausstoß [t/d]
DownScale	0,38	1036	621
Basisfall		2.500	1500
UpScale	2,3	6301	3780

Die Zusammensetzung und Kenngrößen des CO₂-haltigen Abgasstroms wurden für die Simulation der Arbeit von Arachchige (2018) entnommen (Tabelle 5) [106]. Schadstoffe wie Schwefel- oder Stickoxide werden vernachlässigt. Im realen Betrieb könnte sich der Einsatz einer Feingasreinigung, beispielsweise die Adsorption von Schwefelverbindungen durch ein Zink-Oxid-Festbett, als nötig erweisen, um die Desaktivierung von Katalysatoren zu vermeiden.

Tabelle 5: Parameter und Zusammensetzung des Zementwerkabgases, Quelle: [106]

Parameter		Stoffmengenanteile [%]	
Temperatur [°C]	160	H ₂ O	7,2
		CO ₂	22,4
Druck [bar]	1,013	N ₂	68,1
		O ₂	2,3

Für die CO₂-Abtrennung aus dem Abgas wurde in dieser Arbeit ein chemisches Absorptionsverfahren unter Nutzung einer wässrigen Aminlösung gewählt. Hierbei fiel die Wahl auf Diethanolamin (DEA) als Absorbens, da es gegenüber dem häufig eingesetzten MEA üblicherweise einen geringeren spezifischen Energieaufwand zur Regeneration, sowie geringere Korrosionseffekte auf die Anlagenkomponenten aufweist. Weiterhin ist DEA stabiler gegenüber Zersetzung unter hohen Temperaturen und hat einen niedrigeren Dampfdruck [106].

Abbildung 11 stellt den grundsätzlichen Ablauf der CO₂-Abtrennung dar.

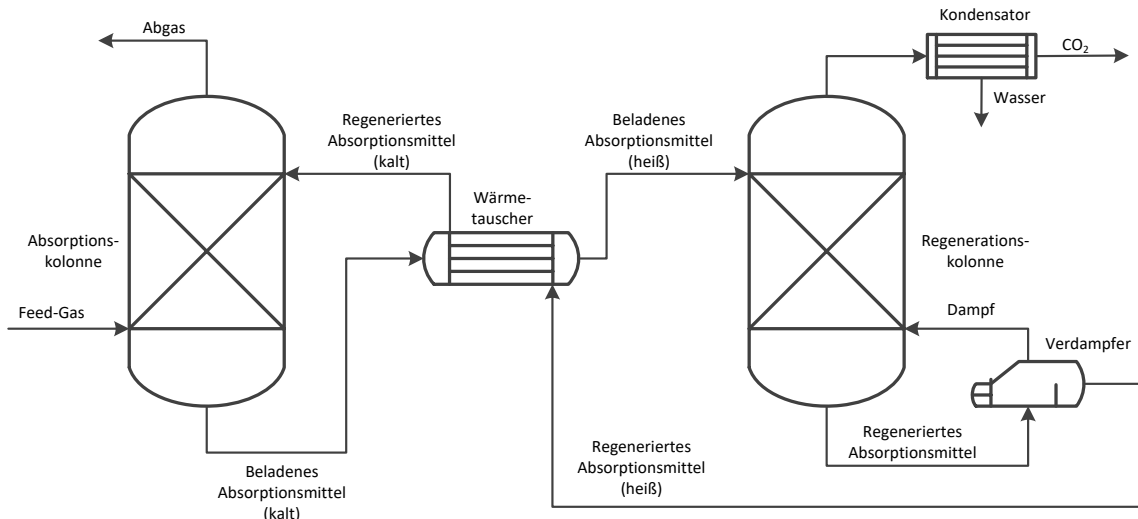


Abbildung 11:CO₂-Wäsche mittels chemischer Absorption, vereinfachtes Fließbild; eigene Darstellung

Das CO₂-haltige Feed-Gas wird in die Absorptionskolonne eingeleitet und im Gegenstrom über Kolonnenböden oder Füllkörperpackungen mit der DEA-Lösung in Kontakt gebracht. Das CO₂ reichert sich in der DEA-Lösung an, welche im beladenen Zustand über einen Wärmetauscher in die Regenerationskolonne gelangt. Im Verdampfer dieser Kolonne erfolgt die Zufuhr thermischer Energie, wodurch Dampf entsteht, welcher in Richtung Kolonnenkopf strömt. CO₂ wird dadurch aus der Lösung ausgetrieben und verlässt die Kolonne am Kopfende. Die regenerierte DEA-Lösung wird in die Absorptionskolonne rezirkuliert. Der spezifische Energiebedarf, der für die Regeneration nötig ist, bestimmt gemeinsam mit dem nötigen Absorptionsmittelstrom die Betriebscharakteristik der CO₂-Abtrennung.

Die Details zur Umsetzung der DEA-Absorptionswäsche in der Prozesssimulation, sowie zur Ermittlung geeigneter Betriebsparameter finden sich in Kapitel 0.

4.1.3. Elektrolyse

Aus den in Kapitel 2.2.1.1 erläuterten Elektrolýsetechnologien wird in dem hier ausgewählten Verfahren ein PEM-Elektrolýsesystem eingesetzt.

Die PEM-Elektrolýse kommt für PtX-Konzepte oft aufgrund ihrer hohen Lastflexibilität in Frage [38, 43, 44]. Im Zusammenspiel mit der volatilen Erzeugung erneuerbarer elektrischer Energie und einem Wasserstoffspeicher ist es möglich, in Zeiten erhöhter Stromproduktion der Abregelung von Windkraftanlagen und Solarparks vorzubeugen. Bei Überlegungen, eine PtX-Anlage in einem Verbund mit erneuerbarer Stromerzeugung zu betreiben, welche nicht in das Stromnetz eingebunden ist, könnte durch die hohe Lastflexibilität der PEMEL eine sogenannte Insellösung effizienter realisiert werden.

Ein weiterer Vorteil der PEM-Elektrolýse ist der mögliche Betrieb des Systems im Überdruckbereich, der mit weniger Aufwand verbunden ist, wie es bei Nutzung von AEL-Systemen auf gleichem Druckniveau der Fall ist. Die nachfolgenden Syntheseprozesse finden ebenso unter

Überdruck statt. Eine Druckerhöhung des Wassereingangsstroms der Elektrolyse ist einfacher umzusetzen als die nachträgliche Kompression des Wasserstoffs[44, 46].

Derzeit wird im Zuge der Entwicklung von Wasserstoffanwendungen, Brennstoffzellentechnologie und PtG-Verfahren die Verfügbarkeit und Produktion von PEM-Elektrolysesystemen stark gesteigert. Während in den vergangenen Jahren nur kleinskalige Stack- und Systemgrößen erhältlich waren, sollen zunehmend größere Projekte realisiert werden. Im Projekt Energiepark Mainz ist bereits ein PEM-Elektrolysesystem mit 6 MW_{el} Spitzenlastaufnahme in Benutzung [107]. Zur Erprobung einer alternativen Wasserstoffversorgung der Raffinerie Rheinland wurde dort jüngst ein PEMEL-System mit 10 MW_{el} Nennleistung in Betrieb genommen [108]. Ein Absinken der Investitionskosten der Systeme und eine Steigerung der Effizienz wird durch die prognostizierte Expansion der Anlagen- und Produktionskapazitäten erwartet [46].

4.1.4. Reverse Wasser-Gas-Shift-Reaktor

Die Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffquelle bedingt eine Reduktion von CO₂ zu CO, um Synthesegas zu erhalten. Dazu kommt in den meisten Studien die rWGS-Reaktion (siehe Reaktionsgleichung(12)) in Erwägung [30, 38, 109–111].

Um das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite der rWGS-Reaktion zu verschieben und somit einen möglichst hohen Umsatz von CO₂ zu erreichen sind hohe Temperaturen notwendig. Üblicherweise werden hierbei Temperaturen von 800°C bis 1000°C eingesetzt. Für die ausreichende Bereitstellung von Wärme auf diesem Temperaturniveau ist eine Beheizung notwendig. Diese wird im analysierten Verfahrenskonzept durch Befeuern mit Restgasen (Purge-Gas) aus der Synthese unter Nutzung eines Oxyfuel-Brenners betrieben.

Eine großtechnische Umsetzung eines rWGS-Reaktors wurde laut Literatur noch nicht realisiert. Die Demoanlage „Fuel 1“ des Unternehmens Sunfire nutzt jedoch einen rWGS-Reaktor. Ebenso wurden bereits eine Vielzahl von Studien zur Ermittlung der Reaktionskinetik und Charakteristika potenzieller Katalysatoren durchgeführt [67, 109, 111, 112].

4.1.5. Fischer-Tropsch-Reaktor

Aufgrund der technischen Reife und der Komptabilität der erzeugten Kraftstoffe für den Einsatz in konventionellen Verbrennungsmotoren (siehe Kapitel 2.2.2.5) wurde für diese Arbeit der Einsatz einer Fischer-Tropsch-Synthese gewählt. Aufgrund der Möglichkeit zur einfachen Skalierung, sowie dem erfolgreichen Einsatz in der weltweit größten GtL-Anlage Pearl GtL (Shell) wird im ausgewählten Verfahren ein Festbettreaktor eingesetzt.

Der Fokus soll auf der Erzeugung von Diesel und Kerosin liegen, da diese für nur schlecht elektrifizierbare Mobilitätssektoren wie Last- und Flugverkehr relevanter sind. Daher wird der Rohrbündelreaktor als LT-FTS unter Nutzung von Co-basierten Katalysatoren betrieben. Als Reaktionsbedingungen werden eine Temperatur von 210°C und 25 bar Druck angenommen.

Die dabei zu erwartende Produktverteilung wird in der Beschreibung der Prozesssimulation näher erläutert (Kapitel 4.3). Die Angaben der Literaturquellen über typische CO-Konversionen in FT-Rohrbündelreaktoren pro Reaktordurchgang schwanken zwischen 40% und 60% [38, 85, 113–117]. Für diese Arbeit wurde von einer „per-pass“-Konversion von 50% ausgegangen. Im rWGS-Reaktor wird aufgrund der thermodynamischen Beschränkungen nicht das gesamte CO₂ umgesetzt, sodass ein gewisser Anteil von CO₂ im Synthesegas verbleibt und dem FT-Reaktor zugeführt wird. Die Auswirkungen der Synthesegaszusammensetzung auf die FTS wurde in mehreren Arbeiten untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich CO₂ in Co-katalysierten FT-Verfahren unter üblichen Bedingungen inert verhält. Dies wird durch die höhere Affinität des CO zur Adsorption auf der Katalysatoroberfläche begründet. Erst bei nahezu vollständiger Abwesenheit von CO wird CO₂ hydriert, wobei die Bildung von Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen dominiert [118].

Ebenfalls relevant ist der Einfluss des Wassergehalts des Synthesegases. Bei der rWGS-Reaktion erzeugtes Wasser verbleibt im Synthesegas und wird als Teil des Synthesegases in den FT-Reaktor eingebracht. Aufgrund der zu vernachlässigenden WGS-Aktivität von Co-Katalysatoren kann eine Erhöhung der CO₂-Selektivität ebenfalls vernachlässigt werden. Der Effekt von Wasser auf Co-Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien wurde in mehreren Arbeiten bereits experimentell analysiert. Grundsätzlich sollte der Wassergehalt des Synthesegases unter 20% gehalten werden, da ansonsten irreversible Katalysatordeaktivierungseffekte durch Oxidation auftreten. Eine gewisse Menge an Wasser kann jedoch ebenso positive Auswirkungen aufweisen, wie beispielsweise die Reduzierung der Methanselektivität und die Erhöhung der Selektivität zu Kohlenwasserstoffen höherer Kettenlängen. Daher wird teilweise sogar die Zugabe kleiner Mengen Wasser zur Minderung der Methanselektivität empfohlen [116, 118, 119]. Über die Einstellung der internen und externen Recyclingströme kann im ausgewählten Verfahren der Wasseranteil im Synthesegas beeinflusst werden.

4.1.6. Produktaufbereitung und Gasrecycling

Das aus dem FT-Reaktor austretende Stoffgemisch liegt bei NT-FTS-Verfahren üblicherweise in einer gasförmigen und einer flüssigen Phase (langkettige Kohlenwasserstoffe) vor. Die Gasphase besteht aus mittel- und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, Methan, CO₂ und nicht umgesetztem Synthesegas, sowie Wasser.

Zur Gewinnung der Produktfraktionen kommen mehrere Kondensationsstufen und Destillationskolonnen zum Einsatz. Langkettige, wachsartige Kohlenwasserstoffe eignen sich nicht direkt als Kraftstoffkomponente und werden daher einem Hydrocracker zugeführt, um Diesel- und Benzinkomponenten unter Einsatz von Wasserstoff zu gewinnen (siehe Kapitel 2.2.3.2). Das gasförmige Gemisch wird in mehreren Stufen abgekühlt und die Fraktionen verschiedenen Destillationskolonnen zugeführt. Ebenso wird dabei Wasser abgeschieden.

Das verbleibende Gas wird in den Prozess zurückgeleitet. Dabei wird zwischen internem und externem Recycling unterschieden. Der interne Recyclingstrom wird erneut dem FT-Reaktor zugeführt, während der externe Recyclingstrom zurück in den rWGS-Reaktor gelangt. Durch das Verhältnis von internem zu externem Recyclingstrom kann die Synthesegaszusammensetzung beeinflusst werden.

Ein weiterer Teil der Gasphase (H_2 , CO , CH_4 und leichte KW) wird aus dem Syntheseprozess entnommen und in einen Oxyfuel-Brenner geleitet. Der dafür notwendige Sauerstoff tritt als Nebenprodukt der Elektrolyse auf. Bei einer Oxyfuel-Verbrennung treten als Verbrennungsprodukte lediglich Wasser und CO_2 auf. Durch eine Abkühlung des Rauchgases kann ein großer Teil des Wassers abgetrennt werden. Das verbleibende CO_2 wird größtenteils in den rWGS-Reaktor zurückgeführt, um einen möglichst hohen Nutzungsgrad des durch die CO_2 -Wäsche gewonnenen Kohlenstoffs zu erreichen. Ein Teil verlässt das System als Purgestrom, womit eine Anreicherung inerte Komponenten in der Anlage vermieden werden soll. Die freigesetzte Wärmeenergie der Oxyfuel-Verbrennung dient zur Erhitzung des rWGS-Feedstroms.

4.2. Verfahrensbeschreibung

Anhand der beschriebenen Prozessauswahl und auf Basis des Blockdiagramms erfolgte die Erstellung eines Verfahrensfliessbilds (Abbildung 12) zur Darstellung der gewählten Apparate und Verknüpfungen. Das erarbeitete System wird in diesem Kapitel erläutert.

Einströmendes Zementwerkabgas (FEED) wird bei Systemeintritt auf $40^\circ C$ abgekühlt in die Absorptionskolonne (K1) eingeleitet, wo der größte Teil des CO_2 absorbiert wird. Das beladene Lösungsmittel gelangt es in die Regenerationskolonne (K2). Am Kopfende wird unter partieller Kondensation ein CO_2 -reicher Gasstrom gewonnen, das Produkt der CO_2 -Wäsche. Nicht absorbierte Gase verlassen die Absorptionskolonne als Abgasstrom.

Ein Kompressor (KOMP1) erhöht den Druck des CO_2 -reichen Gases auf 25 bar. Wasserstoff auf dem gleichen Druckniveau wird zugemischt. Durch den Einsatz des Oxyfuelbrenners (OXY) wird der Gasstrom erhitzt. Die Temperatur wird dabei so angepasst, dass die Auslass-temperatur des adiabat betriebenen rWGS-Reaktors (RWGS) $900^\circ C$ beträgt. Das gewonnene Synthesegasgemisch wird auf $210^\circ C$ abgekühlt. Das Synthesegas wird im FT-Reaktor teilweise zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt, eine CO-Konversion von 50% angenommen. Als Produkt fällt ein Gas-Flüssig-Gemisch an. Die Abwärme des FT-Reaktors wird zur Generierung von Mitteldruckdampf genutzt.

Anschließend beginnt die Produktauftrennung. Über gestufte Abkühlung und Kondensation, sowie der Trennung der Phasen erfolgt die Gewinnung verschiedener Komponentengemische, die in drei Destillationskolonnen zur Produktgewinnung und Weiterverarbeitung aufgetrennt werden. Der Verdampfer der Destillationskolonne K3 nutzt den heißen Abgasstrom des Oxyfuelbrenners für den Wärmebedarf des Verdampfers. Die langkettigen KW werden einem

Hydrocracker (HC) zugeführt, dessen Betrieb unter Wasserstoffzufuhr bei 58 bar Druck stattfindet.

In der Destillationskolonne K4 erfolgt die Abtrennung der Dieselfraktion von den noch enthaltenen leichteren Komponenten. Das Kopfprodukt von K4 wird als Gas abgezogen, ein Teil jedoch auskondensiert und rezirkuliert. Der Gasstrom gelangt anschließend in Kolonne K5. In dieser Kolonne erfolgt die Trennung von Benzinkomponenten und leichteren Gasen.

Das gasförmige Produkt aus K5 dient als Brennstoff für den Oxyfuelbrenner. Somit findet keine Gewinnung von LPG statt. Hierfür wäre der Einsatz einer Kälteanlage nötig. In der Arbeit von König [38] wird in einem ähnlichen Verfahren der Gasstrom bis auf -15°C abgekühlt. Da aber noch erhebliche Mengen an CO_2 und auch ein Rest Wasser im Gas verbleibt, könnte dies zu Problemen im realen Betrieb führen [85]. Die weitere Auftrennung der leichten KW-Gase zur Gewinnung von Propan, Butan und Ethan wäre mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden [41]. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Gewinnung von flüssigen Kraftstoffen, weshalb auf eine weitere Verarbeitung verzichtet wurde.

Der Gasstrom aus K5 reicht nicht komplett für die ausreichende Brennstoffversorgung des Oxyfuelbrenners aus, weshalb ein Teil des Gases aus der 3-Phasen-Trennung SEP3 ebenso hierfür verwendet wird. Dabei handelt es sich maßgeblich um nicht umgesetztes Synthesegas, CO_2 , Methan und leichte Kohlenwasserstoffe.

Der Rest des Gases wird zum einen in den Fischer-Tropsch-Reaktor rezirkuliert (internes Recycling) und zum anderen dem Feedstrom des rWGS-Reaktors zugeführt (externes Recycling). Um die Kohlenstoffeffizienz des Verfahrens hoch zu halten wird der Abgasstrom des Oxyfuelbrenners, nach einer Abtrennung von Wasser durch Abkühlung und Kondensation, teilweise vor KOMP1 wieder in das Verfahren eingebracht. Ein Teil wird als Purge aus dem System ausgeschleust, um der Akkumulation von Inertgasen entgegenzuwirken. Ein großer Teil wird in den Brenner rezirkuliert, um die Brennkammertemperatur zu regulieren.

Der benötigte Wasserstoff wird durch eine PEM-Elektrolyse bereitgestellt. Der für den Oxyfuelbrenner nötige Sauerstoff fällt dabei ebenso an. Da die PEM-Elektrolyse außer der Wasserstoff- und Sauerstoffbereitstellung keine weiteren Wechselwirkungen mit dem Verfahren aufweist, wurde auf eine Darstellung des Elektrolysemoduls im Verfahrensbild verzichtet.

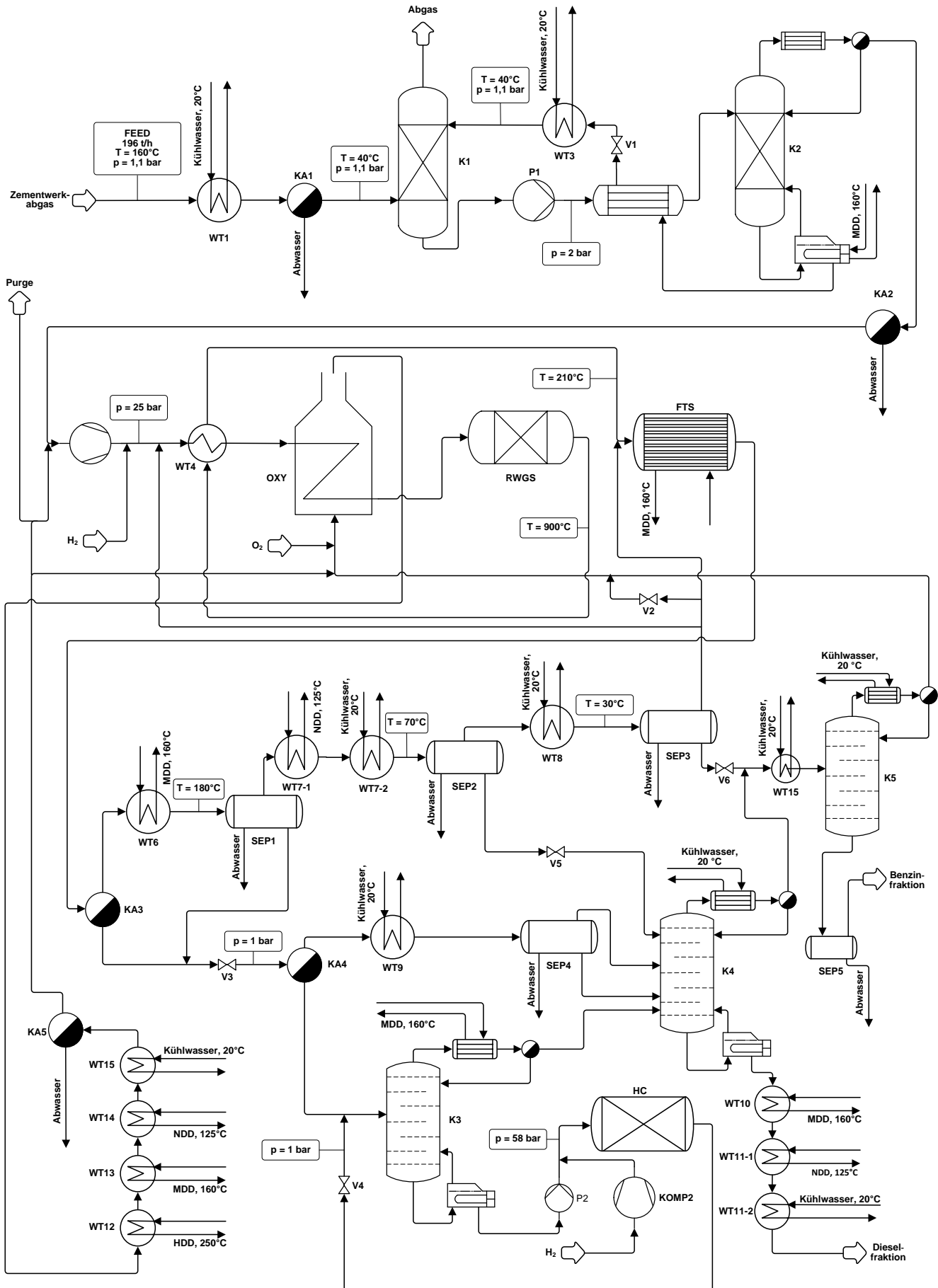


Abbildung 12: Verfahrensfließbild der ausgewählten Verfahrenskonfiguration

4.3. Prozesssimulation

In diesem Kapitel wird die Umsetzung des ausgewählten Verfahrens in einer Prozesssimulation unter Nutzung der Simulationssoftware Aspen Plus® (V9) beschrieben. Um eine bessere Übersicht zu erreichen erfolgt eine Einteilung des Verfahrens in die Unterkapitel CO₂-Wäsche (Kapitel 0), Synthesegasproduktion (4.3.5), Synthese (4.3.6), Produktaufbereitung (4.3.7) und Recyclingkreislauf (4.3.8). Zuvor wird auf die in Aspen Plus® verwendeten Einstellungen, sowie die Grundfunktionen von Aspen Plus® eingegangen.

