



Fotos © FIW e. V., planetfox/pixabay.com

BMWK-Förderprogramm „Neue Fahrzeug- und Systemtechnologien“

Methanolstandard

Untersuchung der technischen Grundlagen zur Standardisierung von Methanolkraftstoffen in Europa

Schlussbericht des Teilvorhabens D
Arbeitspakete „Methanolproduktion und -infrastruktur sowie Life Cycle Assessment“

Förderkennzeichen: 19I20005D

Projektlaufzeit: 01.08.2020 – 31.12.2022

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

BMWK-Förderprogramm
Neue Fahrzeug- und Systemtechnologien

Verbundvorhaben

Methanolstandard

Untersuchung der technischen Grundlagen zur
Standardisierung von Methanolkraftstoffen in Europa

Schlussbericht des Teilvorhabens D
Arbeitspakete „Methanolproduktion und -infrastruktur
sowie Life Cycle Assessment“

19I20005D



METHANOL
STANDARD

IMPRESSUM

Bearbeitung des Teilvorhabens



Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft und Klimazukunft an der RWTH Aachen (FiW) e. V.
Kackertstraße 15 – 17
52072 Aachen
Dr.-Ing. Kristoffer Ooms

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz**

Verbundkoordination



FEV Europe GmbH
Neuenhofstr. 181
52078 Aachen
Dipl.-Ing. Michael Kind

BETREUT DURCH



TÜVRheinland®
Genau. Richtig.

Verbundpartner

Forschungspartner



Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft und Klimazukunft an der RWTH Aachen (FiW) e. V.
Fabio Voit, M.Sc.
Carl Fritsch, M.Sc.
Dr.-Ing. Kristoffer Ooms
Dr. sc. Dipl.-Ing.
Frank-Andreas Weber



OWI Science for Fuels gGmbH
Karin Engeländer, M.Sc.



RWTH Aachen – Lehrstuhl für Thermodynamik mobiler Energiewandlungssysteme
Dr.-Ing. Marco Günther
Christoph Göbel, M.Sc.
Prof. Dr.-Ing. Stefan Pischinger

Industriepartner



FEV Europe GmbH
Verbundkoordination
Dipl.-Ing. Michael Kind
Dr. Thorsten Schnorbus
Johannes Fryjan, M.Sc.



ASG
Analytik-Service

ASG Analytik-Service AG
Dr. Karolina Kazmierczak
Dr. Hendrik Stein



BMW GROUP

Bayerische Motoren Werke AG
Dr. Lars Menger



Ford Werke GmbH
Dr.-Ing. Werner Willems



Liebherr-Components Deggendorf GmbH
Patrick Send, M.Sc.



Tec4Fuels GmbH
Chandra Kanth Kosuru, M.Sc.
Dr. Klaus Lucka

Zitierhinweis

Voit, F., Fritsch C., Ooms, K., Weber F.-A. (2023):
Methanolstandard – Untersuchung der technischen
Grundlagen zur Standardisierung von Methanolkraftstoffen
in Europa.
Schlussbericht des Teilvorhabens D: Arbeitspakete „Metha-
nolproduktion und -infrastruktur sowie Life Cycle Assess-
ment“ des BMWK-Verbundvorhabens Methanolstandard,
Förderkennzeichen 19I20005D, FiW e.V., Aachen.

Förderkennzeichen:

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Vorhaben wurden mit
Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Techno-
logie unter den Förderkennzeichen 19I20005D gefördert. Die
Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei
den Autoren.

[https://www.fiw.rwth-aachen.de/referenzen/methanol-
standard](https://www.fiw.rwth-aachen.de/referenzen/methanol-standard)

Aachen, Juni 2023



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Kurze Darstellung	6
1.1 Aufgabenstellung	6
1.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens	6
1.3 Planungs und Ablauf des Vorhabens	7
1.3.1 Arbeitspakete im Einzelnen:	7
1.3.2 Abweichungen vom Plan	7
1.4 Stand der Wissenschaft und Technik	8
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	10
2 Eingehende Darstellung	11
2.1 Erzielte Ergebnisse	11
2.1.1 AP A – Methanolproduktion und Infrastruktur (FiW)	11
2.1.2 AP D – LCA (FiW)	92
2.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	120
2.3 Fortschritte anderer Stellen auf dem Gebiet des Vorhabens	120
2.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	122
Literatur	123

Kurze Darstellung

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel und die Aufgabenstellung des Gesamtvorhaben war die Untersuchung der technischen Grundlagen für die Normung von Methanol-Kraftstoffen in Europa. Dabei sollten in definierten Arbeitspaketen von Herstellung der erneuerbaren Methanolkraftstoffe über die Handhabung und Lagerung hin zur Anwendung im Verbrennungsmotor die gesamte Wertschöpfungskette betrachtet werden. Auf Seiten der Lagerung, Handhabung und Nutzung der Kraftstoffe im Verbrennungsmotor sollten Optimierungspotenziale im Bereich der Materialauswahl sowie der ottomotorischen Verbrennungskonzepte für M15- und M100-Kraftstoffe untersucht werden.

Im den Arbeitspaketen A und D, welche federführend durch das FiW bearbeitet wurden, wurde die emissionsarme Methanolherstellung sowohl theoretisch als auch praktisch untersucht. Die theoretischen Untersuchungen beinhalteten die Untersuchung der Gesteigungspfade unter techno-ökonomischen sowie ökologischen Gesichtspunkten. Dabei wurden Daten aus Literatur und Simulation verwendet, um die Energie- und Massenbilanzen der einzelnen Prozessschritte darzustellen. Bewertet wurden die E-Methanolsynthese aus H_2 und CO_2 als auch die Biomethanolherstellung aus Biogas. Die experimentellen Arbeiten wurden an einem Versuchsreaktor im Labormaßstab durchgeführt, welcher durch seine technische Konfiguration auf die Serientestung von Katalysatoren zugeschnitten ist. Ziel war die Entwicklung und das Screening neuer Katalysatoren, speziell für die direkte Synthese aus H_2 und CO_2 , zur Steigerung von Eduktumsatz und Methanolausbeute.

1.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Im Rahmen der Übereinkunft von Paris 2016 haben sich mehr als 190 Länder verpflichtet den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur auf deutlich unter $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen. Im Jahr der Beantragung des Projektes (2018) wurde die Energie für den Verkehr in Deutschland jedoch noch zu 94,2 % aus Mineralölen, zu 1,6 % aus Strom und zu 4 % aus regenerativen Quellen gewonnen. Im Jahr 2021 lag der Anteil des Mineralöls mit 92,5 % nur geringfügig niedriger. Die Europäische Union hat in der Folge versucht die daraus resultierenden THG-Minderungsziele in bindende Gesetzgebungen umzusetzen, den Verkehrssektor betrifft zum Beispiel die Renewable Energy Directive II (Richtlinie EU/2018/2001) oder die CO_2 -Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen (Verordnung EU/2019/631). Durch den European Green Deal und dem daraus abgeleiteten Maßnahmenpaket „Fit for 55“ wird das Ambitionsniveau hinsichtlich der THG-Minderung weiter verschärft. Höhere Anteile regenerativer Energieträger wie zum Beispiel elektrischer Strom,

Kurze Darstellung

fortschrittliche Biokraftstoffe und erstmals Unterquoten für strombasierte erneuerbare Kraftstoffe nicht-biologischen Ursprungs (RFNBO) sind angedacht.

Um über die aktuell verfügbaren regenerativen Ressourcen hinaus den Verkehrssektor mit erneuerbaren Energien versorgen zu können, muss es das Ziel sein, Energie über Power-to-Liquid oder Biomass-to-Liquid Konzepte, aufgrund der guten Speicherfähigkeit und Energiedichte, zur Verfügung zu stellen. In der Forschung sind zahlreiche Optionen für die Erzeugung erneuerbarer Kraftstoffe beschrieben (TMFB, Kopernikus P2X). Für den Einsatz von regenerativ verfügbaren Kraftstoffen in Europa, ist eine Standardisierung von Methanol-Kraftstoffen, wie es sie in China von M5 bis M100 für Flottenbetriebe gibt, innerhalb Europas notwendig. In diesem Kontext sollte im Methanolstandard Projekt die Möglichkeit einer nachhaltigen Mobilität mittels der Nutzung einfach herstellbarer flüssiger Kraftstoffkomponenten wie Methanol evaluiert werden. Die Herstellung und Nutzung strombasierter Kraftstoffe eignet sich als Instrument zur Sektorenkopplung sowie als Ergänzung zur direkten Stromnutzung als Option in Märkten mit unzureichender Ladeinfrastruktur.

1.3 Planungs und Ablauf des Vorhbens

Das vorliegende Forschungsprojekt beinhaltet insgesamt 5 Arbeitspakete, welche über eine angesetzte Projektlaufzeit von 24 Monaten durchgeführt werden sollten. Aufgrund verschiedener Verzögerungen bei allen Projektpartner aufgrund der COVID-19 Pandemie und anderen äußeren Einflüssen wurde eine Laufzeitverlängerung um 5 Monate beantragt und seitens des Projektträgers genehmigt.

1.3.1 Arbeitspakete im Einzelnen:

Arbeitspaket A: Methanolproduktion und Infrastruktur (FiW)

- AP A1: CO₂-Abspaltung (FiW)
- AP A2: Methanol-Synthese (FiW)
- AP A3: Methanol Produktionsrückstände (FiW)
- AP A4: Kraftstoff-Infrastruktur (FiW)
- AP A5: Methanolhandhabung (FiW)

Arbeitspaket D: LCA (FiW)

- AP D1: Untersuchung regenerativer Produktionspfade für Methanol (FiW)
- AP D2: LCA Untersuchung Produktionspfad (FiW)

1.3.2 Abweichungen vom Plan

Für das vorliegende Forschungsprojekt war ursprünglich eine Projektlaufzeit von 24 Monaten geplant. Aufgrund verschiedener Verzögerungen bei allen Projektpartnern

Kurze Darstellung

aufgrund der COVID-19 Pandemie und anderen äußeren Einflüssen wurde eine Laufzeitverlängerung um 5 Monate beantragt und seitens des Projektträgers genehmigt. Abbildung 1-1 zeigt den Vergleich zwischen ursprünglichem und tatsächlichem Zeitplan