4.3.1. Einstellungen und Properties

Aspen Plus® ermöglicht in erster Linie die Simulation stationär betriebener Verfahren. Das Ziel einer Prozesssimulation ist es, Voraussagen über das Verhalten einer Anlage zu treffen.

Um das Verhalten der beteiligten Stoffe zu modellieren ist eine weite Auswahl an thermodynamischen Modellen und Datenbanken verfügbar. In dieser Arbeit wird für als globale Methode das thermodynamische Modell „PR-BM“ (Peng-Robinson-Boston-Matthias) verwendet. Diese eignet sich insbesondere zur Simulation von Gas-, Raffinerie- und Petrochemieprozessen, sie wird oft für die Simulation von BtL-, PtL- und GtL-Verfahren eingesetzt [38, 39, 109, 120–122]. Die Komponenten, die in der Prozesssimulation auftreten, sind in der Rubrik „Properties“ anzugeben. Die in dieser Arbeit definierten Stoffe sind in Anhang A aufgelistet. Sie entsprechen alle der Kategorie „Conventional“ in Aspen Plus®. Daher müssen keine Zusammensetzungen oder Eigenschaften angegeben werden, wie es beispielsweise bei der Nutzung von Biomasse oder Erdöl der Fall wäre. Die stofflichen Parameter der verwendeten Komponenten sind in den integrierten Datenbanken der Software hinterlegt.

4.3.2. Simulationsumgebung

Der weitere Simulationsaufbau findet durch die Verknüpfung von Modulen mittels Stoff-, Wärme- und Arbeitsströmen zu einem Fließbild statt. Je nach Modulblock ist die mehr oder weniger umfangreiche Angabe von Blockparametern notwendig, um ein ausreichend definiertes System zu erstellen. Neben der Verwendung geeigneter Blockmodule ist für die Durchführung der Simulation die Konvergenz der iterativen Berechnungen entscheidend. Dafür stehen unterschiedliche Lösungsverfahren (Solver) zur Verfügung. Weiterhin können Hilfsmittel (Utilities) definiert werden, die für Wärmebereitstellung und Kühlung eingesetzt werden.

4.3.3. Utilities

Um die Bereitstellung von Hilfsmitteln wie Kühlwasser, Prozessdampf oder elektrischer Energie abzubilden, können diese in Aspen als Utilities definiert werden. Dabei können Ein- und Ausgangsbedingungen, Art der Erzeugung und auch der Preis eingetragen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Utilities sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist stehen mit NDD, MDD und HDD drei Varianten von Prozessdampf zur Wärmeversorgung zur Verfügung. Durch GNDD, GMDD und GHDD ist es unter gegebenen Umständen ebenfalls möglich, diese durch die Nutzung von Abwärme zu erzeugen. Aus den Ergebnissen kann letztendlich bestimmt werden, ob der Dampfbedarf des Verfahrens durch Abwärmenutzung gedeckt werden kann oder ob zusätzlicher Heizdampf nötig ist.

Tabelle 6: Verwendete Utilities

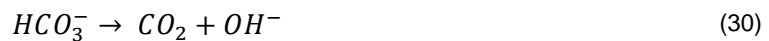
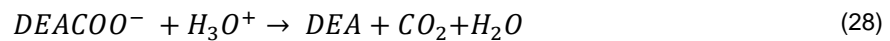
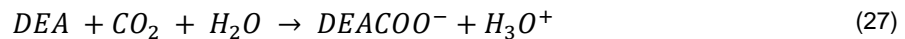
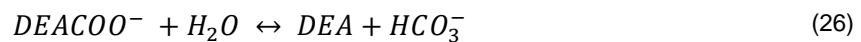
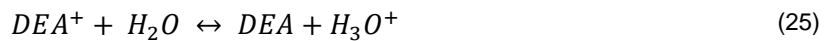
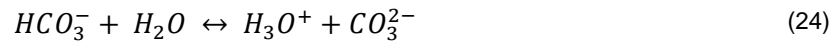
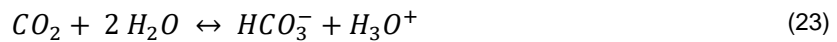
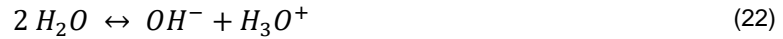
Name	Typ	Beschreibung		
KW	Wasser	Kühlwasser	$T_{In}=20^{\circ}\text{C}$	$T_{Aus}=25^{\circ}\text{C}$ $p=1,013$ bar
NDD	Prozessdampf	Niederdruckdampf	$T_{In}=125^{\circ}\text{C}$	$T_{Aus}=124^{\circ}\text{C}$ $p=2,321$ bar
GNDD	Prozessdampf	Generierung von NDD	$T_{In}=124^{\circ}\text{C}$	$T_{Aus}=125^{\circ}\text{C}$ $p=2,251$ bar
MDD	Prozessdampf	Mitteldruckdampf	$T_{In}=160^{\circ}\text{C}$	$T_{Aus}=159^{\circ}\text{C}$ $p=6,182$ bar
GMDD	Prozessdampf	Generierung von MDD	$T_{In}=159^{\circ}\text{C}$	$T_{Aus}=160^{\circ}\text{C}$ $p=6,026$ bar
HDD	Prozessdampf	Hochdruckdampf	$T_{In}=210^{\circ}\text{C}$	$T_{Aus}=209^{\circ}\text{C}$ $p=19,073$ bar
GHDD	Prozessdampf	Generierung von HDD	$T_{In}=209^{\circ}\text{C}$	$T_{Aus}=210^{\circ}\text{C}$ $p=18,695$ bar
EL	Elektrizität	Elektrischer Strom		

4.3.4. CO₂-Abtrennung

Ein Unterscheidungsmerkmal dieser Arbeit gegenüber anderen Arbeiten zur Simulation von PtL-Verfahren ist die Ausweitung der Systemgrenzen auf die CO₂-Abtrennung aus Zementabgasen [38, 123, 124]. Diese ist auf Basis der Arbeiten von U. Arachchige [106] und C. Madeddu et al. [125] abgebildet.

Entgegen der global gewählten Methode PR-BM wird für den Teilprozess CO₂-Abtrennung die Methode ELECNRTL genutzt, ergänzt um Stoffparameter aus experimentellen Daten aus einer Beispielsimulation einer DEA-Wäsche von Aspen Plus®, um eine realistischere Abbildung der Absorption und Regeneration zu erreichen [122, 126].

Für die Absorptionskolonne (K1) und die Stripperkolonne (K2) wird das Blockmodul RadFrac gewählt. Aufgrund der auftretenden Elektrolytreaktionen muss im Modul RadFrac der Berechnungsmodus „Rate-Based“ eingestellt werden. Diese Art der Berechnung berücksichtigt die Reaktionskinetik und -gleichgewichte der auftretenden Reaktionen. Dafür wiederum bedarf es der Definition der auftretenden Reaktionen und deren Kinetik. Folgende Reaktionen wurden in Aspen Plus® für die Modellierung der CO₂-Wäsche hinterlegt:



Die Reaktionsgleichungen (22) bis (26) werden als Gleichgewichtsreaktionen definiert, die Reaktionsgleichungen (27) bis (30) mit einer jeweiligen Reaktionskinetik hinterlegt. Die dazu nötigen Kinetikparameter wurden aus der Beispielbeschreibung von Aspen Plus® [126] und der Arbeit von Arachchige [106] übernommen.

In der Arbeit von Arachchige wurden einige Untersuchungen von Aminwäsche-Verfahren durchgeführt und dabei unter anderem der Einfluss des gewählten Packungsmaterials, sowie der Kolonnenhöhe analysiert [106]. Anhand dessen, den Angaben in der Beispielsimulation und der Arbeit von C. Madeddu et al. wurden einige Modul- und Betriebsparameter bestimmt [122, 125]. Diese Parameter und Ansätze sind in Anhang C zusammengefasst.

Da mit Hilfe der Simulation unterschiedliche Anlagenkapazitäten untersucht werden sollen, werden die Kolonnendurchmesser durch Design Spezifikationen angepasst. Die Design Spezifikationen sorgen durch die Variation der Kolonnendurchmesser dafür, dass ein Flooding Approach von 70% eingestellt wird.

Das verwendete wässrige Absorptionsmittel hat einen massebezogenen DEA-Anteil von 30%. Dies entspricht einer üblichen Aminkonzentration für CO₂-Wäschen und liegt innerhalb der von Aspen Plus® akzeptierten Grenzen [106].

Die Ermittlung der energetisch optimalen Vorbeladung der Aminlösung bei Wiedereintritt in die Absorptionskolonne erfolgte in dieser Arbeit unter Nutzung einer Sensitivitätsanalyse in Aspen Plus®. Hierbei wurde die CO₂-Vorbeladung im Absorptionsmitteleingangstrom der Kolonne K1 variiert. Anhand der energetischen Optimierung durch die Sensitivitätsanalyse wurde eine CO₂-Abtrennungseffizienz von 90% und eine CO₂-Vorbeladung des Absorptionsmittels von

0,02 mol_{CO₂}/mol_{DEA} gewählt. Der dabei resultierende spezifische Wärmebedarf von 3547 kJ/kg_{CO₂} weist eine gute Übereinstimmung zu anderen Arbeiten auf [106, 127, 128].

4.3.5. Synthesegasproduktion

Zur Gewinnung von Synthesegas aus CO₂ und ist der Einsatz eines rWGS-Reaktors vorgesehen. Ein Oxyfuelbrenner ist weiterhin nötig, um das Edukt des adiabaten rWGS-Reaktors auf das nötige hohe Temperaturniveau zu bringen. Der rWGS-Reaktor wird in dieser Arbeit als adiabater Reaktor ausgeführt und bei einer Reaktorauslasstemperatur von 900°C und unter dem Betriebsdruck der nachfolgenden FTS von 25 bar betrieben.

Die Reaktortemperatur liegt in dem von R. Unde untersuchten Bereich [67]. Dieser hat in seiner Arbeit den Einsatz eines konventionellen Nickel-Katalysators, welcher üblicherweise in Steam Reforming Verfahren eingesetzt wird, in einem rWGS-Reaktor bei hohen Temperaturen analysiert. Laut den Ergebnissen von Unde erreicht der CO₂-Umsatz bei hohen Temperaturen bereits bei geringen Verweilzeiten nahezu thermodynamisches Gleichgewicht. Die Stabilität des Katalysators blieb auch in Langzeittests bei 900°C erhalten. Mit Blick auf eine potenzielle Umsetzung als industrieller adiabater Reaktor wurde von Unde weiterhin der Prozess bei einer Eintrittstemperatur von 1200°C modelliert.

Für die Erwärmung des Feedstroms des rWGS-Reaktors dient die Verbrennung von Purge-Gas aus der Produktaufbereitung in einem Oxyfuelbrenner. Dabei wird der Brennstoff nicht mit Luft, sondern mit reinem O₂ verbrannt. Dies kann zu sehr hohen Verbrennungstemperaturen führen. Um Materialprobleme zu vermeiden wird daher üblicherweise CO₂ in das System recirkuliert und die Temperatur in der Brennkammer somit abgesenkt. Der Einsatz von solchen Oxyfuelbrennern wird unter anderem auch für die Verbrennung von Synthesegas oder in Zementherstellungsverfahren untersucht [129, 130].

Der rWGS-Reaktor ist durch das Modul „RGibbs“ umgesetzt. Unter atmosphärischem Druck zeigen die Ergebnisse von Unde, dass die Bildung von Methan bei 900°C im rWGS-Reaktor vernachlässigbar gering ist. Bei höheren Druckniveaus nimmt die Methanselektivität jedoch zu, weshalb die Bildung von Methan in dieser Arbeit berücksichtigt wurde.

Bevor der Gasstrom in den rWGS-Reaktor eingebracht wird, erfolgt eine Temperaturerhöhung. Die Eintrittstemperatur wird so reguliert, dass die Auslasstemperatur des erzeugten Synthesegases 900°C beträgt. Das erzeugte Synthesegas gelangt nach einer Wärmerückgewinnung in das Teilverfahren der Fischer-Tropsch-Synthese. Die Ausgangstemperatur der Wärmerückgewinnung ist so gewählt, dass die Temperatur des Synthesegasfeeds der FTS 210°C beträgt. Der Oxyfuelbrenner ist durch das stöchiometrische Reaktormodul RStoic abgebildet. In diesem sind die Verbrennungsreaktionen der brennbaren Komponenten mit Sauerstoff definiert und jeweils vollständiger Umsatz festgelegt. Der Reaktor wird in der Simulation adiabater betrieben. Zur Reduzierung der adiabaten Verbrennungstemperatur wird abgekühltes CO₂ aus dem

Verbrennungsgas in den Brenner rezirkuliert. Der rezirkulierte Massenstrom ist so reguliert, dass die Temperatur am Brennerauslass 1750°C beträgt, was einer üblichen Flammentemperatur konventioneller Gasbrenner entspricht [131]. Der Verbrennungsprozess wird unter stöchiometrischer Sauerstoffzufuhr betrieben ($\lambda=1,0$).

Um die Anteile an Wärmeübertragung durch Strahlung und Konvektion im Brennersystem wiederzugeben, wird das heiße Verbrennungsgas in zwei Stufen abgekühlt. In einem ersten Wärmeübertragermodul wird das Gas auf eine festgelegte Temperatur von 1000°C abgekühlt. Der dabei entzogene Wärmestrom bildet die Übertragung der Strahlungswärme in der Brennkammer ab. Das Verbrennungsgas strömt anschließend in einen weiteren Wärmetauscher, welcher den konvektiven Anteil der Wärmeübertragung im Oxyfuelbrenner darstellt. Die Modellierung eines Verbrennungsprozesses durch die Kombination eines RStoic-Moduls und Wärmeübertragern entspricht der üblichen Vorgehensweise [95, 132].

Das CO₂-reiche Restgas wird, neben der Rezirkulation in die Brennkammer, teils in das Verfahren rückgeführt um eine möglichst hohe Kohlenstoffnutzung zu erzielen. Ein weiterer Teil verlässt das System als Purgegas, um einer Anreicherung inerter Komponenten zu vermeiden.

4.3.6. Fischer-Tropsch-Synthese

Für die Modellierung eines FTS-Reaktors ist insbesondere die erwartete Produktverteilung relevant. Diese ist abhängig von der Synthesegaszusammensetzung, sowie den Reaktionsbedingungen. Eine Temperatur von 210°C, sowie ein Reaktordruck von 25 bar wurden hierbei gewählt. Dies entspricht dem Bereich üblicher Reaktionsbedingungen einer NT-FTS (siehe Kapitel 2.2.2.5). Weiterhin wird ein CO-Umsatz von 50% pro Reaktordurchlauf angenommen. Der FTS-Rohrbündelreaktor ist durch das Reaktormodul „RStoic“ modelliert. Vor dem Reaktoreintritt wird das Synthesegas mit dem Recyclingstrom aus der Produktaufbereitung vereint. Der FTS-Reaktor wird isotherm betrieben. Diese Abwärme wird zur Erzeugung von MDD genutzt. Der Produktstrom der FT-Synthese strömt in die Produktaufbereitung.

Die Produktverteilung wird durch einen Calculator-Block bestimmt, welcher mit einer Excel-Datei verknüpft ist. Grundsätzlich besteht das Produkt einer FTS aus einer Vielzahl an Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge. Dabei treten in einer Co-katalysierten NT-FTS allen voran n-Alkane auf. Weiterhin kommt es geringfügig zur Bildung von Olefinen und Oxygenaten [85]. Bei der Simulation einer Fischer-Tropsch-Synthese mit Fokus auf die Erzeugung von Kraftstoffkomponenten ist es eine gängige Vereinfachung das betrachtete Produktspektrum auf die n-Alkane zu beschränken [38]. Diese Vereinfachung wurde auch in dieser Arbeit angewendet. Um den Rechenaufwand der Simulation zu reduzieren wurden weiterhin im Produktstrom die Massenströme der Alkane mit einer Kettenlänge zwischen 31 und 39 C-Atomen als Massenstrom der Komponente C₃₀H₆₂ zusammengefasst. Alle Kohlenwasser-

stoffe mit einer Kettenlänge über 39 C-Atomen werden durch $C_{40}H_{82}$ repräsentiert. Diese Vereinfachung des Zusammenfassens von Komponenten in einer repräsentativen Stoffspezies wird als „Lumping“ bezeichnet und entspricht der gängigen Vorgehensweise [38, 117, 132]

Zur Abschätzung der Produktverteilung einer Fischer-Tropsch-Synthese kann die Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (ASF) genutzt werden [63, 85, 133]. Mit diesem Ansatz, der die Ähnlichkeit der Fischer-Tropsch-Synthese zu Polymerisationsvorgängen nutzt, kann anhand eines einzigen Parameters eine Modellierung der Produktverteilung erfolgen. Die dabei benötigte Kenngröße ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Diese ist als das Verhältnis von Kettenwachstumsrate r_W zur Summe aus r_W und der Abbruchrate r_A definiert:

$$\alpha = \frac{r_W}{r_W + r_A} \quad (1)$$

Die Massen- und Stoffmengenanteile der Kohlenwasserstoffe im Produkt lassen sich durch diesen einzelnen Parameter in Abhängigkeit ihrer Anzahl an C-Atomen n_c berechnen:

$$\text{Stoffmengenanteile: } x_n = (1 - \alpha) * \alpha^{n_c - 1} \quad (2)$$

$$\text{Massenanteile: } \tilde{x}_n = n_c * (1 - \alpha)^2 * \alpha^{n_c - 1} \quad (3)$$

Abbildung 13 zeigt die aus der ASF-Verteilung resultierenden Stoffmengen- und Massenanteile zusammengefasster Produktfraktionen in Abhängigkeit von α .

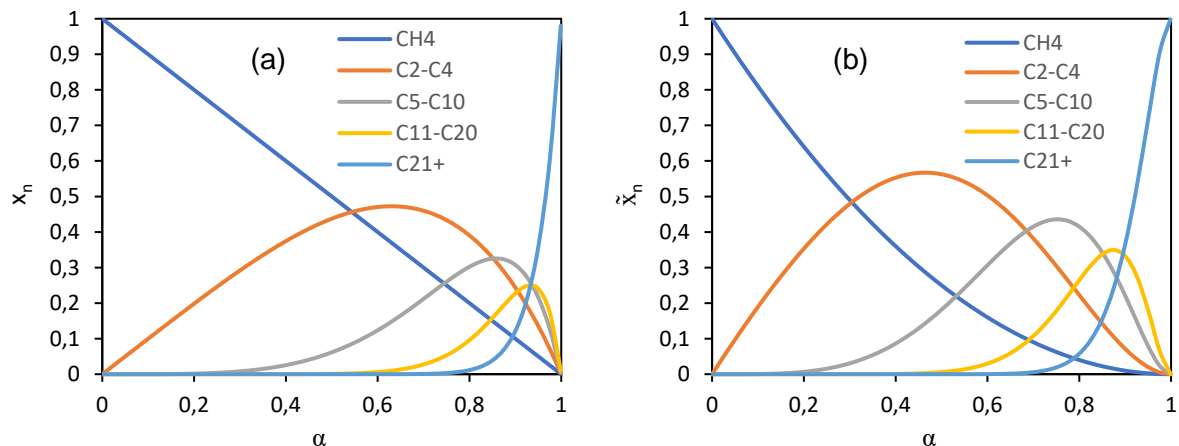


Abbildung 13: Produktverteilung FTS aus ASF-Verteilung über α ; (a): Stoffmengenanteile; (b) Massenanteile

Um die Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α von den Betriebsbedingungen des Synthesereaktors abzubilden existiert eine Vielzahl von Korrelationen, die anhand experimenteller Daten für verschiedene Katalysatoren und Reaktortypen ermittelt wurden. Eine Zusammenstellung einiger α -Korrelationen für Co-katalysierte Festbettreaktoren ist in der Arbeit von Ostadi et al. (2016) [134] zu finden.