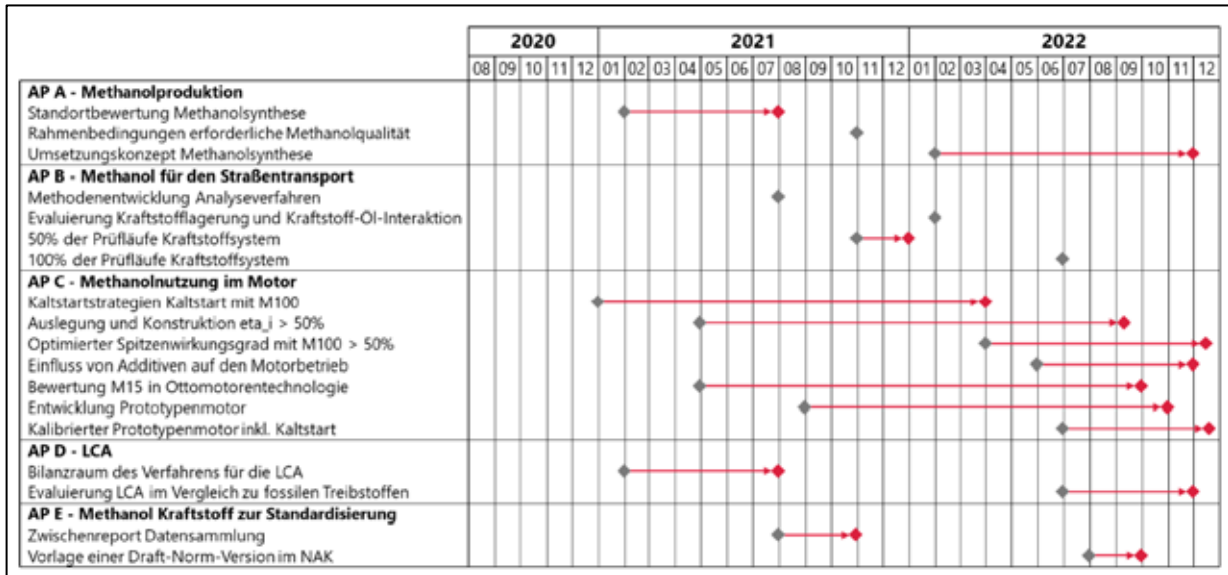


Abbildung 1-1: Darstellung des Zeitplans inklusive der genehmigten Projektlaufzeitverlängerung

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Methanol wird seit Anfang des vergangenen Jahrhunderts großindustriell hergestellt und in verschiedensten Branchen auf vielfältige Weise genutzt. Weltweit besteht ein jährlicher Bedarf von ca. 110 Mio. Tonnen Methanol. Dabei stammen noch rund 99 % des gehandelten Methanols aus fossilen Quellen, vornehmlich Erdgas und Kohle. Rund 25–30 % des weltweit gehandelten Methanols werden für Kraftstoffe genutzt, rund 13 % direkt, die übrigen 7 % für die Herstellung anderer Methanol-basierter Kraftstoffe wie DME oder für die Herstellung von Biodiesel [1].

Die industrielle Synthese von Methanol erfolgt heute durch die Erzeugung von Synthesegas, welches überwiegend aus der Reformierung von Erdgas (ca. 65 % des weltweit produzierten Methanols) oder der Vergasung von Kohle (ca. 33 %) gewonnen wird. Mit Produktionskapazitäten einzelner Anlagen von über 5.000 t_{MeOH}/d sind die Pfade vollständig kommerzialisiert (Technology Readiness Level (TRL) 9) und bestimmen den Methanol-Marktpreis.

Neben den klassischen fossilen Verfahren wurden, getrieben durch die Nachfrage an erneuerbaren Alternativen, diverse innovative emissionsarme Prozesswege entwickelt. Unterschieden wird hier zwischen Biomethanol (BioMeOH) und E-Methanol (E-MeOH).

Kurze Darstellung

Die Routen der Biomethanolherstellung zielen, wie die fossilen Gesteungspfade, auf die Erzeugung von Synthesegas ab. Mittels Reformierungs- (Biogas als Rohstoff) und Vergasungsprozessen (feste Biomasse als Rohstoff) wird ein gereinigtes Synthesegas erzeugt, welches anschließend in der klassisch etablierten CO₂-basierten Methanolsynthese umgesetzt wird. Aufgrund der Parallelen zu den klassischen Syntheserouten weisen die biomassebasierten Routen ebenfalls ein hohes TRL von 6 bis 9 auf. Nachteile des Verfahrens ergeben sich jedoch insbesondere in dem hohen Biomassebedarf, welcher mit einem hohen spezifischen Flächenbedarf sowie einer möglichen Tank-Teller-Diskussion verbunden ist, wodurch die Menge der nutzbaren Rohstoffe limitiert ist.

Ein vergleichsweise neuer Ansatz ist dabei die Synthese, bei der Kohlendioxid (CO₂) direkt als Kohlenstoffquelle für die Herstellung dient. Unter Hinzugabe von erneuerbarem Wasserstoff kann so durch eine direkte CO₂-basierte Synthese strombasiertes E-Methanol erzeugt werden. Dazu werden Wasserstoff (H₂) und CO₂ unter Verwendung von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren bei 250–300 °C und 50–100 bar zu Rohmethanol umgesetzt [2].

Aufgrund des hohen Interesses und intensiver Forschung im Bereich der chemischen CO₂-Verwertung hat sich der CO₂-basierte Reaktionspfad seit Anfang der 2000er Jahr zu einem industriell einsetzbaren Verfahren (TRL 7-9) entwickelt. Als CO₂-Quellen bieten sich prinzipiell jegliche bestehende Punktquellen wie Müllverbrennungsanlagen, Zementanlagen und Biogasanlagen an. Unterschieden wird zwischen grünen (CO₂-Anteil im Biogas, biogener CO₂-Anteil im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen) und fossilen (aus fossilen Kraftwerken, Zementwerken oder Stahlwerken) CO₂-Punktquellen.

Die im Zeitraum 2000–2022 erste und größte industrielle E-Methanolanlage war die „George Olah Renewable Methanol Plant“ in Island, welche am Standort eines Geothermiekraftwerks bis zu 4.000 t_{MeOH}/a an erneuerbarem Methanol produziert. Ende 2022 ging mit der „Shunli CO₂-to-Methanol Plant“ die aktuell größte E-Methanolanlage in Betrieb [3]. Unter Nutzung aus CO₂-haltigen Abgasen aus einer angrenzenden Kokerei können 110.000 t_{MeOH}/a an emissionsarmem E-Methanol produziert werden. Mit existierenden Kapazitäten von 1.000 bis 110.000 t_{MeOH}/a und geplanten Kapazitäten für die kommenden 5-10 Jahre von bis zu 200.000 t_{MeOH}/a, ist hier eine ausreichende Technologiereife (TRL 7-9) für einen Transfer auf weitere Standorte gewährleistet [1]. Bisher etablierte E-MeOH-Standorte sind Kraftwerke (Gas-, Kohle-, Biomassekraftwerke sowie Müllverbrennungsanlagen), aber auch industrielle Anlagen wie Stahl- und Zementwerke, bei denen industrielle CO₂-haltige Abgase genutzt werden.

Kurze Darstellung

Die zukünftige Entwicklung der Methanol-Produktion und der Methanolanwendung hängt wesentlich von den normativen, technischen und ökonomischen Rahmenbedingungen ab. Darüber hinaus steht der Markt für erneuerbares Methanol als globaler Rohstoff im Wettbewerb mit der Produktion fossiler Brennstoffe, wobei politische Rahmenbedingungen hinsichtlich der CO₂-Besteuerung die Wirtschaftlichkeit maßgeblich beeinflussen können. Unter Berücksichtigung normativer Anforderungen kann Methanol im Verkehrssektor fossile Energieträger schrittweise ersetzen.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit erfolgte in regelmäßigen Meetings mit den beteiligten Projektpartnern. Die Partner stellten den jeweiligen Stand Ihrer Arbeitspakete vor. Die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete wurden von den Projektpartnern vorgestellt und von allen Partnern diskutiert.

In AP A wurde insbesondere mit dem gesamten Konsortium die erreichbaren Produktqualitäten diskutiert. Der Fokus wurde auf die Destillation des Rohmethanols gelegt, um die Auswirkung anwenderseitiger Reinheitsanforderungen auf den Aufwand der Stofftrennung zu diskutieren. Zur Diskussion stand die Möglichkeit, einen höheren Wassergehalt im Kraftstoff zuzulassen, wodurch mögliche Produktionseinsparungen erreicht werden sollten.

In AP D1 wurde Konsortium und assoziierten Partnern ein Workshop durchgeführt. In diesem Zusammenhang konnten die Ziel- und Umfangsdefinition und der Bilanzraum des Life Cycle Assessments besprochen werden.

Teil der Aufgabenstellung (AP D1) war zudem die Fragestellung, welche Komponenten neben Methanol eines M100-Kraftstoffs in der Ökobilanz betrachtet werden müssen. Dazu wurde zusammen mit dem TME eine Bachelorarbeit mit dem Titel „Potenzialanalyse bestehender Standards methanolbasierter Kraftstoffe zur flächendeckenden Einführung im deutschen Transportsektor“ betreut. Die Ergebnisse sollten Aufschluss über den Umfang und die Art der Additive in bestehenden M100-Kraftstoffnormen geben.

Die im Rahmen von AP C2.2 erzielten Ergebnisse flossen zur Modellierung der Nutzenphase in die LCA (AP D) ein. Dabei fand ein regelmäßiger Austausch zwischen FiW und TME statt.

Eingehende Darstellung

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 AP A – Methanolproduktion und Infrastruktur (FiW)

Arbeitspaket (AP) beschäftigte sich mit der Untersuchung der Produktionspfade erneuerbaren Methanols. Dabei wurden sowohl die bestehenden Technologieoptionen beleuchtet (A.1; A.2.1) als auch anschließend eine techno-ökonomische Potenzialanalyse (A.2.2) und labortechnische Versuche (A.2.3) durchgeführt. Abschließend wurden mittels einer Literaturrecherche der Umgang mit Methanol-Kraftstoffen hinsichtlich Toxizität und der Problematik der unsichtbaren Flamme, der Integration in die Infrastruktur und den Kraftstoffproduktionspfad bewertet (A.4, A.5).