Von Ostadi, Rytter et al. (2016) selbst wurde folgende Korrelation hergeleitet [134]:

$$\alpha = \frac{1}{1 + k_2(T) * \frac{p_{H_2}^{1,45}}{p_{CO} * p_{H_2O}^{0,253}}} \quad (4)$$

$$\text{Mit } k_2(T) = 0,0233 * \exp\left(-1959 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{483}\right)\right)$$

Da durch die Nutzung des rWGS-Reaktors in dieser Arbeit ein nicht zu vernachlässigender Wassergehalt im Synthesegas auftreten kann, ist in dieser Arbeit diese Korrelation implementiert. Unter der Verwendung der Korrelation von Ostadi et al. (2016) resultiert für eine repräsentative Zusammensetzung des wasserhaltigen Synthesegases ein höherer α -Wert, verglichen mit den Korrelationen von Song et al. (2004) [135], sowie der Korrelation von Ermolaev, Gryaznov et al. (2015) [136]. Laut den Arbeiten von Storsaeter et al. (2005) nimmt durch einen steigenden Wassergehalt im Synthesegas die Selektivität der FTS zu Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von über fünf Kohlenstoffatomen zu [119]. Dieser Effekt kann durch die Korrelationen von Song et al. (2014) und Ermolaev et al. (2015) nicht abgebildet werden.

Die ASF-Verteilung kann die reale Zusammensetzung eines Fischer-Tropsch-Produkts üblicherweise nicht vollständig wiedergeben. Oft tritt eine höhere Selektivität zur Bildung von Methan, eine niedrigere Selektivität zur Bildung von Ethan und Ethen, sowie teilweise eine erhöhte Neigung zur Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe auf [133]. Insbesondere bei der Bildung von Methan kommt es teils zu erhöhten Produktionsraten in der FTS, weshalb diese oft separat modelliert wird [132]. Um die Abweichung von der ASF-Verteilung zu berücksichtigen wird hierbei ein separater Wert für die Methaneselektivität S_{CH_4} definiert. Für die Methaneselektivität wird in dieser Arbeit der Mittelwert aus den experimentellen Daten von Rane, Borg et al. (2012) von 8,83 % (massebezogen) angenommen [137].

Um die Methaneselektivität und die ASF-Verteilung in die Simulation zu integrieren, wird ein Calculator-Block eingesetzt. Dieser ist mit einer Excel-Datei verknüpft, um die jeweiligen fraktionelle CO-Konversion der 32 vorab definierten Reaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese zu bestimmen und in das Reaktormodul zu übertragen.

Die Einbindung der α -Korrelation von Ostadi et al. (2016) in die Simulation ermöglicht, unter den getroffenen Annahmen, eine Anpassung der erwarteten Produktverteilung der FTS an die Synthesebedingungen innerhalb der Simulation, wodurch eine realistischere Modellierung des Verfahrens ermöglicht werden soll, als es bei der Verwendung eines fixen Werts für α der Fall wäre. Die Reaktionskinetik und die Auswirkungen der Reaktorgeometrie können damit jedoch nicht abgebildet werden. Hierfür wäre die Nutzung von kinetischen Ansätzen notwendig, was sich aufgrund des komplexen und noch nicht vollständig geklärten Reaktionsnetzes der FTS nur schwer umsetzen lässt.

4.3.7. Produktaufbereitung

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Beschreibung der Simulation der Hauptelemente der Produktaufbereitung, wie dem Hydrocracker und den Destillationskolonnen.

Die mehrstufige Abkühlung und Trennung von Kondensat und verbleibender gasförmiger Phase wird durch vier Wärmeübertragermodule (HEAT-Module), sowie vier Trennungsmodule (FLASH2-Modul) umgesetzt. Für die Ermittlung geeigneter Betriebsparameter für die Destillationskolonnen wurden diese zuerst mit dem vereinfachten Modul DSTWU modelliert und anschließend als RadFrac-Module umgesetzt.

Die Produktströme des Verfahrens sind die Fraktionen Diesel und Benzin. Für die Aufteilung des Fischer-Tropsch-Produkts in Produktkategorien anhand der Kettenlänge der Alkane wurden folgende Annahmen analog zur Einteilung in der Arbeit von H. Eilers (2018) getroffen [63]:

- Methan: C_1
- Leichte Gase: C_2-C_4
- Benzin: C_5-C_{10}
- Diesel: $C_{11}-C_{20}$
- Wachse: C_{21+}

Die Destillationskolonnen wurden so ausgelegt, dass die Produktfraktion Diesel zu 99,5% aus der Fraktion $C_{10}-C_{20}$ und das Produkt Benzin zu 90% aus der Fraktion C_5-C_{10} besteht. Das bei der FTS anfallende Benzinprodukt entspricht üblicherweise nicht den Kraftstoffanforderungen der geltenden Normen, sodass meist eine weitere Veredelung durch Alkylierung folgt. Die Weiterverarbeitung der Benzinfraktion wird in dieser Arbeit nicht weiter beachtet. Ziel weiterer Arbeiten könnte es sein, ein Verarbeitungskonzept für die Benzinfraktion zu entwickeln.

Der Hydrocracker wird durch das Reaktormodul RYield dargestellt. Dieses eignet sich zur Simulation von Prozessen ohne genaue Kenntnisse über die auftretenden Reaktionen. Der in dieser Arbeit simulierte Hydrocracker basiert auf den Ergebnissen von Schablitzy, Lichtscheidl et al. (2011) [90]. In deren Arbeit wurde das Hydrocracken von FT-Wachsen unter Einsatz eines konventionellen Ni-W/Zeolith-Katalysators auf amorphem Aluminiumsilikat aus Raffinerieanwendungen untersucht. Dieser Katalysator zeichnet sich durch eine hohe Selektivität zur Erzeugung von Mitteldestillaten (Dieselfraktion) aus. Als Produktzusammensetzung des in dieser Arbeit verwendeten Hydrocrackers werden die Ergebnisse der Messreihe „Run 1“ aus Schablitzy, Lichtscheidl et al. (2011) verwendet. Der Betrieb findet bei einer Temperatur von 390°C und einem Druck von 58 bar statt.

Um die nur grob wiedergegebene Produktverteilung realistischer zu gestalten, sind die Ausbeutewerte in eine geglättete Kurve überführt. Abbildung 14 zeigt die angenommene Produktverteilung des Hydrocrackers in ursprünglicher „gestufter“ Form und in der angepassten verwendeten Form.

Zur Bestimmung des Wasserstoffbedarfs des Hydrocrackers dient eine Design Spezifikation. Diese passt die Wasserstoffzufuhr so an, dass diese der Stoffmengendifferenz zwischen Wachs-Feed und Produktstrom entspricht. Der Wasserstoffbedarf der angenommenen Umwandlung ist gedeckt.

Hydrocracker üblicherweise unter Wasserstoffüberschuss betrieben. Das Mo-

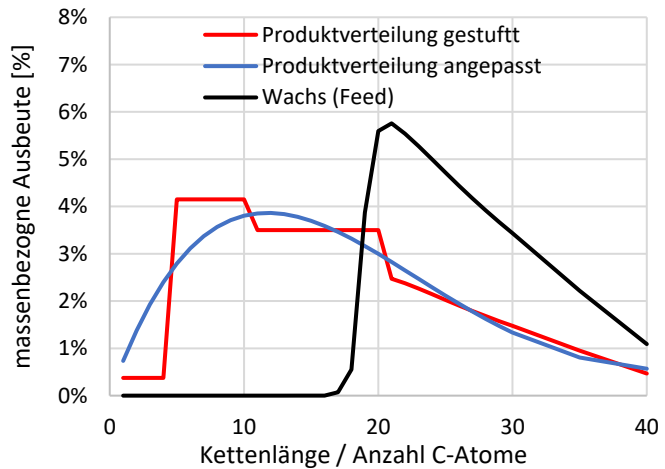


Abbildung 14: Hydrocracker Produktverteilung

del kann somit nur begrenzt einen realen Hydrocrackingprozess abbilden. Allerdings kann der minimale Wasserstoffbedarf bestimmt und eine Produktverteilung modelliert werden.

4.3.8. Gasrecycling

Da in den beiden eingesetzten Reaktoren der rWGS-Reaktion und der FTS nur ein partieller Umsatz der jeweiligen Edukte CO_2 und CO realisiert wird, erfolgt eine Rückführung des aus der Produktaufbereitung kommenden verbleibenden Synthesegases in die Reaktoren.

Das Gasrecycling wird dabei in einen internen und einen externen Recyclingstrom unterteilt. Das interne Recyclinggas gelangt aus der Produktaufbereitung direkt zurück in den FTS-Reaktor, während das externe Recyclinggas in den rWGS-Reaktor zurückgeführt wird. Bei einem rein internen Gasrecycling würde sich das nicht umgesetzte CO_2 , welches aus dem rWGS-Reaktor austritt, im Verfahren anreichern. Das hätte negative Auswirkungen auf die Produktausbeute, da ein großer inerter Gasstrom ständig durch das System zirkulieren und das Synthesegas verdünnen würde. Ein reines externes Gasrecycling würde sich negativ auf den Betrieb des rWGS-Reaktors auswirken, da durch das viele rezirkulierte Synthesegas die Konzentration von CO am Reaktoreintritt bereits relativ hoch wäre. Bei gleichem chemischem Gleichgewichtszustand am Reaktorauslass würde so weniger CO_2 umgesetzt werden.

Ein optimales Verhältnis zwischen internem und externem Recycling zu finden ist je nach Betrachtungsrahmen komplex. Zum einen sind die Auswirkungen des Gasrecyclings auf Reaktorbetrieb, Synthesegaszusammensetzung und Produktselektivität relevant. Zum anderen könnten wirtschaftliche Aspekte einbezogen werden. Diese werden vor allem durch die Ausbeuten, sowie die Baugrößen der Apparate geprägt. Hinzu kommen Einschränkungen, wie die

Einhaltung eines maximalen Wassergehalts im Synthesegas. Eine solche stark nicht-lineare Optimierung geht über den Rahmen einer techno-ökonomischen Analyse hinaus.

Daher wird zur Ermittlung eines geeigneten Recyclingbetriebs der Wassergehalt des Synthesegases als entscheidende Größe herangezogen. Durch eine Design Spezifikation wird das Verhältnis von internem zu externem Recycling in so eingestellt, dass der Stoffmengengehalt von Wasser im Synthesegasstrom 10% beträgt.

4.3.9. PEM-Elektrolyse

Das PEM-Elektrolysesystem dient im erarbeiteten Verfahren zur Bereitstellung des Wasserstoffs. Weitere Verknüpfungen mit den restlichen Anlagenkomponenten sind nicht vorhanden. Die Abwärmtemperatur entspricht etwa der Betriebstemperatur der PEMEL, welche etwa zwischen 50°C und 80°C liegt [46], sodass im ausgewählten Verfahren eine Wärmeintegration der Elektrolyse kaum möglich ist. Die anfallenden Abwasserströme des Verfahrens können aufgrund der hohen Reinheitsanforderungen des Elektrolysesystems nicht direkt als Speisewasser für die Elektrolyse genutzt werden.

In der Prozesssimulation erfolgt aufgrund des geringen Verknüpfungsgrades der Elektrolyse keine explizite Simulation des PEMEL-Systems. Der aus den Simulationsergebnissen bestimmte Wasserstoffbedarf dient zur Berechnung der nötigen Größe des Elektrolysesystems und des Bedarfs an elektrischer Energie, sowie Brauchwasser. Für den Energiebedarf der PEM-Elektrolyse wird anhand der Ergebnisse der „IndWEDe“-Studie (2018) [46] ein Wert von 4,9 kWh/m³_N angenommen. Dieser stimmt mit diversen Herstellerangaben überein [138–142], ist aber grundsätzlich als konservative Einschätzung einzuordnen.

4.4. Ökonomische Analyse

Wie in Kapitel 3.3 bereits erläutert kommen je nach Projektphase und zu erzielender Genauigkeit unterschiedliche Methoden zur Schätzung des Investitionsvolumens und der Betriebskosten zum Einsatz. In dieser Arbeit erfolgt die ökonomische Analyse des ausgewählten Verfahrens durch die Anwendung von Faktormethoden. Die Grundlagen der angewendeten Methoden sind in Geldermann (2014) [143], Peters, Timmerhaus et al. (2004) [144] und Baerns (2013) [145] beschrieben.

4.4.1. Investitionsschätzung

Zur Ermittlung des Investitionsvolumens einer Anlage bedarf es zuerst der Abschätzung der Preise aller Hauptkomponenten (Maschinen und Apparate) des Verfahrens. Die Preise dieser Hauptkomponenten können anhand von Preislisten, Herstellerangaben, Diagrammen oder durch die Anwendung von Korrelationen ermittelt werden. Dabei ist üblicherweise ein Preis für ein Apparatetyp bestimmter charakteristischer Größe oder Kapazität angegeben. Diese charakteristische Kenngröße ist apparatespezifisch.

Um von dem angegebenen Basispreis auf den Preis der betrachteten Hauptkomponente zu schließen, wird der Effekt der Größendegression berücksichtigt. Dieser beschreibt die meist unterproportionale Zunahme des Apparatepreises mit der Steigerung der charakteristischen Kapazität. Diese Unterproportionalität resultiert unter anderem daraus, dass die Montage- und Herstellkosten maßgeblich von der Wandfläche eines Apparates abhängig sind, während die Kapazität üblicherweise durch das Apparatevolumen bestimmt wird. Um diesen Effekt abzubilden wird der Größendegressionskoeffizient δ genutzt. Das Investitionsvolumen I_i einer Anlagenkomponente i kann in Abhängigkeit des charakteristischen Kapazitätsmerkmals Ka_i beschrieben werden. Hierbei ist a ein apparatespezifischer konstanter Parameter.

$$I_i = a \cdot Ka_i^\delta \quad (5)$$

Degressionskoeffizienten für verschiedene Apparatetypen sind teils in der Literatur zu finden. Diese liegen meist im Bereich von 0,3 bis 0,9 [25]. Ist der Investitionsbedarf I_0 einer Anlagenkomponente mit der Kapazität K_0 bekannt, kann die Abschätzung des Investitionsvolumens I_1 einer Komponente gleichen Typs mit der Kapazität K_1 gemäß Gleichung (6) erfolgen.

$$I_1 = I_0 \cdot \left(\frac{Ka_1}{Ka_0} \right)^\delta \quad (6)$$

Zur Ermittlung der Preise der eingeplanten Hauptkomponenten ist daher hauptsächlich die Bestimmung von Basispreisen und -kapazitäten, sowie die apparatespezifischen Degressionskoeffizienten entscheidend.

Die verwendeten Basispreise sind auf einen bestimmten Zeitpunkt bezogen. Um möglichst aktuelle Apparatepreise abzuschätzen kommen Kostenindizes zum Einsatz. Diese Indizes bilden die Kostenentwicklung über die Zeit ab. Für den chemischen Anlagenbau erfassen je nach Region unterschiedliche Organisationen und Fachzeitschriften die zeitliche Kostenentwicklung und bilden daraus einen periodisch veröffentlichten Kostenindex. So publiziert beispielsweise die US-amerikanische Fachzeitschrift *Chemical Engineering* seit 1963 monatlich den *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI), welcher die Kostenentwicklung chemischer Anlagen in Nordamerika widerspiegelt. In Deutschland veröffentlichte die Zeitschrift *Chemie Technik* seit den 1960er Jahren vierteljährlich den sogenannten *Köbel-Schulze-Index*, welcher ab 2016 durch den *ProcessNet Chemieanlagenindex Deutschland* (PCD) ersetzt wurde. Die Anwendung der Indizes zur Anpassung der Apparatekosten an die zeitliche Kostenentwicklung erfolgt gemäß Gleichung (7).

$$I_{\text{Bezug}} = I_{\text{Basis}} \cdot \frac{KI_{\text{Bezug}}}{KI_{\text{Basis}}} \quad (7)$$

Da die Preise meist in US-\$ angegeben sind, müssen diese weiterhin unter Berücksichtigung des Wechselkurses auf die verwendete Währung umgerechnet werden.

In dieser Arbeit wird zur zeitlichen Anpassung der Apparatepreise der PCD-Index verwendet. Wenn die verwendeten Basispreise nicht in Euro angegeben sind, erfolgt erst die Umrechnung

in Euro anhand des durchschnittlichen Wechselkurses des Basisjahrs der Preisangabe und danach die Anpassung auf das Bezugsjahr 2020 durch den PCD-Index. Falls Preisdaten aus der Literatur bereits in Euro angegeben sind, kann so eine doppelte Währungsumrechnung vermieden werden. Es wird davon ausgegangen, dass durch diese Berechnungsreihenfolge die Kostenentwicklung der Apparate einer Anlage in Deutschland genauer abgebildet werden kann als durch die Anwendung des CEPCI-Index mit nachfolgender Währungsumrechnung. Nach der Anpassung der Investitionsvolumina der Hauptkomponenten auf Euro im Jahr 2020, werden diese als Gesamtinvestitionsbedarf der Hauptkomponenten I_{HK} aufsummiert. Durch die Verwendung von Aufschlagsfaktoren kann Anhand I_{HK} die Abschätzung des Investitionsbedarfs I_{Anlage} der Anlage erfolgen.

$$I_{Anlage} = I_{HK} \cdot \left(1 + \sum f_i\right) \quad (8)$$

Die Aufschlagsfaktoren f bilden die direkten und indirekten Kosten ab, die mit dem Bau einer Anlage einhergehen und sind proportional zum Investitionsbedarf der Hauptkomponenten.

Je nach Art und Komplexität des betrachteten Verfahrens können die Aufschlagsfaktoren unterschiedliche Werte annehmen. Für die Schätzung des Investitionsbedarfs werden in dieser Arbeit die Aufschlagsfaktoren aus Peters, Timmerhaus et al. (2004) [144] für eine Anlage zur Verarbeitung flüssiger und gasförmiger Stoffe übernommen (Tabelle 7). Der Gesamtinvestitionsbedarf I_{Total} beinhaltet zusätzlich Umlaufkapital, Kapital, das in Form von gelagerten Rohstoffen, Hilfsmitteln und Produkten oder auf andere Weise temporär gebunden ist. Das Umlaufkapital I_{Umlauf} entspricht üblicherweise 10 bis 20% der des Gesamtinvestitionsbedarfs. In dieser Arbeit wird ein Wert von 15% angenommen.

Tabelle 7: Zuschlagsfaktoren zur Berechnung von I_{Total} nach [144]

Direkter Investitionsbedarf	
Investitionsbedarf der Hauptkomponenten I_{HK} (inklusive Lieferung)	100%
Installation der Hauptkomponenten	47%
Mess- und Regelungstechnik	36%
Rohrleitungen	68%
Elektrik	11%
Gebäude	18%
Geländeerschließung	10%
Instandhaltungsanlagen	70%
Summe direkter Investitionsbedarf	360%
Indirekter Investitionsbedarf	
Ingenieursdienstleistungen	33%
Baudienstleistungen	41%
Aufwendungen für Genehmigungen	4%
Projektmanagement	22%
Unvorhergesehenes	44%
Summe indirekter Investitionsbedarf	144%
Anlagekapital I_{Anlage}	504%
Umlaufkapital I_{Umlauf} (15% des Gesamtinvestitionsbedarfs)	89%
Gesamtinvestition I_{Total}	593%

4.4.2. Schätzung der Herstellungskosten

Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, setzen sich die Kosten für den Betrieb einer Anlage aus einer Vielzahl von Einzelkosten zusammen, die teilweise abhängig von der Produktivität der Anlage (variable Betriebskosten) und teils unabhängig vom Betrieb der Anlage sind (Fixkosten).

Ein Teil der Fixkosten sind die kapitalgebundenen Kosten. Diese setzen sich aus den Kapitalkosten, den Instandhaltungskosten und Steuern und Versicherungskosten zusammen.

Zur Berechnung der Kapitalkosten erfolgt in dieser Arbeit die Annualisierung gemäß Smith (2016) [146]. Ziel dieser ist es, nicht periodische und periodische Zahlungen eines Betrachtungszeitraumes in eine konstante periodische Zahlung zu transformieren. Diese periodische Zahlung wird Annuität genannt und kann als Zins- und Tilgungsanteil für rückzuzahlendes Kapital aufgefasst werden. Die Annuität der investitionsgebundenen Zahlungen entspricht den Kapitalkosten K_{Kapital} , welche sich aus dem Produkt von Anlageninvestitionsbedarf I_{Anlage} und dem Annuitätenfaktor f_A ergibt. Der Annuitätenfaktor ist abhängig von der Nutzungsdauer der Anlage n in Jahren und dem Kalkulationszinssatz i .

$$K_{\text{Kapital}} = I_{\text{Anlage}} \cdot f_A$$

$$f_A = \frac{(1+i)^n \cdot i}{(1+i)^n - 1}$$

Laut Peters, Timmerhaus et al. (2004) beträgt der Kalkulationszinssatz meist 5% bis 10%. Für diese Arbeit wird ein Kalkulationszinssatz von 7% verwendet. Die angenommene Nutzungsdauer beträgt in dieser Arbeit 20 Jahre. Daraus ergibt sich ein Annuitätenfaktor von 0,094.

Zusätzliche Kapitalkosten, die durch die Bindung des Umlaufkapitals zu berücksichtigen sind, ergeben sich durch die Multiplikation von I_{Umlauf} mit dem Kalkulationszinssatz i .

Die Instandhaltungskosten K_{IH} werden durch das Produkt aus dem Instandhaltungsfaktor f_{IH} und dem Anlageninvestitionsbedarf I_{Anlage} gebildet. Der in dieser Arbeit gewählte Instandhaltungsfaktor beträgt 6%. Durch die Annahme dieses relativ hohen Instandhaltungsfaktors soll dem Einsatz der technisch wenig erprobten rWGS und des Oxyfuelbrenners zur Purgegasverbrennung gerecht werden. Wartung und Instandhaltung des Elektrolysesystems werden gesondert berechnet, auf Basis der IndWEDe-Studie. Für die Instandhaltung (inklusive Erneuerung der Stacks nach Ablauf der Lebensdauer) werden 3,5% des Investitionsbedarfs des Elektrolysesystems (vor Anrechnung der Zuschlagsfaktoren) angenommen [46].

Für die kapitalabhängigen Kosten für Steuern und Versicherung wird ein Anteil von 1,5% ($f_{\text{S+V}} = 0,015$) der Anlageninvestitionen I_{Anlage} angenommen [145].

Die Personalkosten sind den nicht kapitalgebundenen Fixkosten zugeordnet. Sie fallen auch beim Stillstand der Anlage an und sind nicht direkt von den Gesamtinvestitionskosten abhängig, sondern allen voran von der Konfiguration und Art des Verfahrens. In der Arbeit von König (2016) [38] wurde eine Korrelation zur Abschätzung der Lohnkosten eines PtL-Verfahrens in Abhängigkeit der Anlagenkapazität S auf Basis der Methoden von Peters, Timmerhaus et al. (2004) erarbeitet (siehe Gleichung (9)), die in dieser Arbeit übernommen wird.

$$K_{\text{Lohn}} = 5.144.364 \frac{\$}{a} * \left(\frac{S}{906,3 \frac{t}{d}} \right)^{0,24} \quad (9)$$

Ein weiterer Bestandteil der fixen Kosten sind die Werksgemeinkosten. Diese betragen laut Baerns (2013) etwa 1,5% des Investitionsvolumens der Syntheseanlage I_{Synthese} .

Die variablen Kosten bestehen aus den Kosten für Materialien und Energie. Die im Prozess benötigten Ströme der Rohstoffe, Hilfsstoffe und Energieträger resultieren aus den Ergebnissen der Prozesssimulation. Als Rohstoff wird entsalztes Wasser als Edukt der Elektrolyse benötigt. Hilfsmittel umfassen üblicherweise Stoffe wie Katalysatoren und Lösungsmittel. In dieser Arbeit werden analog zu Hunpinyo, Narataruska et al. (2013) jährliche Kosten von 1% von I_{Synthese} (entspricht I_{Anlage} abzüglich des Investitionsbedarfs des Elektrolysesystems) für den Austausch der Katalysatoren berücksichtigt [147]. Ein weiterer Hilfsmittelstrom ist DEA-Lösung zum Ausgleich der Verluste der CO₂-Wäsche. Wie in den Ergebnissen zu sehen ist, kann der Bedarf der Kolonnen an thermischer Energie durch die Abwärme der anderen Anlagekomponenten gedeckt werden. Daher treten als Energiebedarf nur elektrische Energie und Kühlwasser auf. Die für angenommenen Preise sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Preise der Rohstoffe, Hilfsstoffe und der Energieversorgung

Rohstoffe	Preis	Quelle
Entsalztes Wasser	2,00 €/m ³	[145]
Hilfsstoffe		
DEA	1,70 €/kg	[148]
Abwasser	0,69 €/m ³	[144]
Katalysatormaterial	1% von I _{Synthese} pro Jahr	[147]
Energie		
Kühlwasser	0,06 €/m ³	[145]
Elektrischer Strom	0,0761 €/kWh	[149]

5. Ergebnisse und Diskussion

Anhand der Ergebnisse der Prozesssimulation und der ökonomischen Analyse des ausgewählten Verfahrens erfolgt in diesem Kapitel eine Analyse und Bewertung.

5.1. Technische Ergebnisse und Diskussion

Die technischen Ergebnisse geben Auskünfte über die Betriebskenngrößen, sowie die energetische und stoffliche Effizienz des Verfahrens. In Tabelle 9 sind einige Betriebskenngrößen der drei betrachteten Anlagenkapazitäten zusammengefasst.

Tabelle 9: Betriebskenngrößen des Verfahrens für die drei Kapazitätsfälle

Betriebskenngröße		DownScale	Basisfall	UpScale
Zementabgas-Input	[t/h]	81,40	196,30	494,88
CO ₂ -Input	[t/h]	25,91	62,49	157,54
davon abgetrennt	[t/h]	23,32	56,24	141,78
Wasserstoffbedarf	[t/h]	4,04	9,74	24,56
Strombedarf PEM-Elektrolyse	[MW]	220,18	530,96	1.338,56
Strombedarf restliche Anlage	[MW]	6,48	15,62	39,38
Kühlwasserbedarf	[t/h]	7.162,58	17.275,53	43.575,25
Abwasseraufbereitung	[t/h]	26,89	64,84	163,47
Produktion Dieselfraktion	[t/h]	4,04	9,74	24,56
Produktion Benzinfraktion	[t/h]	2,88	6,94	17,49

Bei kontinuierlichem Betrieb der Anlage können für die Anlagenkapazität des Basisfalls 9,74 Tonnen der Dieselfraktion, sowie 6,94 Tonnen der Benzinfraktion pro Stunde produziert werden. Dafür erfolgt die Abtrennung von 56,24 Tonnen CO₂ pro Stunde aus dem Zementab-

gas, sowie die Bereitstellung von 9,74 Tonnen Wasserstoff pro Stunde durch die Elektrolyseeinheit. Der Betrieb einer Elektrolyseanlage mit einer Leistungsaufnahme von 530,96 MW wäre dafür nötig. Weiterhin resultiert ein zusätzlicher Strombedarf von 15,62 MW aus dem Betrieb der Pumpen und Kompressoren, sowie ein Kühlwasserbedarf von 17.275 t/h. Der aufzuarbeitende Abwasserstrom fällt mit 64,84 t/h an.

Unter der Annahme einer gesteigerten (UpScale) oder verringerten (DownScale) Anlagenkapazität ändern sich die Betriebskenngrößen proportional zur Kapazitätsänderung. Die Kapazität hat demnach erwartungsgemäß in der erarbeiteten Prozesssimulation keinen unter- oder überproportionalen Einfluss auf die technischen Betriebskenngrößen.

Neben den absoluten Betriebskenngrößen lässt sich das Verfahren allen voran anhand von Effizienzkennwerten analysieren und bewerten. Dafür werden in dieser Arbeit die Kohlenstoffeffizienz η_C , der Wasserstoffwirkungsgrad η_{H_2} und der energetische Wirkungsgrad η_{En} betrachtet. Das massenbezogene Rückflussverhältnis R_m gibt Auskunft über die Intensität der Rezirkulation innerhalb der Anlage. Die Definitionen dieser Bewertungskriterien sind in den Gleichungen (10) bis (13) dargelegt. LHV_i steht dabei für den Heizwert (Englisch: „Lower Heating Value“) einer Komponente oder eines Gemischs *i*.

$$\eta_C = \frac{\dot{n}_{C,Produkt}}{\dot{n}_{C,CO_2}} \quad (10)$$

$\dot{n}_{C,Produkt}$: Stoffmengenfluss Kohlenstoff im Produkt (Diesel- und Benzinfraktion)
 \dot{n}_{C,CO_2} : Stoffmengenstrom Kohlenstoff im Eduktstrom CO₂

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}_{Produkt} \cdot LHV_{Produkt}}{\dot{m}_{H_2,Elektrolyse} \cdot LHV_{H_2}} \quad (11)$$

$\dot{m}_{Produkt}$: Massenstrom Produkte
 $\dot{m}_{H_2,Elektrolyse}$: Massenstrom des benötigten Wasserstoffs aus Elektrolyse

$$\eta_{En} = \frac{\dot{m}_{Produkt} \cdot LHV_{Produkt}}{P_{El,ges}} \quad (12)$$

$P_{El,ges}$: Gesamter Bedarf elektrischer Energie der Anlage

$$R_m = \frac{\dot{m}_{Recycle}}{\dot{m}_{Ein}} \quad (13)$$

$\dot{m}_{Recycle}$: Gesamter Recycling-Massenstrom
 \dot{m}_{Ein} : Gesamter eintretender Massenstrom in den Syntheseprozess

Die ermittelten Effizienzkennwerte und das massebezogene Rückflussverhältnis sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Effizienzkenngößen und Rückflussverhältnis

	DownScale	Basisfall	UpScale
η_c	91,8%	91,8%	91,8%
η_{H_2}	63,1%	63,1%	63,1%
η_{En}	37,4%	37,4%	37,4%
R_m	2,79	2,79	2,79

Wie zu erwarten hat auch hier die Kapazität der Anlage keinen Einfluss auf die Kenngößen. Durch die Integration des Oxyfuelbrenners und der Rückführung des CO_2 aus dem Abgasstrom kann eine hohe Kohlenstoffeffizienz erzielt werden. Diese bezieht sich auf den in der CO_2 -Wäsche abgetrennten CO_2 -Strom. Hinsichtlich des gesamten CO_2 im Abgasstrom des Zementwerks resultiert eine verringerte Kohlenstoffeffizienz von 82,58%, da durch die gewählten Betriebsparameter der CO_2 -Wäsche nur 90% des CO_2 aus dem Abgas abgetrennt werden. Die Energieeffizienz des ausgewählten Verfahrens ist im Vergleich zu anderen Arbeiten etwas geringer [38]. Die relativ hohe Differenz zwischen chemischem und energetischem Wirkungsgrad zeigt die Bedeutung des spezifischen Energiebedarfs der Elektrolyse auf. Um höhere Wirkungsgrade zu erzielen, könnte der Einsatz einer HT-Elektrolyse erfolgen, deren Dampfbedarf durch die Abwärme des Syntheseverfahrens bereitgestellt wird. Hierfür wären genauere Betrachtungen der Potenziale zur Wärmeintegration der HT-Elektrolyse nötig.

Der Wärmebedarf der Kolonnen und der CO_2 -Wäsche ist wie erwartet durch die Abwärme des Verfahrens gedeckt. Die Erzeugung von Mitteldruckdampf durch die Abwärme des Fischer-Tropsch-Reaktors und einiger Produktströme liefert einen Überschuss 51% gegenüber dem MDD-Bedarf. Weiterhin stehen 32 MW_{th} Hochdruckdampf und 18 MT_{th} Niederdruckdampf zur Verfügung, die im Verfahren nicht genutzt werden. Ziel weiterer Arbeiten könnte die Entwicklung eines Wärmenutzungskonzepts sein. Die zur Verfügung stehende Wärmeenergie könnte beispielsweise in ein Fernwärmenetz eingespeist werden oder der Betrieb der Anlage in einem Verbund mit einem wärmeintensiven Verfahren erfolgen. Der aus der hier beschriebenen Prozesskonfiguration resultierende hohe Kühlwasserbedarf könnte durch den Betrieb eines Kühlturms reduziert werden.

Durch das Gasrecycling kommt es zur Rezirkulation von Produktgasen und CO_2 , welche mit den Synthesegaskomponenten CO und H_2 in den FT-Reaktor gelangen. Die aus der gewählten Verfahrenskonfiguration resultierende Synthesegaszusammensetzung vor dem Eintritt in den FT-Reaktor ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Synthesegaszusammensetzung

Komponente	\bar{x}
H ₂	0,462
CO	0,220
H ₂ O	0,100
CO ₂	0,080
CH ₄	0,133
C ₂ -C ₅	0,003
C ₅ +	0,001

Das Synthesegas besteht zu über 68% aus den Edukten H₂ und CO. Weiterhin sind maßgeblich CO₂, Methan und Wasser enthalten. Der CO₂-Gehalt resultiert aus dem unvollständigen Umsatz im rWGS-Reaktor. Eine Erhöhung der Reaktoreinlasstemperatur könnte den CO₂-Umsatz erhöhen, allerdings wären hierzu weitere Untersuchungen zur Katalysatorstabilität notwendig. Der Wassergehalt des Synthesegases wurde durch die Vorgaben in der Prozesssimula-

tion auf 10% eingestellt. Methan wird durch die FTS als unerwünschtes Produkt gebildet und durch die gewählte Produktaufbereitung nicht selektiv aus dem Recyclinggasstrom abgetrennt.

Der Einsatz von Membrantechnologie oder Druckwechseladsorption könnte für eine selektivere Auftrennung des Recyclinggases sorgen. Dadurch könnte gezielt CO₂ in den rWGS-Reaktor und H₂ in die FTS rezirkuliert werden. In dieser Arbeit wurde aufgrund der Fokussierung auf flüssige Kraftstoffe die Aufarbeitung der LPG-Fraktion unterlassen und der entsprechende Gasstrom als Brennstoff für den Oxyfuelbrenner genutzt. Durch den Einsatz von Membrantechnologie könnte eine gezieltere Abtrennung der leichten Kohlenwasserstoffe erfolgen und diese als Produkt gewonnen werden [150].

Unter der oben angeführten Synthesegaszusammensetzung und den gewählten Reaktionsbedingungen der FTS von 210°C und 25 bar beträgt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α der ASF-Verteilung 0,90. Dies entspricht einer typischen NT-Fischer-Tropsch-Synthese.

Der zu erzielende Wassergehalt im Synthesegas bestimmt in dieser Arbeit das Verhältnis von internem zu externem Recycling. Dabei gelangen unter den gewählten Einstellungen 53,8% des Recyclinggasstroms in den internen Recyclingstrom und 39,6% in den externen. Die verbleibenden 6,6% werden gemeinsam mit den Gasen aus Kolonne K3 als Brennstoffstrom dem Oxyfuelbrenner zugeführt. Insgesamt benötigt der Oxyfuelbrenner 5% des aus dem FTR austretenden Massenstroms als Brennstoff für den Betrieb des rWGS-Reaktors. In den Hydrocracker gelangen 4,9% des FTS-Austrittsstroms.

Die Elektrolyse erzeugt als Nebenprodukt Sauerstoff, der zum Teil im Oxyfuelbrenner genutzt wird. Die produzierte Sauerstoffmenge beträgt mehr als das Vierfache des Sauerstoffbedarfs der Anlage. Der überschüssige Sauerstoff könnte verkauft oder in einem gekoppelten Verfahren genutzt werden. Durch die Anreicherung der Verbrennungsluft des Zementdrehrohrofens mit Sauerstoff wäre die Erzielung höherer Temperaturen möglich [129].

5.2. Wirtschaftliche Ergebnisse & Diskussion

Unter der Anwendung der in Kapitel 4.4 erläuterten Methoden wurden die drei Kapazitätsszenarien einer ökonomischen Analyse unterzogen.

Dafür bedarf es der Schätzung nötigen Investitionen für die Hauptkomponenten der Anlage. Der Investitionsbedarf standardisierter Anlagenkomponenten wie Wärmeübertragern, Pumpen, Verdichtern und Kolonnen lässt sich bei Bedarf durch die Software Aspen Economic Analyzer (AEA) abschätzen, welche in Aspen Plus® integriert ist. Dabei können die Spezifikationen der Anlagenkomponenten näher angegeben werden, um die Abschätzung der Investition genauer zu gestalten. Die in dieser Arbeit ermittelten Kosten der Wärmeübertrager, Kolonnen, Behälter, Pumpen und Verdichter wurden durch den Einsatz der AEA-Software bestimmt.

Der Investitionsbedarf einiger Teilprozesse und Komponenten lassen sich auf diese Weise nicht bestimmen. Dazu gehören der Fischer-Tropsch-Reaktor, der rWGS-Reaktor, sowie der dazugehörige Oxyfuelbrenner, der Hydrocracker und das Elektrolysesystem. Der Investitionsbedarf dieser Anlagekomponenten wurde anhand von Literaturangaben unter Berücksichtigung der Größendegression berechnet. Die verwendeten Daten sind in Tabelle 12 zu finden.

Tabelle 12: Kostendaten Größendegression

Grundoperation	I_0	Jahr	K_0	K_{\max}	Einheit	δ	Quelle
FTR	19,8 Mio. €	2010	0,9025	-	kmol/s input	0,7	[151]
rWGS	3,05 Mio. US-\$	2010	2566	2600	t/d Output	0,65	[121]
Hydrocracker	9,35 Mio. US-\$	2010	97,62	6256	t/d Input	0,55	[121]
PEMEL	1.000 €	2018	1	-	kW	1,00	[30, 46] ^(a)

(a): Mittelwert der beiden Arbeiten

Die Kosten des rWGS-Reaktors beziehen sich auf eine Verschaltung aus Brennersystem und katalytischem Reaktor. Um den potenziell höheren Kosten des Oxyfuelbrenners gerecht zu werden wird analog zu König [38] ein Aufschlag von 30% zum Investitionsvolumen des rWGS-Reaktors addiert. Da die maximale gültige Kapazität K_{\max} der Kostenkorrelation des rWGS-Reaktors für den Basisfall und für den UpScale-Fall überschritten wird, wird der Bau von parallelen Verfahrenssträngen angenommen und der entsprechende Investitionsbedarf bestimmt.

Anhand der ermittelten Kosten der einzelnen Anlagenkomponenten und der in Tabelle 7 aufgeführten Zuschlagsfaktoren erfolgt die Schätzung des gesamten Investitionsvolumens der Anlage. Die Zusammensetzung des geschätzten Investitionsbedarfs einer Anlage mit der Kapazität des Basisfalls ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

Hierbei ist zu beachten, dass für das Elektrolysesystem nur der Aufschlagsfaktor für unvorhergesehene Ausgaben berücksichtigt wird. Die anderen Kosten, wie beispielsweise die Mess- und Regelungstechnik, sind für das Elektrolysesystem bereits in den spezifischen Investitionskosten aus Tabelle 12 enthalten [30, 38].

Tabelle 13: Investitionsbedarfsrechnung des Basisfalls

Investitionsvolumen Syntheseverfahren nach Teilprozessen	Mio. €₂₀₂₀
CO ₂ -Wäsche	5,103
Synthesegasbereitstellung	7,092
Fischer-Tropsch-Synthese	62,942
Produktaufbereitung	18,388
Investitionsvolumen Hauptkomponenten	93,525
Installation der Hauptkomponenten	43,957
Mess- und Regelungstechnik	33,669
Rohrleitungen	63,597
Elektrik	10,288
Gebäude	16,834
Geländeerschließung	9,352
Instandhaltungsanlagen	65,467
Direkter Investitionsbedarf	336,689
Ingenieurdienstleistungen	30,863
Baudienstleistungen	38,345
Aufwendungen für Genehmigungen	3,741
Projektmanagement	20,575
Unvorhergesehenes	41,151
Indirekter Investitionsbedarf	134,676
Investitionsbedarf Syntheseverfahren I_{Synthese}	471,365
Investitionsvolumen Elektrolyse	
PEM-Elektrolysesystem	530,964
Unvorhergesehenes	238,934
Investitionsbedarf Elektrolyse	769,897
Investitionsbedarf Anlage I_{Anlage}	1.241,262
Umlaufkapital (15% des Gesamtinvestitionsbedarfs)	52,374
Gesamtinvestition I_{Total}	1.293,636
	530,964

Für den Bau einer Anlage der Kapazität der Basisfalls ist ein geschätztes Gesamtinvestitionsvolumen von 1.293 Mio. €₂₀₂₀ nötig. Der maßgebliche Anteil (51,6%) geht dabei auf das Elektrolysesystem zurück. Der Investitionsbedarf der Anlage mit geringerer Kapazität (DownScale) beträgt 619 Mio. €₂₀₂₀. Für eine Anlage der Kapazität des UpScale-Falls wird eine Investition von 2.932 Mio. €₂₀₂₀ benötigt. Die detaillierteren Investitionsaufstellungen der beiden Fälle befinden sich in Anhang E und Anhang F. Abbildung 15 zeigt die Anteile der Teilprozesse am Gesamtinvestitionsbedarf der Anlagen für die drei betrachteten Größen.