Zur Herstellung von Methanol existieren verschiedene Produktionswege, die sich unter anderem durch die verwendeten Rohstoffe unterscheiden. Ungeachtet der verwendeten Rohstoffe zielt jedoch jeder Herstellungspfad darauf ab, ein Gemisch aus kohlenstoffhaltigen Molekülen (CO oder CO_2) und H_2 zu erzeugen. Zur Kennzeichnung des Ursprungs der verwendeten Rohstoffe wird dabei oft auf eine sogenannte „Farbenlehre“, in Anlehnung an die Farbenlehre des Wasserstoffs zurückgegriffen (vgl. Abbildung 2-1) [2, 4, 5].

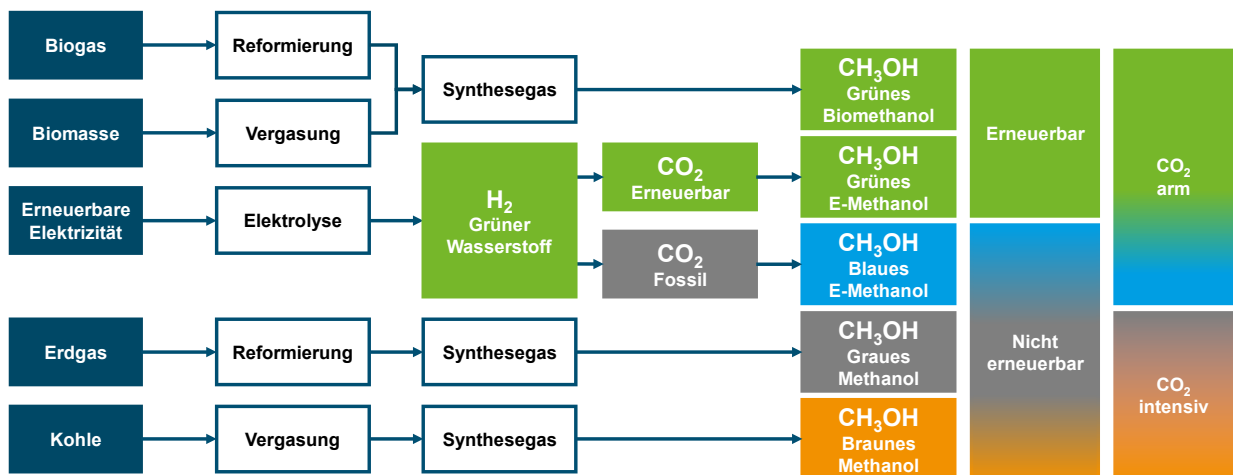


Abbildung 2-1: Farbenlehre der Methanolsynthese, eigene Darstellung nach [1]

2.1.1.1 AP A.1 – CO₂-Abscheidung

Für Methanol als organischer Alkohol bildet das Kohlenstoffatom die Grundlage. Im Falle der E-Methanolsynthese wird dieser über CO_2 zur Verfügung gestellt. Im Rahmen dieses Arbeitspakets wird daher zusammenfassend ein Überblick über bestehende Technologieanwendungen zur CO_2 -Gewinnung aufgeführt, welche anschließend als

Eingehende Darstellung

Grundlage für die techno-ökonomische und ökologische Bewertung der Methanolsynthese genutzt wird.

2.1.1.1.1 CO₂-Quellen

Für die Gewinnung von CO₂ kommen drei verschiedene Arten von Quellen in Frage. Unterschieden wird dabei zwischen biogenem, fossilem und atmosphärischem CO₂. Für den apparativem und energetischen Aufwand ist neben der Herkunft des CO₂ ebenfalls der Volumenanteil im Gasstrom relevant. Dieser bestimmt maßgeblich die Kosten der CO₂-Gewinnung und die anzuwendende Carbon-Capture-Technologie. Ferner spielt ebenfalls die mittel- bis langfristige Verfügbarkeit der CO₂-Punktquellen eine entscheidende Rolle. Während die Emissionen für Industriezweige wie die Zement- oder Stahlindustrie auf absehbare Zeit nicht abnehmen werden, ist davon auszugehen, dass vor allem fossile CO₂-emittierende Kraftwerke innerhalb der nächsten 20 bis 30 Jahre durch erneuerbare Energieerzeugungsanlagen schrittweise ersetzt werden.

Tabelle 2-1: Exemplarische Übersicht vorhandener CO₂-Quellen [6–10]

Art	CO ₂ -Quelle	CO ₂ -Anteil [Vol.-%]
Biogene CO ₂ -Punktquelle	Biogasanlagen	40–60
	Biogas-BHKW	3–12
	Müllverbrennungsanlage	6–18
Fossile CO ₂ -Punktquelle	Ammoniaksynthese	~100
	Wasserstoffproduktion	70–100
	Eisen- und Stahlindustrie	17–35
	Papierindustrie	7–20
	Zementanlagen	14–33
	Kohlekraftwerke (Rauchgas)	12–20
Atmosphärisches CO ₂	Atmosphäre (Direct Air Capture)	0,04

2.1.1.1.2 CO₂-Abscheidungstechnologien

Zur Herstellung von Methanol wird CO₂ in einer Reinheit von >99 % benötigt. Da CO₂ in den Abgasen der stationären CO₂-Punktquellen meist nur in Konzentration von unter 40 % vorliegt, sind kosten- und energieintensive Trennmethode notwendig, um die für die Weiterverarbeitung geforderte Reinheit zu erreichen. Die Auswahl der vorteilhaftesten Technologie zur Abscheidung von CO₂ aus Gasgemischen orientiert sich am Druck und dem CO₂-Anteil im Gasvolumen. Unterschieden wir dabei zum einen die Abtrennungstechnologie sowie die Einbindung in die bestehende Verfahrenstechnik.