Verteilung Investitionsbedarf

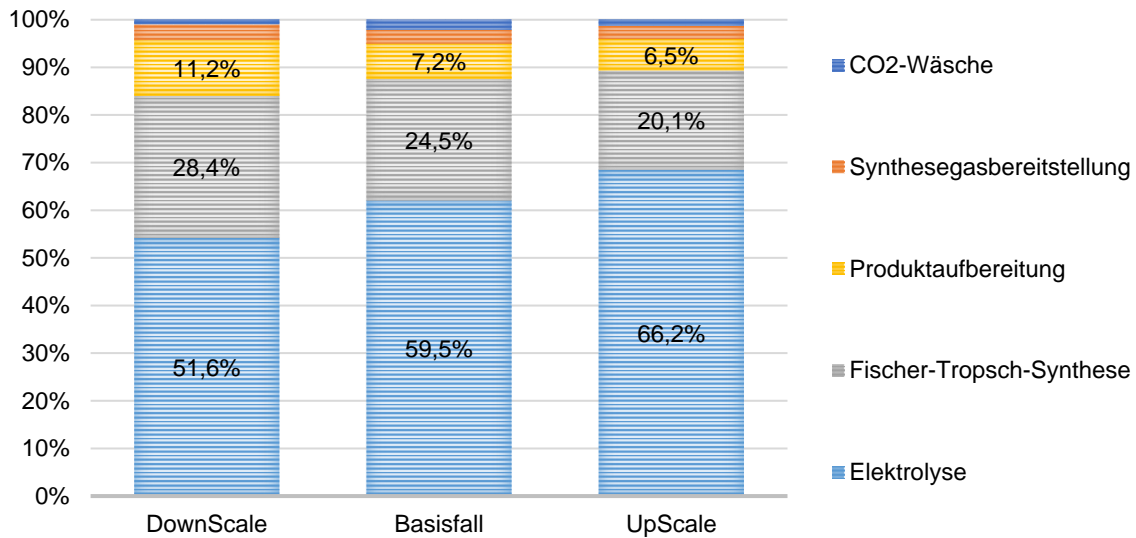


Abbildung 15: Relative Verteilung der Investitionsgrößen, 2020

Je höher die Anlagenkapazität, desto höher ist der Anteil des Elektrolysesystems am Investitionsbedarf. Da der Degressionskoeffizient der PEM-Elektrolyse eins beträgt, erfolgt keine Minderung der spezifischen Apparatelkosten mit zunehmender Systemgröße. Die restlichen Anlagenkomponenten hingegen weisen einen Scale-Up-Effekt auf. Ihr spezifischer Investitionsbedarf sinkt mit der Systemgröße. Dieses Verhalten der spezifischen nötigen Investitionen von Elektrolysesystemen lässt sich dadurch erklären, dass diese üblicherweise in modularer Bauform produziert werden. Höhere Produktionskapazitäten werden durch die Verschaltung mehrerer Module erreicht [38]. Hinsichtlich der zukünftigen Entwicklung des Investitionsbedarfs von großindustriellen Elektrolysesystemen kann jedoch von erheblichen Kostenreduktionen ausgegangen werden, die mit der Ausweitung der Modulkapazitäten einhergeht.

Hinsichtlich der gesamten Anlage lässt sich eine Größendegression unter anderem am spezifischen Investitionsbedarf feststellen. Dieser wird in dieser Arbeit in Mio. €/t/h⁻¹ angegeben. Pro Produktionskapazität einer Tonne Kraftstoff pro Stunde ist für die Anlagengröße des Falls DownScale ein Investitionsvolumen von 85,17 Mio. €₂₀₂₀ nötig, für den Basisfall 74,40 Mio. €₂₀₂₀ und für den Fall UpScale 67,38 Mio. €₂₀₂₀.

Die in dieser Arbeit ermittelten Herstellungskosten der Kraftstoffkomponenten sind Nettokosten. Es werden dabei keine Steuern, Transportkosten oder Gewinne berücksichtigt. Unter der Anwendung der Annuitätenmethode, sowie der Berücksichtigung der in Kapitel Tabelle 8 aufgelisteten Preise der Verbrauchsmittel, ergeben sich für den Basisfall im Jahr 2020 Herstellungskosten von 3,26 €₂₀₂₀/I_{Kraftstoff}. Die Aufschlüsselung der jährlichen Kosten und der Herstellungskosten der drei betrachteten Fälle ist in Tabelle 14 aufgeführt. Dabei wird von einer Auslastung von 8.000 h/a ausgegangen.

Die Herstellungskosten der Anlage geringerer Kapazität (DownScale) betragen $3,51 \text{ €}_{2020}/\text{l}_{\text{Kraftstoff}}$, die der größeren Anlage $3,11 \text{ €}_{2020}/\text{l}_{\text{Kraftstoff}}$.

Die Stromkosten der Elektrolyse machen mit 59% (Basisfall) den größten Anteil der Kosten aus, gefolgt von der Annuität mit 22%. Die Instandhaltungskosten sorgen für 9% der Kosten. Da die Annuität und die Instandhaltungskosten kapitalgebundene Kosten sind, hängen diese maßgeblich vom Investitionsbedarf ab. Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Herstellungskosten sind somit der Strompreis und der Investitionsbedarf, welcher maßgeblich von den Anschaffungskosten des Elektrolysesystems abhängt.

Verglichen mit anderen Arbeiten zur techno-ökonomischen Analyse von PtL-Verfahren sind die ermittelten Herstellungskosten etwas höher. König (2012) [38] kommt in seiner Arbeit auf Herstellungskosten von $2,66 \text{ €}/\text{l}_{\text{Kraftstoff}}$ bis $3,26 \text{ €}/\text{l}_{\text{Kraftstoff}}$. Die Abweichung kann unter anderem dadurch erklärt werden, dass in dieser Arbeit keine Erlöse durch den Verkauf von Sauerstoff oder überschüssigem Dampf, beziehungsweise Wärme, berücksichtigt werden. Ziel künftiger Arbeiten wird es unter anderem sein, Möglichkeiten zur Nutzung der Nebenprodukte Sauerstoff und Abwärme zu identifizieren und Kopplungseffekte zu analysieren.

Tabelle 14: Kostenrechnung

	DownScale		Basisfall		UpScale	
Fixkosten	Mio. €/a	€/Kraftstoff	Mio. €/a	€/Kraftstoff	Mio. €/a	€/Kraftstoff
Kapitalgebundene Fixkosten						
Annuität	55,60	0,80	117,13	0,70	267,41	0,64
Kapitalkosten Umlaufkapital	2,10	0,03	3,66	0,02	6,94	0,02
Instandhaltung Syntheseanlage	16,19	0,23	28,26	0,17	53,52	0,13
Instandhaltung Elektrolyse	7,71	0,11	18,58	0,11	46,85	0,11
Steuern und Versicherung	8,84	0,13	18,61	0,11	42,49	0,10
	90,43	1,31	186,25	1,12	417,21	0,99
Nicht kapitalgebundene Fixkosten						
Personalkosten	3,42	0,05	3,42	0,02	3,42	0,01
Werkgemeinkosten	4,05	0,06	7,06	0,04	13,38	0,03
	7,47	0,11	10,49	0,06	16,80	0,04
Summe Fixkosten	97,90	1,42	196,74	1,18	434,01	1,03
Variable Kosten						
El. Strom für die Elektrolyse	134,04	1,94	323,25	1,94	814,92	1,94
El. Strom für die restl. Anlage	3,94	0,06	9,51	0,06	23,97	0,06
Wasserbedarf der Elektrolyse	0,58	0,01	1,40	0,01	3,54	0,01
DEA-Bedarf	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Abwasserentsorgung	0,13	0,00	0,30	0,00	0,76	0,00
Katalysatorerneuerung	2,70	0,04	4,71	0,03	8,92	0,02
Kühlwasser	3,44	0,05	8,29	0,05	20,92	0,05
Summe variable Kosten	144,83	2,09	347,47	2,08	873,03	2,08
Gesamtkosten	242,73	3,51	544,21	3,26	1307,05	3,11

6. Sensitivitätsanalyse

Um den Einfluss einiger getroffener Annahmen und gewählter Betriebsparameter zu evaluieren, werden diese im Rahmen der Sensitivitätsanalyse für den Basisfall variiert

Die in dieser Arbeit variierten Parameter sind:

- Der spezifische Investitionsbedarf der PEM-Elektrolyse (€/kW)
- Strompreis (€/kWh)
- Nutzungsdauer n (a)
- Kalkulationszins i (%)
- Instandhaltungsfaktor f_{IH} (%)
- Betriebsdauer (h/a)

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 16 dargestellt.

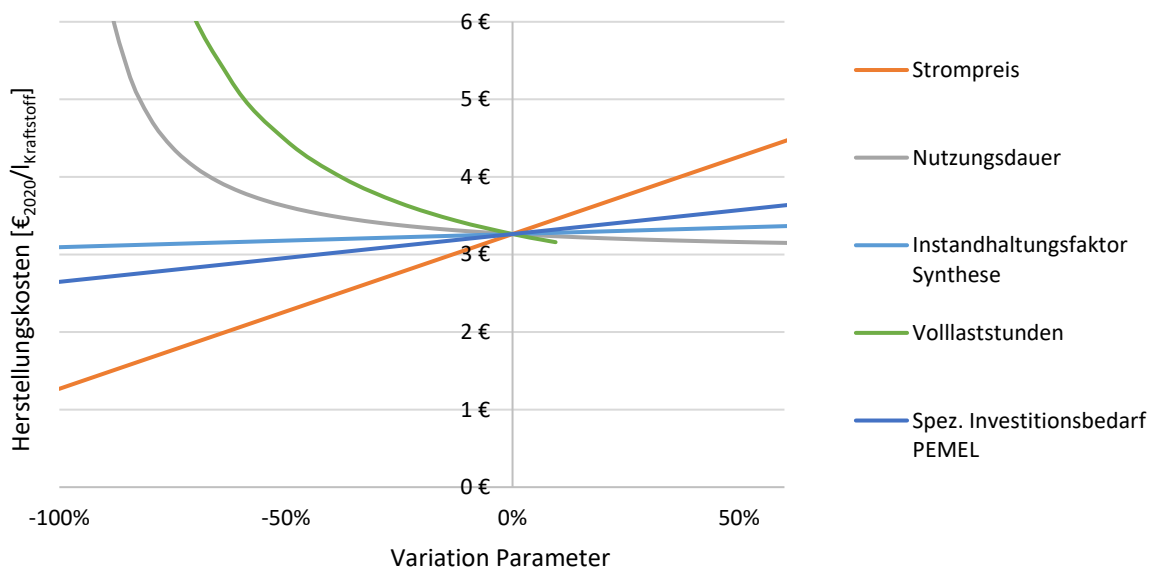


Abbildung 16: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für den Basisfall 2020

Der Strompreis steht in linearer Abhängigkeit zu den Herstellungskosten und hat den größten Einfluss auf eine potenzielle Reduzierung dieser. Bei einem Strompreis von 0 €/kWh fallen für den Basisfall noch Herstellungskosten von 1,27€/Kraftstoff an. Der spezifische Investitionsbedarf der PEM-Elektrolyse weist ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zu den Herstellungskosten auf. Die Halbierung der spezifischen Investitionskosten auf 500 €/kW_{el} hätte eine Reduzierung der Herstellungskosten um 10,5% zur Folge.

Die Auslastung der Anlage kann nicht weiter als auf 8760 h/a gesteigert werden, weshalb wenig Potenzial Minderung der Herstellungskosten durch eine höhere Auslastung verbleibt. Die Reduzierung der Auslastung hingegen bewirkt einen starken Anstieg der Herstellungskosten. Dies kann vor allem durch den hohen Fixkostenanteil erklärt werden, da diese unabhängig vom Betrieb der Anlage anfallen. So hätte eine Reduzierung der Auslastung um 50% einen Anstieg der Herstellungskosten um 37% zur Folge.

Durch die Definition des Annuitätenfaktors stehen die Nutzungsdauer und der Kalkulationszinssatz in einer nicht-linearen Beziehung zu den Herstellungskosten. Der Einfluss des Kalkulationszinses ist allgemein gering, während durch die Reduzierung der Nutzungsdauer die Herstellungskosten stärker zunehmen. Eine Erhöhung der Nutzungsdauer wiederum wirkt sich geringfügiger auf die Herstellungskosten auf.

Die Ergebnisse der Kostenanalyse beziehen sich auf das Jahr 2020. Insbesondere hinsichtlich der Investitionskosten und der energetischen Effizienz der Elektrolyse sind in den kommenden Jahrzehnten deutliche Veränderung zu erwarten. Anhand der Angaben der IndWEDe-Studie [46], wurden die angesprochenen Auswirkungen bei gleichbleibenden sonstigen Randbedingungen und Annahmen analysiert. Für den spezifischen Energieverbrauch der Elektrolyse wurde in dieser Arbeit ein Wert von 54,5 kWh/kg_{H₂} ($\eta_{LHV}=61,2\%$) angenommen. Laut der IndWEDe-Studie kann für 2030 von einem Energieverbrauch von 53,7 kWh/kg_{H₂} ausgegangen werden, 2050 reduziert sich der Wert auf 48,9 kWh/kg_{H₂}.

Bezüglich des spezifischen Investitionsbedarfs von PEM-Elektrolysesystemen ist eine weite Bandbreite von Schätzungen und Angaben in der Literatur zu finden, sowohl für aktuelle Anlagen, als auch bei den Prognosen für die kommenden Jahrzehnte. Um diese Unsicherheit zu berücksichtigen werden für die betrachteten Zeitpunkte 2020, 2030 und 2050 jeweils zusätzlich ein optimistisches und ein konservatives Kostenszenario evaluiert. Der maßgebliche Unterschied liegt hier in der Variation der Elektrolyseinvestition. Weiterhin werden Umlaufkapital, Kalkulationszins i , Instandhaltungsfaktor der Synthese, Steuern und Versicherung, sowie Werksgemeinkosten variiert. Diese Variationen und die daraus resultierenden Szenarien sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Insbesondere durch die Steigerung der Elektrolyseeffizienz und die Senkung des spezifischen Elektrolysebedarfs der PEM-Elektrolyse, die für zukünftige Anlagen erwartet wird, wirken sich signifikant auf die Herstellungskosten der strombasierten Kraftstoffe aus. Im Basisszenario (Basiskapazität und Basisannahmen) sinken die Herstellungskosten von 3,26 €₂₀₂₀/l auf 3,14 €₂₀₂₀/l (-3,7%) in 2030 und auf 2,93 €₂₀₂₀/l (-10,1%) in 2050. Die geringsten Herstellungskosten ergeben sich für eine Anlage des Kapazitätsszenarios „UpScale“ unter Verwendung der optimistischen Annahmen. Unter diesen Voraussetzungen könnten sich die Herstellungskosten auf 2,48 €₂₀₂₀/l reduziert. Eine Übersicht der Ergebnisse aller untersuchten Szenarien ist in Tabelle 16 zu finden.

Im Zusammenhang mit dem Erlös der Nebenprodukte Sauerstoff und Wärme, einer verbesserten Produktauftrennung, sowie einer potentiellen Nutzung von Kopplungseffekten mit dem Zementwerk könnten weitere Kostensenkungen realisiert werden. Die Analyse dieser Potenziale, ebenso wie die Nutzung anderer Kohlenstoffquellen (beispielsweise Raffinerieabgase) wird Teil weiterer Arbeiten sein.

Tabelle 15: Variation ausgewählter Parameter für Szenarienanalyse

Parameter	Jahr	Optimistisch	Basis	Konservativ	
Spezifischer Investitionsbedarf PEM-Elektrolyse	2020	800	1.000	1.200	€/2020/kW _{el}
	2030	490	810	1.120	
	2050	210	510	800	
Spez. Energiebedarf PEM-Elektrolyse	2020	54,4			kWh _{el} /kg _{H2}
	2030	53,7			
	2050	48,9			
Umlaufkapital	2020	5%	10%	15%	% von I _{Synthese}
	2030				
	2050				
Kalkulationszins i	2020	5%	7%	10%	
	2030				
	2050				
Instandhaltung Synthese	2020	4%	6%	8%	% von I _{Synthese}
	2030				
	2050				
Instandhaltung PEM-Elektrolyse	2020	3,5%			% von I _{Elektrolyse}
	2030	3,3%			
	2050	3,9%			
Steuern und Versicherung	2020	1,0%	1,5%	2,0%	% von I _{Total}
	2030				
	2050				
Werksgemeinkosten	2020	1,0%	1,5%	2,0%	% von I _{Total}
	2030				
	2050				

Tabelle 16: Herstellungskosten pro Liter Kraftstoff in €2020 der analysierten Szenarien

Kapazität	Jahr	Annahmen			
		Optimistisch	Basis	Konservativ	
DownScale	2020	3,09	3,51	4,11	€/2020/l
	2030	2,93	3,38	4,03	
	2050	2,79	3,17	3,72	
Basisfall	2020	2,90	3,26	3,80	€/2020/l
	2030	2,74	3,14	3,72	
	2050	2,60	2,93	3,41	
UpScale	2020	2,78	3,11	3,60	€/2020/l
	2030	2,62	2,98	3,52	
	2050	2,48	2,77	3,21	

Grundsätzlich zeigt sich, dass unter Variation der gewählten Variablen maßgeblich Kostenreduktionen durch Reduktion des Investitionsbedarfs und der kapitalgebundenen Kosten erreichen lassen. Der größte Anteil der Herstellungskosten geht allerdings auf den Strombezug zurück. Die Kosten, zu denen die benötigte elektrische Energie bezogen kann und die regulatorischen Aspekte damit einhergehen sind aufgrund nicht existenter Referenzanlagen schwer abzuschätzen. Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, dass ein starker Zusammenhang zwischen Strombezugskosten und Anlagenauslastung besteht. Das Zusammenspiel von Strombezugskosten und Herstellungskosten ist für die Basisfallkapazität 2020 in Abbildung 17 dargestellt.

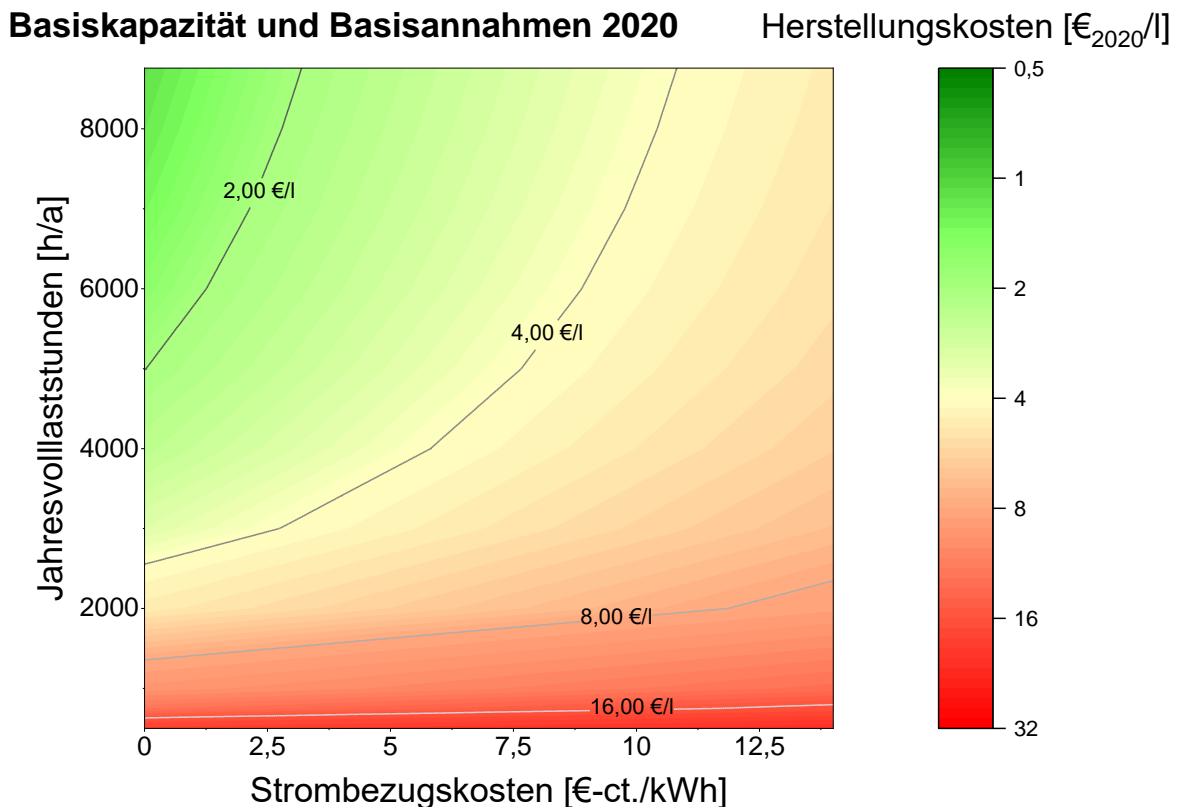


Abbildung 17: Herstellungskosten in Abhängigkeit von Auslastung und Strombezugskosten, 2020 Basiskapazität und Basisannahmen

Hierbei ist festzustellen, dass in dieser Konfiguration selbst bei maximaler Auslastung und minimalen (0 €-ct./kWh) Strombezugskosten Herstellungskosten unter 1 €₂₀₂₀/l nicht möglich sind.

Grundsätzlich zeigt sich ein nicht-linearer Zusammenhang, sodass beispielsweise bei zu erreichenden Herstellungskosten von maximal 4 €₂₀₂₀/l die Auslastung mit steigenden Strombezugskosten exponentiell zunehmen muss. Da die Auslastung auf 8760 Jahresvolllaststunden beschränkt ist, dürfen die Strombezugskosten nicht über 11 €-ct./kWh betragen. Bei zu erzielenden Herstellungskosten von maximal 2 €₂₀₂₀/l reduzieren sich die maximal möglichen Strombezugskosten bei 100% Auslastung auf 3,3 €-ct./kWh.

Die günstigsten Herstellungskosten innerhalb der untersuchten Szenarien können unter optimistischen Annahmen für die Kapazitätsstufe „UpScale“ im Jahr 2050 erreicht werden. Abbildung 18 gibt die Abhängigkeit der Herstellungskosten von Auslastung und Strombezugskosten für dieses Szenario wieder.

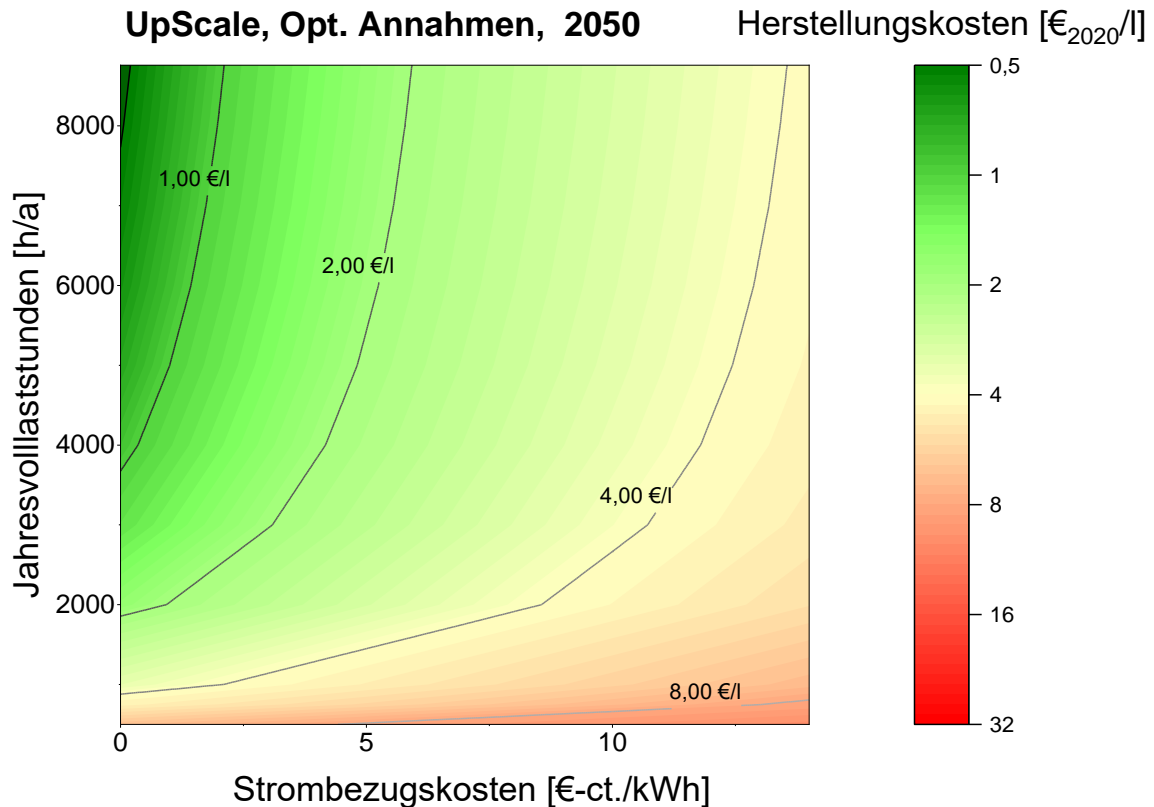


Abbildung 18: Herstellungskosten in Abhängigkeit von Auslastung und Strombezugskosten, 2050 „UpScale“ und optimistische Annahmen

Im Idealfall bei nahezu voller Auslastung und verschwindend geringen Strombezugskosten scheinen hier Kraftstoffherstellungskosten von unter $0,50 \text{ €}_{2020}/\text{l}$ möglich, jedoch werden diese Randbedingungen wohl auch in Zukunft kaum erreichbar sein. Um Kraftstoffherstellungskosten von maximal $1 \text{ €}_{2020}/\text{l}$ zu erreichen sollten in diesem Szenario bei voller Auslastung die Strombezugskosten nicht über 2 €-ct./kWh liegen. Um die Herstellungskosten des Kraftstoffs auf $2 \text{ €}_{2020}/\text{l}$ zu beschränken müssen bei voller Auslastung die Strombezugskosten unter 6 €-ct./kWh liegen.

Die Diagramme für alle anderen Szenarien und Kapazitätsstufen sind in Anhang G zu finden. Im Zusammenhang mit Windkraftanlagen und Photovoltaik zur erneuerbaren Stromgewinnung lassen sich inzwischen niedrige Stromgestehungskosten erzielen. Jedoch sind hohe Auslastungsfaktoren üblicherweise nicht zuverlässig zu erwarten, daher kommen in Studien regelmäßig internationale Standorte in Betracht, an denen günstige Bedingungen hinsichtlich der Energiebereitstellung vorherrschen. Anhand der erarbeiteten Daten und dem Kapazitätsszenario „UpScale“ erfolgt unter Berücksichtigung von entsprechenden Daten zur Auslastung und den Stromgestehungskosten eine erste Abschätzung der Herstellungskosten ausgewählter

Standorte. Um einen Vergleich mit der inländischen Produktion mittels Windenergie zu gewährleisten sind hierfür ebenfalls Daten hinterlegt. Die analysierten Standorte und die zugeordneten Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Ausgewählte Standorte und dazugehörige Parameter

Standort	Energiequelle	Volllaststunden	Stromgestehungskosten	Ref.
Deutschland	Wind Offshore	4500 h/a	8 €-ct./kWh	[152]
	Wind Onshore	3200 h/a	4 €-ct./kWh	
Marokko	Wind Onshore	3750 h/a	2,4 €-ct./kWh	[30]
Skandinavien	Wasserkraft	7900 h/a	3,3 €-ct./kWh	[30]
Chile	Wind + PV	6840 h/a	2,3 €-ct./kWh	[153]

Die Ergebnisse der Abschätzungen der Herstellungskosten für die ausgewählten Standorte für die Produktionskapazitätsklasse „UpScale“ unter den Basisannahmen sind, differenziert für die Jahre 2020, 2030 und 2050, in Tabelle 18 zu sehen.

Tabelle 18: Herstellungskosten der ausgewählten Standorte, "UpScale", Basisannahmen

Herstellungskosten Kraftstoff				
Standort	Energiequelle	2020	2030	2050
Deutschland	Wind Offshore	4,03 € ₂₀₂₀ /l	3,81 € ₂₀₂₀ /l	3,44 € ₂₀₂₀ /l
	Wind Onshore	3,74 € ₂₀₂₀ /l	3,43 € ₂₀₂₀ /l	2,91 € ₂₀₂₀ /l
Marokko	Wind Onshore	2,94 € ₂₀₂₀ /l	2,67 € ₂₀₂₀ /l	2,22 € ₂₀₂₀ /l
Skandinavien	Wasserkraft	1,99 € ₂₀₂₀ /l	1,87 € ₂₀₂₀ /l	1,65 € ₂₀₂₀ /l
Chile	Wind + PV	1,90 € ₂₀₂₀ /l	1,75 € ₂₀₂₀ /l	1,50 € ₂₀₂₀ /l

Hierbei zeigt sich, im Rahmen der vorgenommenen Anpassung der Parameter Volllaststunden und Stromgestehungskosten, ein teils deutliches Kostenreduktionspotenzial durch die Wahl begünstigter Standorte. Mit dem Blick auf die Entwicklung der in den letzten Jahrzehnten stetig gesunkenen Stromgestehungskosten erneuerbarer Energieerzeugungstechnologien, sowie den prognostizierten Senkungen der spezifischen Investitionen der Elektrolyseeinheiten, erscheinen weitere Analysen Konzepte als zielführend.

Nicht außer Acht gelassen werden sollten dabei allerdings die weiteren Aspekte, die mit einer solchen Verlagerung an begünstigte Standorte einhergehen. So steht an Standorten wie Ma-

rocco oder Chile meist kein CO₂ aus Abgasströmen zur Verfügung, sodass kosten- und energieintensive DAC-Anlagen in das Verfahren integriert werden müssten. Hierbei spielen insbesondere die Entwicklung des Investitionsbedarfs und des spezifischen Energieverbrauchs dieser Anlagen eine maßgebliche Rolle hinsichtlich des Einflusses auf die Herstellungskosten. In weiteren Arbeiten soll daher der Fokus auch auf der thermischen Integration von DAC-Anlagen liegen.

Günstige Energiegewinnungskosten durch Photovoltaik und Windenergieanlagen gehen auch an begünstigten Standorten mit einer hohen Volatilität und gegebenenfalls Saisonalität einher. Die wirtschaftliche Optimierung der Kapazitäten einzelner Anlagenkomponenten und Speichereinheiten unter Berücksichtigung der Betriebsdynamik sind daher erforderlich, um die potenziellen Vorteile begünstigter Standorte in eine Reduktion der Herstellungskosten zu überführen. Weiterhin relevant für den Betrieb von PtL-Anlagen an entlegenen Standorten ist die Versorgung der Anlage mit Betriebsmitteln wie Verbrauchswasser, die Bereitstellung von Kühlleistung, sowie der Transport und die Weiterverarbeitung der Produkte.

Die hier angesprochenen Aspekte großindustrieller internationaler Anlagenkonzepte sind der Fokus derzeit laufender und geplanter Arbeiten.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit ermittelten Herstellungskosten des synthetischen Kraftstoffprodukts liegen unter den getroffenen Annahmen je nach Anlagenkapazität zwischen 2,48 €₂₀₂₀/l_{Kraftstoff} und 4,11 €₂₀₂₀/l_{Kraftstoff}, wodurch der wirtschaftliche Betrieb eines solchen Verfahrens vorerst nicht möglich erscheint. An internationalen Standorten mit günstigen Bedingungen zur Gewinnung erneuerbarer Energien könnten die Herstellungskosten bis 2050 auf bis zu 1,50 €₂₀₂₀ reduziert werden. Die ermittelten Herstellungskosten berücksichtigen weder potenzielle Erlöse der Haupt- und Nebenprodukte, noch das Anfallen von Steuern oder sonstigen Einnahmen und Ausgaben. Ziel weiterer Untersuchungen könnte die Ermittlung des minimalen Verkaufspreises der Kraftstoffprodukte sein, der für den wirtschaftlichen Betrieb der Anlage erforderlich ist, unter Berücksichtigung von Steuern, CO₂-Zertifikatspreise und weiteren Einflussgrößen.

Als Kohlenstoffquelle dient in der betrachteten Verfahrenskonfiguration das Abgas eines Zementwerks. Entgegen anderer Arbeiten wird die CO₂-Abtrennung durch eine DEA-Wäsche hierbei detaillierter simuliert. Durch eine Analyse des gleichen Syntheseverfahrens unter Nutzung alternativer Kohlenstoffquellen, wie beispielsweise DAC, könnte der Einfluss der Art der CO₂-Bereitstellung auf die Herstellungskosten evaluiert werden.

Eine Ausweitung der betrachteten Produktionskapazität, beispielsweise durch die Nutzung des Abgases eines größeren Zementwerks im Ausland, könnte aufgrund der beobachteten Skalierungseffekte zu einer weiteren Minderung der Herstellungskosten führen.

Die Kohlenstoffeffizienz des Verfahrens ist mit 92% hoch, was hauptsächlich auf der Verwendung des Oxyfuelbrenners und der damit verbundenen Rezirkulation des CO_2 aus dem Verbrennungsabgas in den Prozess resultiert. Der Sauerstoffbedarf des Oxyfuelbrenners wird durch die Elektrolyse um ein Vielfaches gedeckt, sodass potenziell die Möglichkeit besteht, überflüssigen Sauerstoff in gekoppelten Verfahren zu nutzen oder abzutrennen und zu verkaufen. Die Nutzung von Sauerstoff in einem verbundenen Zementwerk unter Erhöhung der energetischen Effizienz könnte in einen wirtschaftlichen Vorteil für den gekoppelten Betrieb resultieren. Die Analyse solcher Kopplungseffekte auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens könnte das Ziel weiterer Arbeiten sein.

Die größten Anteile des Investitionsvolumens und der Herstellungskosten sind auf die Elektrolyse, sowie deren Bedarf an elektrischer Energie zurückzuführen. Der Spanne des in der betrachteten Literatur angegebenen Investitionsbedarfs der Elektrolysesysteme ist weit. Zukünftige Kostensenkungen werden jedoch durchgehend erwartet. Eine genauere Analyse des Investitionsbedarfs und der darin enthaltenen Leistungen anhand von Herstellerangeboten und Referenzprojekten könnte zu einer höheren Genauigkeit der ökonomischen Bewertung führen. Anhand der Vielzahl der derzeit angekündigten und im Bau befindlichen Projekten zur Errichtung großindustrieller Elektrolysesysteme ist zu erwarten, dass hierbei in den nächsten Jahren weitere Kostenreduzierungen erzielt werden können und eine einheitlichere Datenlage verfügbar sein wird.

Der energetische Wirkungsgrad der in dieser Arbeit betrachteten Anlagenkonfiguration ist etwas geringer gegenüber ähnlichen Arbeiten. Durch die Entwicklung eines effizienteren Wärmenutzungskonzepts innerhalb des Verfahrens, sowie die Nutzung überschüssiger Abwärme, beispielsweise in einem Fernwärmenetz, werden positive Auswirkungen auf die energetische Effizienz, sowie die Wirtschaftlichkeit erwartet. Die Evaluation dieser Effekte wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein.

Weiteres Potenzial zur Steigerung des energetischen Wirkungsgrades verspricht der Einsatz von HT-Elektrolysesystemen, verbunden mit der Nutzung von Prozessabwärme zur Dampferzeugung. Die Technologie der HT-Elektrolyse weist momentan jedoch noch einen geringen technischen Reifegrad auf. Durch die Weiterentwicklung, beispielsweise durch das Unternehmen Sunfire, erscheint die Technologie für zukünftige Verfahrenskonfigurationen jedoch zunehmend interessant. Eine denkbare Aufgabe weiterer Analysen sind daher die Auswirkungen auf den Wirkungsgrad und die Herstellungskosten unter Nutzung von HT-Elektrolysesystemen.

Grundsätzlich konnten in dieser Arbeit eine erste Prozesssimulation, sowie ein Vorgehen zur ökonomischen Bewertung von PtL-Verfahren erarbeitet werden, die eine Grundlage für weitere Untersuchungen auf Verfahrens- und Systemebene darstellen.

Anhang A

Verwendete Komponenten in der Prozesssimulation in Aspen Plus®

<i>Bezeichnung</i>	<i>Komponente</i>	<i>Summenformel</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Komponente</i>	<i>Summenformel</i>
H2O	Wasser	H ₂ O	C11H24	n-Undecan	C ₁₁ H ₂₄
H3O+	Oxonium-Ion	H ₃ O ⁺	C12H26	n-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆
OH-	Hydroxid-Ion	OH ⁻	C13H28	n-Tridecan	C ₁₃ H ₂₈
H2	Wasserstoff	H ₂	C14H30	n-Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀
N2	Stickstoff	N ₂	C15H32	n-Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂
O2	Sauerstoff	O ₂	C16H34	n-Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄
CO2	Kohlenstoffdioxid	CO ₂	C17H36	n-Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆
HCO3-	Hydrogencarbonat-Ion	HCO ₃ ⁻	C18H38	n-Octadecan	C ₁₈ H ₃₈
CO3-2	Carbonat-Ion	CO ₃ ²⁻	C19H40	n-Nonadecan	C ₁₉ H ₄₀
CO	Kohlenstoffmonoxid	CO	C20H42	n-Eicosan	C ₂₀ H ₄₂
DEA	Diethanolamin	C ₄ H ₁₁ NO ₂	C21H44	n-Heneicosan	C ₂₁ H ₄₄
DEAH+	DEA-Carbamat-Kation	C ₄ H ₁₂ NO ₂ ⁺	C22H46	n-Docosan	C ₂₂ H ₄₆
DEACOO-	DEA-Carbamat-Anion	C ₄ H ₁₀ NO ₄ ⁻	C23H48	n-Tricosan	C ₂₃ H ₄₈
CH4	Methan	CH ₄	C24H50	n-Tetracosan	C ₂₄ H ₅₀
C2H6	Ethan	C ₂ H ₆	C25H52	n-Pentacosan	C ₂₅ H ₅₂
C3H8	Propan	C ₃ H ₈	C26H54	n-Hexacosan	C ₂₆ H ₅₄
C4H10	n-Butan	C ₄ H ₁₀	C27H56	n-Heptacosan	C ₂₇ H ₅₆
C5H12	n-Pentan	C ₅ H ₁₂	C28H58	n-Octacosan	C ₂₈ H ₅₈
C6H14	n-Hexan	C ₆ H ₁₄	C29H60	n-Nonacosan	C ₂₉ H ₆₀
C7H16	n-Heptan	C ₇ H ₁₆	C30H62	n-Triacontan	C ₃₀ H ₆₂
C8H18	n-Octan	C ₈ H ₁₈	C35H72	n-Pentatriacontan	C ₃₅ H ₇₂
C9H20	n-Nonan	C ₉ H ₂₀	C40H82	n-Tetracontan	C ₄₀ H ₈₂
C10H22	n-Decan	C ₁₀ H ₂₂			

Anhang B

Um einen stationären Verfahrenszustand zu bestimmen, in dem alle Kriterien wie Massen- und Energiebilanzen der zuvor definierten Verfahrenskonfiguration erfüllt werden, wendet Aspen Plus® iterative Berechnungsroutinen an.

Für den Erfolg dieser Berechnungen kann die Wahl eines geeigneten Solvers mitunter entscheidend sein. Um auf Schätzwerte voriger Simulationsergebnisse zurückgreifen zu können, wird im Rahmen der Simulationserstellung üblicherweise schrittweise vorgegangen und mit jeder Erweiterung des Systems ein neuer Berechnungsvorgang gestartet [95, 122, 154].

In jedem iterativem Berechnungsdurchgang werden durch das Programm die neu bestimmten Werte (X_n) mit denen des vorangegangenen Berechnungsschritts (X_{n-1}) verglichen. Die Simulation gilt als konvergiert, wenn für alle betrachteten Parameter folgendes gilt:

$$-tol \leq \frac{X_n - X_{n-1}}{X_{n-1}} \leq tol \quad (14)$$

In dieser Arbeit wurde für das Konvergenzkriterium *tol* der Wert **0,0001** gewählt. Dies entspricht den von Aspen empfohlenen Einstellungen, sowie einer hohen Genauigkeit [122].

Je nach Art der Berechnung innerhalb des Verfahrens lassen sich in Aspen Plus® unterschiedliche Solver parallel anwenden. Diese lassen sich in der Simulationsumgebung unter *Convergence | Options | Default Methods* einstellen. Die für diese Arbeit gewählten Solver sind in Abbildung 19 zu sehen.

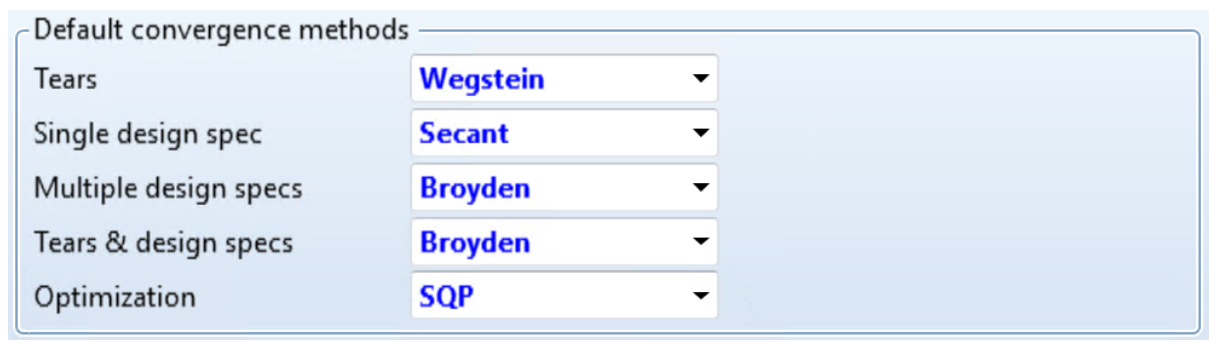


Abbildung 19: Gewählte Solvereinstellungen

Eine weitere Konvergenzeinstellung kann unter *Convergence | Options | Sequencing* gewählt werden. Die hier gewählte Einstellung bestimmt den Ablauf der Berechnungen hinsichtlich der Einbindung erstellter Design Spezifikationen. Je nach Einstellung „Design Spec Nesting“ wird versucht diese in einer äußeren („*Outside*“) oder inneren („*Inside*“) Iterationsschleife zu erfüllen. Eine weitere Option („*With Tears*“) ist der Einsatz einer Berechnungsroutine, in der die Design Spezifikationen und die von Aspen betrachteten Konvergenzkenngößen simultan gelöst werden. Aufgrund der mehrfachen Verwendung von Design-Spec-Modulen in der erarbeiteten Simulation, wurde diese Option gewählt. Die Rechenzeit gegenüber den anderen Solver-Optionen konnte erheblich reduziert werden.

Anhang C

Modulparameter für die Einstellungen der Absorptions- und Regenerationskolonne als Modul RadFrac im Modus RateFrac.