Eingehende Darstellung

Absorptionsverfahren

Beim Absorptionsverfahren muss zwischen chemischer und physikalischer Absorption unterschieden werden. Absorptionsverfahren basieren auf der selektiven Lösung von Gasatomen in einem absorbierenden flüssigen Medium (Absorbens). Im Falle der chemischen Absorption wird CO_2 durch eine Reaktion intermediär kovalent an ein Molekül im Waschmittel gebunden. Im Gegensatz dazu wird CO_2 bei der physikalischen Absorption im Waschmittel gelöst, also durch intermolekulare Kräfte an das Waschmittel gebunden. Die physikalische Bindung wird in der Regel durch van-der-Waals-Kräfte verursacht, während die chemische Absorption kovalente chemischen Bindungen aufweist. Durch anschließende thermisch- oder druckinduzierte Desorption des Waschmittels kann das CO_2 als konzentrierter Produktstrom abgetrennt werden, um das Waschmittel für eine erneute Beladung vorzubereiten. Die wichtigsten chemischen Waschmittel sind Amine, Aminosäuresalze und Karbonate, während in der physikalischen Absorption meist Waschmittel wie Selexol® und Rectisol® zum Einsatz kommen. [11, 12].

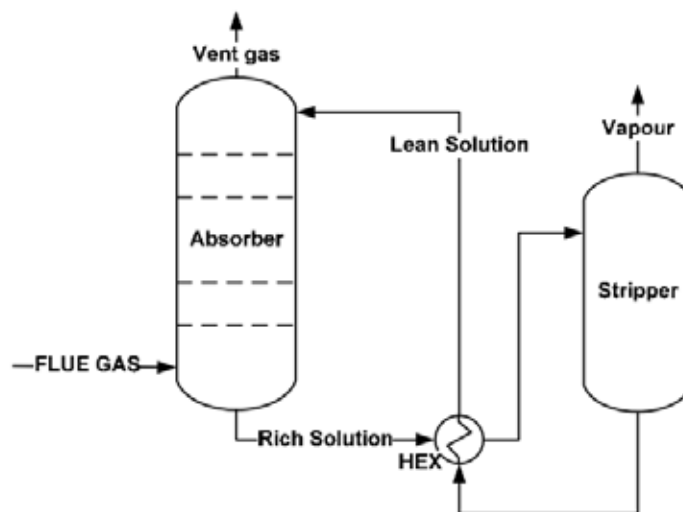


Abbildung 2-2: Fließbild einer Absorptionseinheit mit Ab- und Desorber, entnommen aus Abu-Zahra [11]

Absorptionsverfahren stellen keine besonderen Anforderungen an die Beschaffenheit des CO_2 -haltigen Gasstroms und können deshalb nahezu universell nach dem End-of-Pipe-Prinzip im Post-Combustion-Betrieb eingesetzt werden. Die konventionelle Absorption wird daher schon seit über 10 Jahren industriell eingesetzt und gilt mit einem TRL von 9 als ausgereift. Forschungsbedarf besteht in der Reduktion des Energiebedarfs für die Regeneration des Absorptionsmittels. Zum Einsatz kommen sollen dabei zum Beispiel wasserreduzierte organische (TRL 4–7) oder ionische

Eingehende Darstellung

Waschmittel (TRL 2–3), um den Wärmebedarf für die Wassererwärmung zu senken oder die CO₂-Beladungsintensität zu erhöhen [13].

Adsorptionsverfahren

Anders als bei der Absorption werden während der Adsorption die Moleküle ausschließlich durch physikalische Kräfte an der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) gebunden. Bedingt durch van-der-Waals Kräfte haften die Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens. Die Adsorption ist ein dynamischer Gleichgewichtsprozess zwischen der Adsorption und der gegenläufigen Desorption. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand und die daraus resultierende Beladung des Adsorbens wird maßgeblich durch den vorherrschenden Druck und die spezifische Oberfläche des Adsorbens beeinflusst. Beispiele für Adsorbentypen sind Zeolithe und Aktivkohle.

Die Vorteile von druckgetriebene Adsorptionsverfahren kommen insbesondere zum Tragen, wenn die CO₂-haltigen Gasgemische Prozesse bereits mit hohem Druck verlassen. Die Druckwechsel-Adsorption ist die Technologie der Adsorptionsverfahren mit dem höchsten technologischen Reifegrad und wird bereits im industriellen Maßstab eingesetzt (TRL 9). Anwendungen bestehen sowohl im Post-Combustion als auch im Pre-Combustion-Modus [7, 13].

Verfahren mit Gas-Feststoff-Reaktionen

Bei Gas-Feststoff-Reaktionen wird die chemische Bindung von CO₂ in einem Feststoff nutzbar gemacht. Das typischste Verfahren ist die Reaktion von CO₂ mit Calcium, welches dann als Carbonat gebunden wird. Dabei wird Calciumoxid (CaO) verwendet, welches unter Aufnahme von CO₂ zu Calciumcarbonat (CaCO₃) reagiert. Durch anschließende Zufuhr von thermischer Energie lässt sich das CaCO₃ wieder in CaO und CO₂ auftrennen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, ähnlich wie beim Absorptionsverfahren die notwendige energieintensive thermische Regeneration des CO₂ Bindemittels. Nach Angaben des Global CCS Institutes befinden sich diese Verfahren mit einem TRL von 5- 7 aktuell in der Demonstrationsphasen [7, 13].

Kryogenverfahren und Kondensation

Kryogenverfahren basieren auf der Differenz von Kondensations- und Sublimationspunkten von Gaskomponenten in einem CO₂-haltigen Gasgemisch. Durch Einstellen geeigneter Temperaturen lassen sich Komponenten mit höhere Kondensationstemperatur als CO₂ effektiv durch Kondensation abtrennen. Das Verfahren ist jedoch nur limitiert anwendbar, da sich keine Komponente mit einer niedrigeren Kondensationstemperatur als CO₂ im Gasgemisch befinden darf. Da z. B. Stickstoff eine niedrigere Kondensationstemperatur als CO₂ besitzt, ist diese Methode zur Abtrennung von CO₂ aus Luft ungeeignet [7, 13].

Eingehende Darstellung

Membranverfahren

Membranverfahren können zur Trennung von Atomen und Molekülen genutzt werden. Membrantrennverfahren sind ausschließlich physikalisch und basieren auf dem Größenunterschied der Komponenten in Gasgemischen. Triebkraft für die gezielte Permeation von CO_2 -Molekülen durch eine Membran ist die angelegte Druckdifferenz oder ein vorherrschender Konzentrationsgradient. Für den Betrieb einer Membrananlage wird daher ausschließlich Kompressionsenergie in Form von elektrischer Energie benötigt. Membranverfahren benötigen keine komplizierten Anlagen, sind flexibel einsetzbar und besitzen einen vergleichsweise geringen Energiebedarf, da keine Zufuhr thermischer Energie notwendig ist. Um große Stoffströme verarbeiten zu können, werden Membrane mit sehr großen Oberflächen benötigt, was mit einem signifikant hohen Platzbedarf verbunden ist. Aus diesem Grund ist neben der Forschung von selektiveren Membranmaterialien auch die Entwicklung neuer Membranmodule mit verbesserten Packungsdichten Gegenstand aktueller Forschung. Membranverfahren zur CO_2 -Abtrennung befinden sich zwar noch im Entwicklungsstadium, gelten jedoch jetzt schon als vielseitig Alternative zu den etablierten CO_2 -Abscheidemethoden. Da für jeden Anwendungsfall unterschiedliche spezialisierte Membrankonfigurationen benötigt werden, ist für Membranverfahren eine hohe Spanne von 2- 9 für das TRL anzugeben [13, 14]

Direct Air Capture (DAC)

Mittels DAC kann CO_2 direkt aus der Atmosphäre abgeschieden werden. Besondere Herausforderungen bei der Abtrennung entstehen vornehmlich durch den verglichen mit CO_2 -Punktquellen niedrigeren mittleren CO_2 -Volumenanteil von knapp 400 ppm. Bestehende Technologie werden grundsätzlich unterschieden zwischen flüssigen und festen Absorptionsmitteln. Schematisch besteht jedes Verfahren aus einer Sorbens- sowie einer Regenerationseinheit, in welchen das CO_2 zuerst selektiv gebunden und anschließend als hoch konzentrierter Produktstrom desorbiert wird [9, 13].

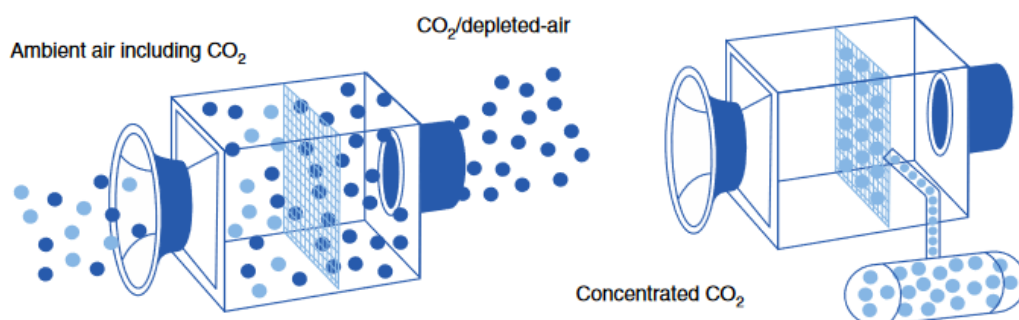


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der DAC-Technologie, entnommen aus Deutz et al. [15]

Eingehende Darstellung

2.1.1.2 AP A.2 - Methanolsynthese

Das AP 2 beinhaltet mehrere Teilarbeitsschritte. Zuerst wurden die theoretischen Grundlagen der erneuerbaren Methanolsynthese erfasst und vorgestellt (A.2.1). Anschließend wurden sowohl systemtheoretische, techno-ökonomische (A.2.2) als auch labortechnische Untersuchungen (A.2.3) der Methanolsynthese durchgeführt.