Parameter	Absorptionskolonne (K1)	Regenerationskolonne (K2)
Stufenanzahl	15	15
Packungshöhe	12 m	8 m
Betriebsdruck	1,1 bar	2 bar
Packungsmaterial	Mellapak 350Y	Flexipac 1Y (Metal)
Interfacial Area	1,5	2
Film Resistance Liquid Phase	Discretize Film	Film Reactions
Film Resistance Vapor Phase	Consider Film	Consider Film
Mass Transfer Coeff. Method	Bravo et al. (1985)	Bravo et al. (1985)
Heat Transfer Coeff. Method	Chilton and Colburn	Chilton and Colburn
Interfacial Area Method	Bravo et al. (1985)	Bravo et al. (1985)
Holdup Correlation	Billet and Schultes (1993)	Billet and Schultes (1993)

Anhang E

Investitionsbedarf einer Anlage der Kapazität des Falls DownScale

Investitionsvolumen Syntheseverfahren nach Teilprozessen	Mio. €
CO ₂ -Wäsche	1,11
Synthesegasbereitstellung	3,78
Fischer-Tropsch-Synthese	34,90
Produktaufbereitung	13,79
Investitionsvolumen Hauptkomponenten	53,58
Installation der Hauptkomponenten	25,18
Mess- und Regelungstechnik	19,29
Rohrleitungen	36,43
Elektrik	5,89
Gebäude	9,64
Geländeerschließung	5,36
Instandhaltungsanlagen	37,50
Direkter Investitionsbedarf	192,88
Ingenieurdienstleistungen	17,68
Baudienstleistungen	21,97
Aufwendungen für Genehmigungen	2,14
Projektmanagement	11,79
Unvorhergesehenes	23,57
Indirekter Investitionsbedarf	77,15
Investitionsbedarf Syntheseverfahren	270,03
Investitionsvolumen Elektrolyse	
PEM-Elektrolysesystem	220,18
Unvorhergesehenes	99,08
Investitionsbedarf Elektrolyse	319,26
Investitionsbedarf Anlage I_{Anlage}	589,29
Umlaufkapital (15% des Gesamtinvestitionsbedarfs)	30,00
Gesamtinvestition I_{Total}	619,29

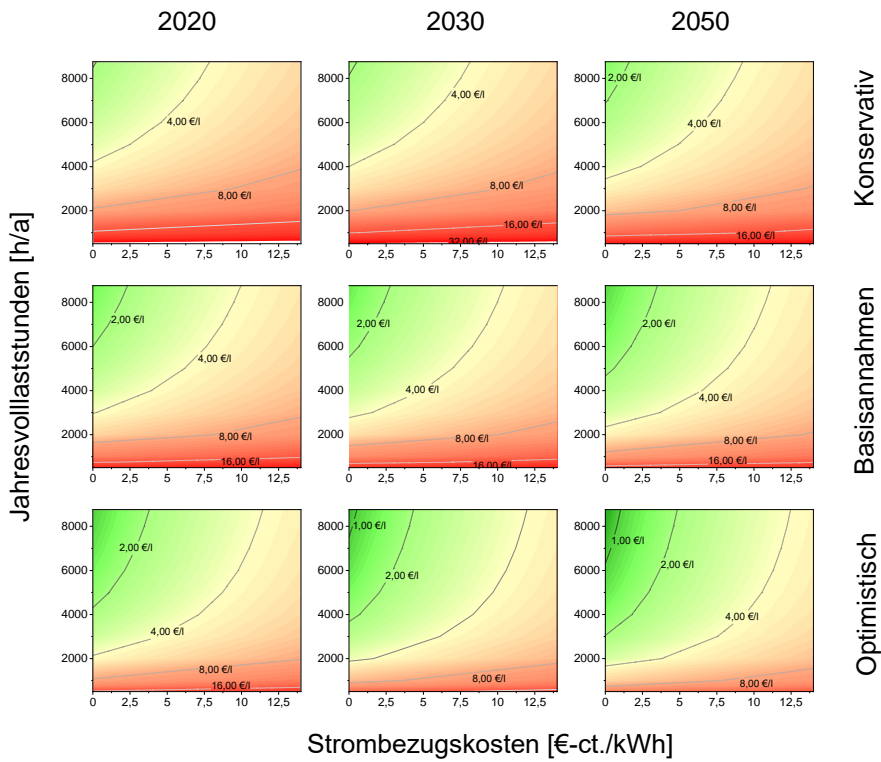
Anhang F

Investitionsbedarf einer Anlage der Kapazität des Falls UpScale

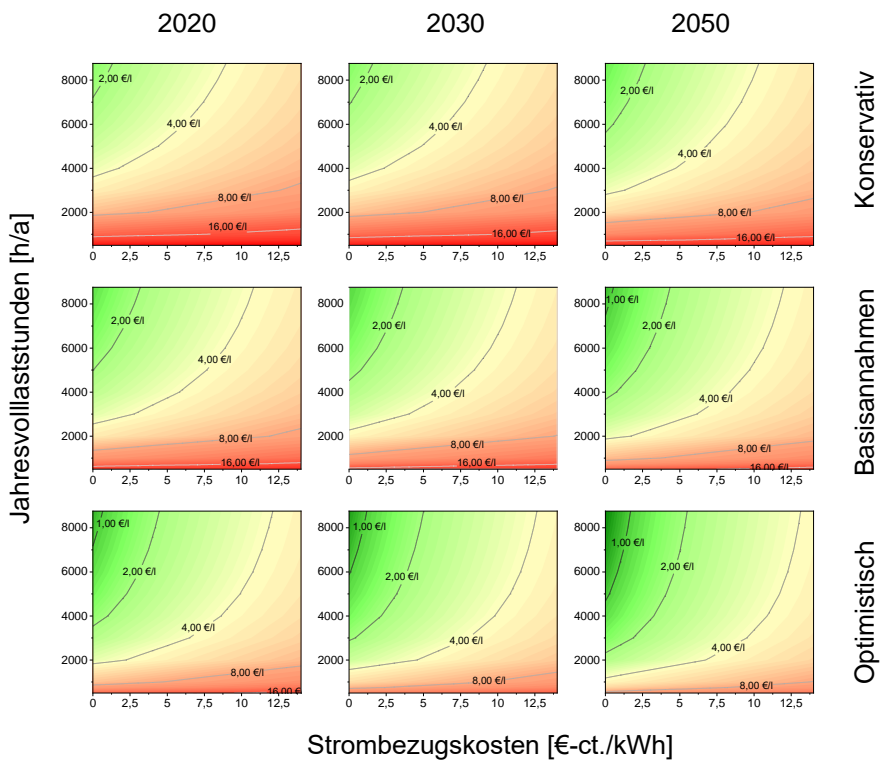
Investitionsvolumen Syntheseverfahren nach Teilprozessen	Mio. €
CO ₂ -Wäsche	7,15
Synthesegasbereitstellung	15,41
Fischer-Tropsch-Synthese	116,95
Produktaufbereitung	37,63
Investitionsvolumen Hauptkomponenten	177,13
Installation der Hauptkomponenten	83,25
Mess- und Regelungstechnik	63,77
Rohrleitungen	120,45
Elektrik	19,48
Gebäude	31,88
Geländeerschließung	17,71
Instandhaltungsanlagen	123,99
Direkter Investitionsbedarf	637,68
Ingenieurdienstleistungen	58,45
Baudienstleistungen	72,62
Aufwendungen für Genehmigungen	7,09
Projektmanagement	38,97
Unvorhergesehenes	77,94
Indirekter Investitionsbedarf	255,07
Investitionsbedarf Syntheseverfahren	892,75
Investitionsvolumen Elektrolyse	
PEM-Elektrolysesystem	1.338,56
Unvorhergesehenes	602,35
Investitionsbedarf Elektrolyse	1.940,92
Investitionsbedarf I_{Anlage}	2.833,66
Umlaufkapital (15% des Gesamtinvestitionsbedarfs)	99,19
Gesamtinvestition I_{Total}	2.932,86

Anhang G

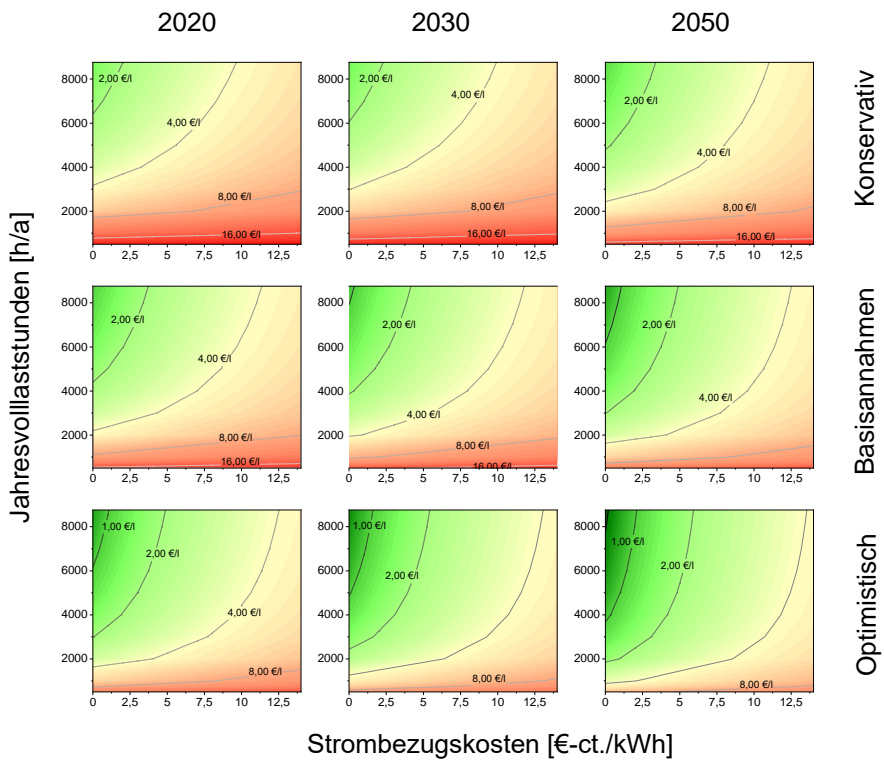
DownScale



Basiskapazität



UpScale



Anhang H

Berechnung der CO-Konversionen des FT-Reaktormoduls R-FTS durch die Verknüpfung mit einer Excel-Datei

Input		Komponenten mit Akkumulierung							
Reaktorbedingungen			Massenanteile	Molmassen	Stoffmengenanteile	Anteil C-Atome	Konversion		
Temp.	220 [°C]	C 1 H 4	9,00% [-]	16,04 [g/mol]	46% [-]	8,07%	0,040333		
Druck	25 [bar]	C 2 H 6	2,16% [-]	30,07 [g/mol]	6% [-]	2,07%	0,010338		
		C 3 H 8	2,87% [-]	44,09 [g/mol]	5% [-]	2,81%	0,014036		
Stoffmengenströme		C 4 H 10	3,39% [-]	58,12 [g/mol]	5% [-]	3,35%	0,016753		
CO	30 [kmol/h]	C 5 H 12	3,75% [-]	72,15 [g/mol]	4% [-]	3,73%	0,018660		
H2	60 [kmol/h]	C 6 H 14	3,98% [-]	86,17 [g/mol]	4% [-]	3,98%	0,019908		
H2O	10 [kmol/h]	C 7 H 16	4,11% [-]	100,20 [g/mol]	3% [-]	4,12%	0,020622		
CH4	0 [kmol/h]	C 8 H 18	4,15% [-]	114,23 [g/mol]	3% [-]	4,18%	0,020908		
Gesamt	100 [kmol/h]	C 9 H 20	4,13% [-]	128,25 [g/mol]	3% [-]	4,17%	0,020855		
		C 10 H 22	4,06% [-]	142,28 [g/mol]	2% [-]	4,11%	0,020537		
Umrechnung		C 11 H 24	3,96% [-]	156,31 [g/mol]	2% [-]	4,00%	0,020017		
Stoffmengenanteile		C 12 H 26	3,82% [-]	170,33 [g/mol]	2% [-]	3,87%	0,019344		
CO	30%	C 13 H 28	3,66% [-]	184,36 [g/mol]	2% [-]	3,71%	0,018561		
H2	60%	C 14 H 30	3,49% [-]	198,39 [g/mol]	1% [-]	3,54%	0,017702		
H2O	10%	C 15 H 32	3,31% [-]	212,41 [g/mol]	1% [-]	3,36%	0,016795		
		C 16 H 34	3,12% [-]	226,44 [g/mol]	1% [-]	3,17%	0,015862		
Partialdrücke		C 17 H 36	2,94% [-]	240,46 [g/mol]	1% [-]	2,98%	0,014922		
CO	7,50 [bar]	C 18 H 38	2,75% [-]	254,49 [g/mol]	1% [-]	2,80%	0,013988		
H2	15,00 [bar]	C 19 H 40	2,57% [-]	268,52 [g/mol]	1% [-]	2,61%	0,013071		
H2O	2,5 [bar]	C 20 H 42	2,39% [-]	282,54 [g/mol]	1% [-]	2,44%	0,012180		
		C 21 H 44	2,22% [-]	296,57 [g/mol]	1% [-]	2,26%	0,011321		
Annahmen und Parameter		C 22 H 46	2,06% [-]	310,60 [g/mol]	1% [-]	2,10%	0,010498		
X _{CO}	50%	C 23 H 48	1,91% [-]	324,62 [g/mol]	0% [-]	1,94%	0,009715		
S _{CH4}	0,09 [kg _{CH4} /kg]	C 24 H 50	1,76% [-]	338,65 [g/mol]	0% [-]	1,79%	0,008973		
A	0,2332	C 25 H 52	1,62% [-]	352,68 [g/mol]	0% [-]	1,65%	0,008273		
B	0,633	C 26 H 54	1,49% [-]	366,70 [g/mol]	0% [-]	1,52%	0,007615		
		C 27 H 56	1,37% [-]	380,73 [g/mol]	0% [-]	1,40%	0,006999		
Resultat		C 28 H 58	1,26% [-]	394,75 [g/mol]	0% [-]	1,28%	0,006424		
k _{2(T)}	0,0242	C 29 H 60	1,15% [-]	408,78 [g/mol]	0% [-]	1,18%	0,005889		
alpha	0,8849	C 30 H 62	1,06% [-]	422,81 [g/mol]	0% [-]	1,08%	0,005392		
		C 35 H 72	6,18% [-]	492,94 [g/mol]	1% [-]	6,31%	0,031558		
		C 40 H 82	4,30% [-]	563,07 [g/mol]	1% [-]	4,39%	0,021952		
			100,00%		100,00%	100,00%	0,50		

8. Literatur

- [1] R. K. Pachauri, L. Meyer, *Klimaänderung 2014: Synthesebericht: Beitrag der Arbeitsgruppen I, II und III zum Fünften Sachstandsbericht des zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (IPCC)*, IPCC. Deutsche Übersetzung durch Deutsche IPCC-Koordinierungsstelle Bonn 2016, Genf, Schweiz **2014**.
- [2] National Oceanic and Atmospheric Administration, *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> **2021**.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Abkommen von Paris*, <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-abkommen-von-paris.html>.
- [4] United Nations (UN), *Paris Agreement*, Paris **2015**.
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, *Klimaschutzplan 2050: Klimapolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*, 2nd ed., Berlin **2016**.
- [6] B. Burger, *Öffentliche Nettostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2020*, Freiburg **2021**.
- [7] AG Energiebilanzen, *Energieverbrauch in Deutschland: Daten für das 1. bis 4. Quartal 2020*, Berlin.
- [8] Umweltbundesamt, *Treibhausgasemissionen sinken 2020 um 8,7 Prozent: Positiver Trend der Vorjahre setzt sich fort / 40,8 Prozent Rückgang seit 1990* **2021**.
- [9] *Energie auf neuen Wegen: Aktuelles zur Weiterentwicklung der Mobilitäts- und Kraftstoffstrategie der Bundesregierung*, 2018th ed., Bundesministerium für Verkehr und Digitale Infrastruktur, Berlin **2018**.
- [10] Kraftfahrtbundesamt, *Fahrzeugzulassungen (FZ): Bestand an Kraftfahrzeugen nach Umweltmerkmalen*, Flensburg **2019**.
- [11] P. Kasten, M. Mottschall, W. Köppel, C. Degünther, M. Schmied, P. Wüthrich, *Erarbeitung einer fachlichen Strategie zur Energieversorgung des Verkehrs bis zum Jahr 2050*, Dessau-Roßlau **2016**.
- [12] J. Günther, H. Lehmann, U. Lorenz, K. Purr, *Den Weg zu einem treibhausgasneutralen Deutschland ressourcenschonend gestalten*, Dessau-Roßlau **2019**.
- [13] Kreyenberg, Lischke, Bergk, Duennebeil, Heidt, Knörr, T. Raksha, P. Schmidt, W. Weindorf, K. Naumann, S. Majer, F. Müller-Langer, *Erneuerbare Energien im Verkehr: Potenziale und Entwicklungsperspektiven verschiedener erneuerbarer Energieträger und Energieverbrauch der Verkehrsträger*, Berlin **2015**.
- [14] Europäische Union, *Richtlinie (EU) 2018/2001 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. Dezember 2018 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen (Neufassung): RED II* **2018**.

- [15] O. Toedter, T. Koch, in *Zukünftige Kraftstoffe* (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [16] L. Witzke, *Alternative Kraftstoffe für die dieselmotorische Verbrennung aus kohlenhydrathaltigen Biomassen und basierend auf bio- und chemisch-katalytischen Herstellverfahren*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2017**.
- [17] K. Naumann, J. Schröder, F. Müller-Langer, K. Oehmichen, E. Remmele, K. Thuncke, H. Etzold, T. Raksha, P. Schmidt, *Monitoring Biokraftstoffsektor (4. Auflage)*, 4th ed., Leipzig **2019**.
- [18] International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives 2017: Catalysing Energy Technology Transformations*, Paris **2017**.
- [19] Umweltbundesamt, *Erneuerbare Energien in Deutschland: Daten zur Entwicklung im Jahr 2020*, Dessau-Roßlau **2021**.
- [20] M. Schmied, P. Wüthrich, R. Zah, H.-J. Althaus, C. Friedl, *Postfossile Energieversorgungsoptionen für einen treibhausgasneutralen Verkehr im Jahr 2050: Eine verkehrsträgerübergreifende Bewertung*, Dessau-Roßlau **2015**.
- [21] F. Saladini, N. Patrizi, F. M. Pulselli, N. Marchettini, S. Bastianoni, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 66, 221 – 227. DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.073.
- [22] USA, *Energy Independence and Security Act of 2007: EISA 2007* **2007**.
- [23] U. Fritsche, H. Fehrenbach, *Nach Super E10 - welche Rolle für Biokraftstoffe?: Fakten, Trends und Perspektiven*, Darmstadt, Heidelberg, Hamburg **2012**.
- [24] G. Brodeur, S. Ramakrishnan, C. S. Hsu, in *Springer Handbook of Petroleum Technology*, Vol. 50, Springer Handbooks (Eds: C. S. Hsu, P. R. Robinson), Springer International Publishing. Cham **2017**.
- [25] F. Trippe, *Techno-ökonomische Bewertung alternativer Verfahrenskonfigurationen zur Herstellung von Biomass-to-Liquid (BtL) Kraftstoffen und Chemikalien*, Produktion und Energie, Vol. 3, Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; KIT Scientific Publishing, Hannover, Karlsruhe **2013**.
- [26] P. Frenzel, Bewertung von Syntheserouten auf Basis von Exergiebilanzen, *Dissertation*, Techn. Hochsch.
- [27] P. Kerdoncuff, Modellierung und Bewertung von Prozessketten zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) **2008**.
- [28] U. Neuling, M. Kaltschmitt, in *Energy from Organic Materials (Biomass)*, Vol. 109 (Eds: M. Kaltschmitt), Springer New York. New York, NY **2019**.
- [29] H. Hofbauer, R. Rauch, in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Vol. 41 (Eds: R. A. Meyers), Springer New York. New York, NY **2017**.
- [30] A. Tremel, *Electricity-based Fuels*, Springer International Publishing, Cham **2018**.

- [31] C. Bergins, T. Buddenberg, E.-I. Koytsoumpa, M. J. Duarte, E. Kakaras, S. Schmidt, A. Deierling, in *Zukünftige Kraftstoffe*, Vol. 136 (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [32] S. Wilms, V. Lerm, S. Schäfer-Stradowsky, J. Sandén, P. Jahnke, G. Taubert, *Heutige Einsatzgebiete für PowerFuels: Factsheets zur Anwendung von klimafreundlich erzeugten synthetischen Energieträgern*, Berlin **2018**.
- [33] K. Purr, D. Osiek, M. Lange, K. Adlunger, *Integration von Power to Gas/Power to Liquid in den laufenden Transformationsprozess* **2016**.
- [34] P. Schmidt, T. Raksha, J. Jöhrens, U. Lambrecht, N. Gerhardt, M. Jentsch, *Analyse von Herausforderungen und Synergiepotenzialen beim Zusammenspiel von Verkehrs- und Stromsektor*, München, Heidelberg, Kassel **2016**.
- [35] J. Damasky, T. Block, in *Zukünftige Kraftstoffe* (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [36] S. Siegemund, P. Schmidt, M. Trommler, O. Kolb, V. Zinnecker, W. Weindorf, W. Zittel, T. Raksha, J. Zerhusen, «E-FUELS» STUDY: *The potential of electricity-based fuels for low-emission transport in the EU*, Deutsche Energie-Agentur GmbH, Berlin **2017**.
- [37] BP, Uniper, *Uniper und BP treiben Herstellung von „grünem“ Wasserstoff für die Nutzung in Kraftstoffen voran*, Hamburg, Düsseldorf **2019**.
- [38] D. H. König, Techno-ökonomische Prozessbewertung der Herstellung synthetischen Flugturbinentreibstoffes aus CO₂ und H₂, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2016**.
- [39] F. G. Albrecht, D. H. König, N. Baucks, R.-U. Dietrich, *Fuel* **2017**, 194, 511 – 526. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.12.003.
- [40] K. H. Weber, *Engineering verfahrenstechnischer Anlagen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2014**.
- [41] *Springer Handbook of Petroleum Technology*, Springer Handbooks (Eds: C. S. Hsu, P. R. Robinson), Springer International Publishing, Cham **2017**.
- [42] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN EN ISO 14224: Erdöl-, petrochemische und Erdgasindustrie – Sammlung und Austausch von Zuverlässigkeits- und Wartungsdaten für Ausrüstungen (ISO 14224:2016, korrigierte Fassung 2016-10-01)*.
- [43] B. Pitschak, J. Mergel, M. Müller, in *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, Vol. 39 (Eds: J. Töpler, J. Lehmann), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2017**.
- [44] M. Zapf, in *Stromspeicher und Power-to-Gas im deutschen Energiesystem* (Eds: M. Zapf), Springer Fachmedien Wiesbaden. Wiesbaden **2017**.
- [45] Forschungsstelle für Energiewirtschaft, *Technoökonomische Analyse funktionaler Energiespeicher*, Verbundforschungsvorhaben Merit Order der Energiespeicherung im Jahr 2030, / FfE Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V. ; Projektleitung: Christoph

- Pellinger, Tobias Schmid ; Teil 2, FFE Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V, München **2016**.
- [46] T. Smolinka, N. Wiebke, P. Sterchele, F. Lehner, M. Jansen, S. Kiemel, R. Mieke, S. Wahren, F. Zimmermann, *Studie IndWEDe: Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme*, Berlin, <https://edocs.tib.eu/files/e01fn19/104584330X.pdf> **2018**.
- [47] A. Brinner, M. Schmidt, S. Schwarz, L. Wagener, U. Zuberbühler, *Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff) innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende*, Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, Wuppertal **2018**.
- [48] M. Wietschel, S. Ullrich, P. Markewitz, F. Schulte, F. Genoese, *Energietechnologien der Zukunft*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2015**.
- [49] *Stromspeicher und Power-to-Gas im deutschen Energiesystem* (Eds: M. Zapf), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2017**.
- [50] C. Gatzert, D. Bothe, in *Zukünftige Kraftstoffe* (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [51] M. Fishedick, K. Görner, M. Thomeczek, *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2015**.
- [52] National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, *Negative Emissions Technologies and Reliable Sequestration: A Research Agenda*, National Academies Press, Washington, D.C. **2019**.
- [53] P. Viebahn, J. Horst, A. Scholz, O. Zelt, *Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende*, Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken **2018**.
- [54] H. Steinmüller, G. Reiter, R. Tichler, C. Friedl, M. Furthlehner, J. Lindorfer, M. Schwarz, M. Koppe, P. Biegger, A. Felder, M. Lehner, M. Harasek, A. Makaruk, M. Miltner, M. Fraubaum, M. Haider, S. Begluk, W. Gawlik, C. Maier, R. Haas, A. Ajanovic, *Power to Gas – eine Systemanalyse: Markt- und Technologyscouting und -analyse Endbericht 2014* **2014**.
- [55] *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge Univ. Press, Cambridge **2005**.
- [56] V. Gutknecht, L. Charles, in *Zukünftige Kraftstoffe*, Vol. 13 (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [57] G. Chichilinsky, *Global Thermostat: Carbon Negative Power Plants And Their Impact On Environment*, Puerto Madryn **2018**.

- [58] K. Zech, K. Naumann, F. Müller-Langer, J. Ponitka, S. Majer, P. Schmidt, W. Weindorf, M. Altmann, J. Michalski, H. Fehrenbach, J. Jöhrens, S. Markwardt, *Biokerosin und EE-Kerosin für die Luftfahrt der Zukunft: Von der Theorie zu Pilotvorhaben*, Leipzig, München, Berlin, Heidelberg **2015**.
- [59] R. Rauch, J. Hrbek, H. Hofbauer, *WIREs Energy Environ* **2014**, 3 (4), 343 – 362. DOI: 10.1002/wene.97.
- [60] B. Rajasekhar Reddy, R. Vinu, in *Coal and Biomass Gasification*, Vol. 114, Energy, Environment, and Sustainability (Eds: S. De, A. K. Agarwal, V. S. Moholkar, B. Thallada), Springer Singapore. Singapore **2018**.
- [61] U. Neuling, M. Kaltschmitt, in *Biokerosene*, Vol. 372 (Eds: M. Kaltschmitt, U. Neuling), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2018**.
- [62] C. Loha, M. K. Karmakar, S. De, P. K. Chatterjee, in *Coal and Biomass Gasification*, Vol. 52, Energy, Environment, and Sustainability (Eds: S. De, A. K. Agarwal, V. S. Moholkar, B. Thallada), Springer Singapore. Singapore **2018**.
- [63] H. Eilers, Flexibler Betrieb der Fischer-Tropsch-Synthese - Katalysator- und Reaktorverhalten mit Co in der 3-Phasen-Blasensäule, *Dissertation*, KIT **2018**.
- [64] IRENA, *Biomass for Power Generation*, Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series, Bonn **2012**.
- [65] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, P. K. Mishra, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 93, 549 – 565. DOI: 10.1016/j.rser.2018.05.003.
- [66] C. von Olshausen, K. Hauptmeier, in *Zukünftige Kraftstoffe* (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [67] R. B. Unde, Kinetics and Reaction Engineering Aspects of Syngas Production by the Heterogeneously Catalysed Reverse Water Gas Shift Reaction, *Dissertation*, Universität Bayreuth **2012**.
- [68] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel* **2016**, 166, 276 – 296. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [69] G. Leonzio, *Journal of Cleaner Production* **2017**, 162, 609 – 623. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.05.168.
- [70] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* **2016**, 85, 1371 – 1390. DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [71] M. Gruber, P. Weinbrecht, L. Biffar, S. Harth, D. Trimis, J. Brabandt, O. Posdziech, R. Blumentritt, *Fuel Processing Technology* **2018**, 181, 61 – 74. DOI: 10.1016/j.fu-proc.2018.09.003.
- [72] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's Vision Today*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2014**.

- [73] Methanol Institute, *Methanol Price and Supply/Demand*, <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/04/MMSA-World-Supply-and-Demand-Summary-2021.xlsx> **2021**.
- [74] M. Ouda, C. Hank, F. Nestler, M. Hadrich, J. Full, A. Schaadt, C. Hebling, in *Zukünftige Kraftstoffe*, Vol. 55 (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [75] M. Aresta, I. Karimi, S. Kawi, *An Economy Based on Carbon Dioxide and Water*, Springer International Publishing, Cham **2019**.
- [76] U. Arnold, P. Haltenort, K. Herrera Delgado, B. Niethammer, J. Sauer, in *Zukünftige Kraftstoffe*, Vol. 92 (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [77] S. Poulidikou, S. Heyne, M. Grahn, S. Harvey, J. Hansson, *A Comparative Assessment of Current and Future Fuels for the Transport Sector*, ETA-Florence Renewable Energies.
- [78] F. Trippe, M. Fröhling, F. Schultmann, R. Stahl, E. Henrich, A. Dalai, *Fuel Processing Technology* **2013**, 106, 577 – 586. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.029.
- [79] F. Ju, H. Chen, X. Ding, H. Yang, X. Wang, S. Zhang, Z. Dai, *Biotechnology advances* **2009**, 27 (5), 599 – 605.
- [80] A. Ateka, P. Pérez-Uriarte, M. Gamero, J. Ereña, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Energy* **2017**, 120, 796 – 804. DOI: 10.1016/j.energy.2016.11.129.
- [81] X. An, Y.-Z. Zuo, Q. Zhang, D. Wang, J.-F. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (17), 6547 – 6554. DOI: 10.1021/ie800777t.
- [82] J. Ereña, I. Sierra, A. T. Aguayo, A. Ateka, M. Olazar, J. Bilbao, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 174 (2-3), 660 – 667. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.067.
- [83] M. Bertau, M. Kraft, L. Plass, H.-J. Wernicke, in *Zukünftige Kraftstoffe*, Vol. 4 (Eds: W. Maus), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2019**.
- [84] M. I. González, Gaseous Hydrocarbon Synfuels from H₂/CO₂ based on Renewable Electricity: Kinetics, Selectivity and Fundamentals of Fixed-Bed Reactor Design for Flexible Operation, *Dissertationsschrift*, Karlsruher Institut für Technologie **2015**.
- [85] P. M. Maitlis, A. d. Klerk, *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [86] A. Steynberg, M. Dry, *Fischer-Tropsch technology*, 1st ed., Studies in surface science and catalysis, Vol. 152, Elsevier, Amsterdam **2004**.
- [87] S. S. Ail, S. Dasappa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 58, 267 – 286. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143.
- [88] H. Hofbauer, R. Rauch, in *Energy from Organic Materials (Biomass)*, Vol. 41 (Eds: M. Kaltschmitt), Springer New York. New York, NY **2019**.

- [89] J. P. Gebauer, M. Kaltschmitt, in *Energy from Organic Materials (Biomass)*, Vol. 152 (Eds: M. Kaltschmitt), Springer New York. New York, NY **2019**.
- [90] H. W. Schablitzky, J. Lichtscheidl, K. Hutter, C. Hafner, R. Rauch, H. Hofbauer, *Bio-mass Conv. Bioref.* **2011**, 1 (1), 29 – 37. DOI: 10.1007/s13399-010-0003-x.
- [91] R. Rauch, H. Hofbauer, U. Neuling, M. Kaltschmitt, in *Biokerosene*, Vol. 3 (Eds: M. Kaltschmitt, U. Neuling), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2018**.
- [92] M. Bricker, V. Thakkar, J. Petri, in *Handbook of Petroleum Processing*, Vol. 45 (Eds: S. A. Treese, D. S. Jones, P. R. Pujado), Springer International Publishing. Cham **2015**.
- [93] H.-J. Lee, Optimization of Fischer-Tropsch Plant, *Dissertation*, University of Manches-ter **2010**.
- [94] E. Blass, *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1997**.
- [95] J. Haydary, *Chemical Process Design and Simulation*, American Institute of Chemical Engineers, Newark **2018**.
- [96] L. Dysert, L. Bowman, P. Bredehoeft, D. Melamed, T. Pickett, R. Plumery, *AACE Inter-national Recommended Practice No. 18R-97: Cost Estimate Classification System – As Applied in Engineering, Procurement and Construction for the Process Industries*, Morgantown **2016**.
- [97] G. Towler, R. Sinnott, in *Chemical Engineering Design*, Elsevier **2013**.
- [98] S. Majer, K. Stecher, P. Adler, D. Thrän, F. Müller-Langer, *Biomassepotenziale und Nutzungskonkurrenzen*, Leipzig **2013**.
- [99] A. Brosowski, P. Adler, G. Erdmann, W. Stinner, D. Thrän, U. Mantau, *Biomassepoten-ziale von Rest- und Abfallstoffen: Status Quo in Deutschland*, Schriftenreihe nachwach-sende Rohstoffe, Vol. 36, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow-Prüzen **2015**.
- [100] U. S. Arachchige, D. Kawan, L.-A. Tokheim, M. C. Melaaen, *IJMO* **2013**, 535 – 540. DOI: 10.7763/IJMO.2013.V3.336.
- [101] S. Bringezu, M. Ritthoff, S. Steger, B. Bahn-Walkowiak, *Rohstoffversorgung und Res-sourcenproduktivität in der deutschen Zementindustrie: Analyse des Status quo und Perspektiven*, Wuppertal **2015**.
- [102] Verein Deutscher Zementwerke e.V., *Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2019*, Düsseldorf **2020**.
- [103] WWF Deutschland, *Klimaschutz in der Beton- und Zementindustrie: Hintergrund und Handlungsoptionen*, Berlin **2019**.
- [104] CEMEX WestZement GmbH, CEMEX OstZement GmbH, *Gemeinsame Umwelterklä-rung 2013: Zementwerke Beckum und Rüdersdorf* **2012**.

- [105] OPTERRA GmbH, *Standorte von OPTERRA in Deutschland*, <https://www.opterra-crh.com/ueber-uns/standorte/>.
- [106] U. S. Arachchige, Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: Energy Optimization and Analysis of Dynamic Viscosity of Solvents, *Dissertation*, University of South-Eastern Norway **2019**.
- [107] M. Kopp, D. Coleman, C. Stiller, K. Scheffer, J. Aichinger, B. Scheppat, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (19), 13311 – 13320. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.145.
- [108] Shell Deutschland Oil, *Shell startet Europas größte PEM-Wasserstoff-Elektrolyse*, <https://www.shell.de/ueber-uns/projects-and-sites/shell-rheinland/aktuelles/shell-startet-europas-groesste-pem-wasserstoff-elektrolyse.html> **2021**.
- [109] I. Dimitriou, P. García-Gutiérrez, R. H. Elder, R. M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, R. W. K. Allen, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (6), 1775 – 1789. DOI: 10.1039/c4ee04117h.
- [110] E. Rezaei, S. Dzuryk, *Chemical Engineering Research and Design* **2019**, *144*, 354 – 369. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.02.005.
- [111] A. Wolf, A. Jess, C. Kern, *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39* (6), 1040 – 1048. DOI: 10.1002/ceat.201500548.
- [112] L. Mennicken, A. Janz, S. Roth, *Environmental science and pollution research international* **2016**, *23* (11), 11386 – 11392. DOI: 10.1007/s11356-016-6641-1.
- [113] B. Todic, Kinetic Modeling and Optimization of Fixed Bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis, *Dissertation*, University of Belgrade **2015**.
- [114] R. M. Swanson, A. Platon, J. A. Satrio, R. C. Brown, *Fuel* **2010**, *89*, S11-S19. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.07.027.
- [115] F. J. Campanario, F. J. Gutiérrez Ortiz, *Energy Conversion and Management* **2017**, *150*, 599 – 613. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.08.053.
- [116] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B. H. Davis, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *470*, 250 – 260. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.10.061.
- [117] M. Rafati, L. Wang, D. C. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, A. Shahbazi, *Energy Conversion and Management* **2017**, *133*, 153 – 166. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.11.051.
- [118] F. Pöhlmann, Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Porendiffusion bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese unter Einsatz von CO₂-haltigem Synthesegas, *Dissertation*, Universität Bayreuth **2017**.
- [119] Storsaeter, Borg, Blekkan, A. Holmen, *Journal of Catalysis* **2005**, *231* (2), 405 – 419. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.01.036.
- [120] H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff, *Energy Procedia* **2012**, *29*, 156 – 165. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.09.020.

- [121] R. C. Baliban, J. A. Elia, C. A. Floudas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (16), 7343 – 7370. DOI: 10.1021/ie100063y.
- [122] *Aspen Plus*, Aspen Technology.
- [123] R.-U. Dietrich, F. Albrecht, T. Pregger, *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, *90* (1-2), 179 – 192. DOI: 10.1002/cite.201700090.
- [124] C. Hank, S. Gelpke, A. Schnabl, R. J. White, J. Full, N. Wiebe, T. Smolinka, A. Schaadt, H.-M. Henning, C. Hebling, *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2* (6), 1244 – 1261. DOI: 10.1039/c8se00032h.
- [125] C. Madeddu, M. Errico, R. Baratti, *CO2 Capture by Reactive Absorption-Stripping*, Springer International Publishing, Cham **2019**.
- [126] Aspen Technology, *Rate-Based Model of the CO2 Capture Process by DEA using Aspen Plus*, Bedford **2014**.
- [127] G. Léonard, Optimal design of a CO2 capture unit with assessment of solvent degradation, *Dissertation*, Université de Liège **2013**.
- [128] Y. Zhang, C.-C. Chen, *Energy Procedia* **2013**, *37*, 1584 – 1596. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.034.
- [129] F. Carrasco, S. Grathwohl, J. Maier, J. Ruppert, G. Scheffknecht, *Fuel* **2019**, *236*, 608 – 614. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.135.
- [130] B. K. Dam, N. D. Love, A. R. Choudhuri, *Energy Fuels* **2013**, *27* (1), 523 – 529. DOI: 10.1021/ef301574d.
- [131] M. Lalovic, Z. Radovic, N. Jaukovic, *Flame Temperature as a Function of the Combustion Conditions of Gaseous Fuels*, Podgorica **2006**.
- [132] M. Pondini, M. Ebert, Process synthesis and design of low temperature Fischer-Tropsch Crude Production from Biomass Derived Syngas, *Masterarbeit*, Chalmers University of Technology **2013**.
- [133] D. Förtsch, K. Pabst, E. Groß-Hardt, *Chemical Engineering Science* **2015**, *138*, 333 – 346. DOI: 10.1016/j.ces.2015.07.005.
- [134] M. Ostadi, E. Rytter, M. Hillestad, *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, *114*, 236 – 246. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.08.026.
- [135] H.-S. Song, D. Ramkrishna, S. Trinh, H. Wright, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2004**, *21* (2), 308 – 317. DOI: 10.1007/BF02705414.
- [136] V. S. Ermolaev, K. O. Gryaznov, E. B. Mitberg, V. Z. Mordkovich, V. F. Tretyakov, *Chemical Engineering Science* **2015**, *138*, 1 – 8. DOI: 10.1016/j.ces.2015.07.036.
- [137] S. Rane, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *437-438*, 10 – 17. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.06.005.
- [138] Siemens, *SILYZER 300: Die nächste Dimension der PEM-Elektrolyseure*, <https://assets.new.siemens.com/siemens/assets/api/uuid:>

- abae9c1e48d6d239c06d88e565a25040ed2078dc/version:1524040818/ct-ree-18-047-db-silyzer-300-db-de-en-rz.pdf.
- [139] h2agentur Uwe Küter & Matthias, *Wasserstoff zur Speicherung Erneuerbarer Energie: PEM-Elektrolyseure*, Lübeck, <https://h2agentur.de/elektrolyseure/> **2019**.
- [140] H-TEC SYSTEMS GmbH, *H-TEC SERIES-ME: ME 450/1400*, Lübeck, <https://www.h-tec-systems.com/produkte/me-4501400/>.
- [141] iGas energy GmbH, *Wasserstoff aus Erneuerbaren Energien: zur richtigen Zeit am richtigen Ort*, Stolberg, <https://igas-energy.de/produkte/wasserstoff-aus-erneuerbaren-energien/>.
- [142] ITM Power, *HGAS*, <https://www.itm-power.com/product/hgas>.
- [143] J. Geldermann, *Anlagen- und Energiewirtschaft: Kosten- und Investitionsschätzung sowie Technikbewertung von Industrieanlagen*, 1st ed., Franz Vahlen, München **2014**.
- [144] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, R. E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, 5th ed., McGraw-Hill chemical engineering series, McGraw-Hill, Boston **2004**.
- [145] M. Baerns, *Technische Chemie*, 2nd ed., Wiley, Hoboken **2013**.
- [146] R. Smith, *Chemical process: Design and integration*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, United Kingdom **2016**.
- [147] P. Hunpinoy, P. Narataruksa, S. Tungkamani, K. Pana-Suppamassadu, N. Chollacoop, *Energy Procedia* **2013**, 42, 640 – 649. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.11.066.
- [148] L. Peters, A. Hussain, M. Follmann, T. Melin, M.-B. Hägg, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 172 (2-3), 952 – 960. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.007.
- [149] Eurostat, *Strompreise nach Art des Benutzers*, <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/product/view/ten00117?lang=de> **2018**.
- [150] Membrane Technology and Research, Inc., *LPG Recovery*, Newark, <https://www.mtrinc.com/our-business/natural-gas/lpg-recovery/>.
- [151] I. Hannula, E. Kurkela, *Liquid transportation fuels via large-scale fluidised-bed gasification of lignocellulosic biomass*, VTT technology, Vol. 91, VTT, Espoo **2013**.
- [152] C. Kost, S. Shivenes, V. Fluri, D. Peper, A. D. Memar, T. Schlegl, *Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien: Juni 2021*, Freiburg **2021**.
- [153] M. Fasihi, D. Bogdanov, C. Breyer, *Energy Procedia* **2016**, 99, 243 – 268. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.10.115.
- [154] T. A. I. Adams, *Learn Aspen Plus in 24 hours*, McGraw Hill Education, New York, NY **2018**.

Working Paper Series in Production and Energy

recent issues

- No. 61** Mayer, Volk, Schultmann: Evaluation of Building Analysis Approaches as a Basis for the Energy Improvement of City Districts
- No. 60** Nico Lehmann, Jonathan Müller, Armin Ardone, Katharina Karner, Wolf Fichtner: Regionalität aus Sicht von Energieversorgungs- und Direktvermarktungsunternehmen – Eine qualitative Inhaltsanalyse zu Regionalstrom in Deutschland
- No. 59** Emil Kraft, Marianna Russo, Dogan Keles, Valentin Bertsch: Stochastic Optimization of Trading Strategies in Sequential Electricity Markets
- No. 58** Marianna Russo, Emil Kraft, Valentin Bertsch, Dogan Keles: Shortterm Risk Management for Electricity Retailers Under Rising Shares of Decentralized Solar Generation
- No. 57** Marianna Russo, Emil Kraft, Valentin Bertsch, Dogan Keles: Shortterm Risk Management for Electricity Retailers Under Rising Shares of Decentralized Solar Generation
- No. 56** Anthony Britto, Joris Dehler-Holland, Wolf Fichtner: Optimal Investment in Energy Efficiency as a Problem of Growth-Rate Maximisation
- No. 55** Daniel Fett, Christoph Fraunholz, Dogan Keles: Diffusion and System Impact of Residential Battery Storage under Different Regulatory Settings
- No. 54** Joris Dehler-Holland, Marvin Okoh, Dogan Keles: The Legitimacy of Wind Power in Germany
- No. 53** Florian Diehlmann, Markus Lüttenberg, Lotte Verdonck, Marcus Wiens, Alexander Zienau, Frank Schultmann: Public-Private Collaborations in Emergency Logistics: A Framework based on Logistical and GameTheoretical Concepts
- No. 52** Florian Diehlmann, Patrick S. Hiemsch, Marcus Wiens, Markus Lüttenberg, and Frank Schultmann: A Novel Approach to Include Social Costs in Humanitarian Objective Functions
- No. 51** Florian Diehlmann, Miriam Klein, Marcus Wiens, Markus Lüttenberg, and Frank Schultmann: On the Value of Accurate Demand Information in Public-Private Emergency Collaborations

The responsibility for the contents of the working papers rests with the author, not the institute. Since working papers are of preliminary nature, it may be useful to contact the author of a particular working paper about results or caveats before referring to, or quoting, a paper. Any comments on working papers should be sent directly to the author.

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie

Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP)
Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung (DFIU)

Hertzstr. 16
D-76187 Karlsruhe

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

Working Paper Series in Production and Energy
No. 63, December 2021

ISSN 2196-7296

www.iip.kit.edu

www.kit.edu