2.1.1.2.1 AP A.2.1 – Theoretische Grundlagen der Methanolsynthese

Methanol gilt als etablierte Plattformchemikalie. Im letzten Jahrzehnt ist insbesondere die Erforschung neuer, emissionsarmer Produktionswege in den Fokus diverser Forschungsvorhaben gerückt. Die beiden prominentesten Lösungen, die Synthese Biomethanolsynthese aus Biogas und Biomasse sowie die E-Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ werden in AP A.2.1 vorgestellt.

2.1.1.2.1.1 Methanol: Etablierte Plattformchemikalie und zukünftiger Kraftstoff

Im Jahr 2019 wurden weltweit ca. 98 Mt_{Methanol} für industrielle Anwendungen synthetisiert. Methanol zählt damit zu den meistverwendeten organischen Chemikalien weltweit. Von der globalen Nachfrage 2019 entfielen 69 % auf die Produktion von Chemikalien und 31 % auf die methanolbasierte Kraftstoffherstellung (vgl. Abbildung 2-4).

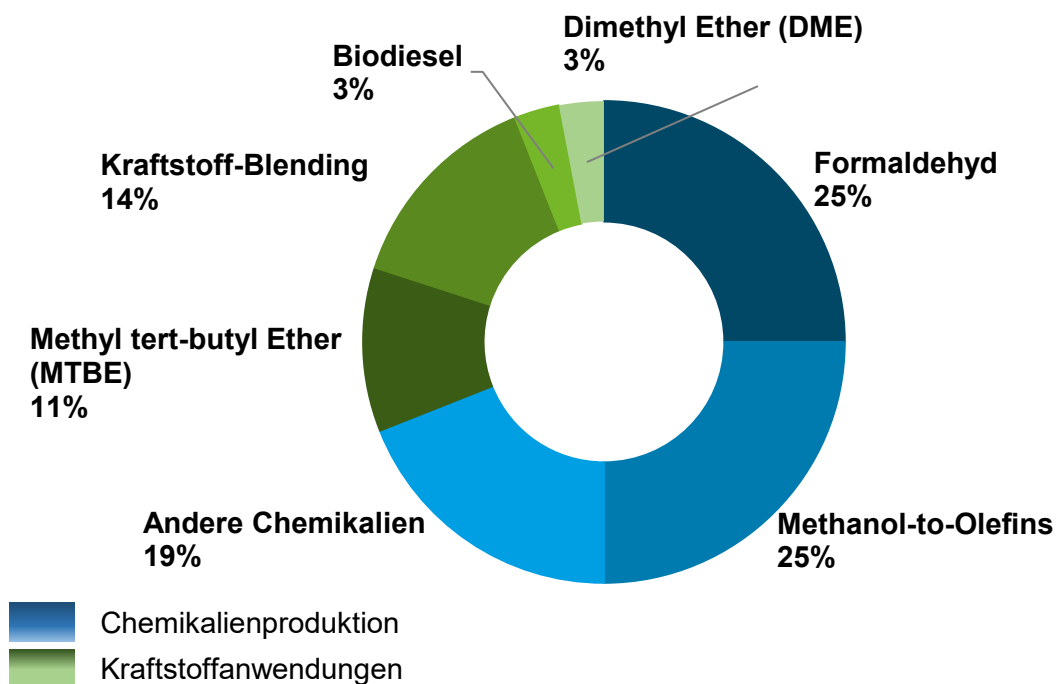


Abbildung 2-4: Globale Verteilung der Anwendungsbereiche von Methanol zur industriellen Chemikalienproduktion und zur Kraftstoffherstellung im Jahr 2019 [1]

Eingehende Darstellung

Auf Grund seiner hervorragenden Eigenschaften als vielfältige Plattformchemikalie und die Anwendungsmöglichkeiten als Kraftstoff hat sich die Methanolproduktion im letzten Jahrzehnt mehr als verdoppelt. Da Methanol schon seit vielen Jahrzehnten industriell hergestellt wird, existieren bereits eine ausgeprägte Infrastruktur, ein etablierter globaler Markt und umfassende Grundkenntnisse zu entsprechenden Stoffeigenschaften und Technologien [1, 2, 4, 16].

Zur Nutzung eines Kraftstoffes im Transportsektor ist eine der wichtigsten Kennzahlen die volumetrische Energiedichte. Im Vergleich zu gasförmigen Kraftstoffen und Batterien erreichen die flüssigen Kraftstoffe (Methanol, Ethanol, Flüssig-Kohlenwasserstoffe) deutlich höhere volumetrische Energiedichten (vgl. Abbildung 2-5). Obwohl die herkömmlichen fossilen Flüssig-Kohlenwasserstoffe eine doppelt so hohe volumetrische Energiedichte wie Methanol besitzen, können Methanol-Motoren durch dessen höhere Oktanzahl von 109 größere Verdichtungsverhältnisse erreichen. Aus diesem Grund besitzen methanolkompatible Motoren im Allgemeinen einen besseren Wirkungsgrad, was die geringere volumetrische Energiedichte teilweise kompensiert [17, 18]

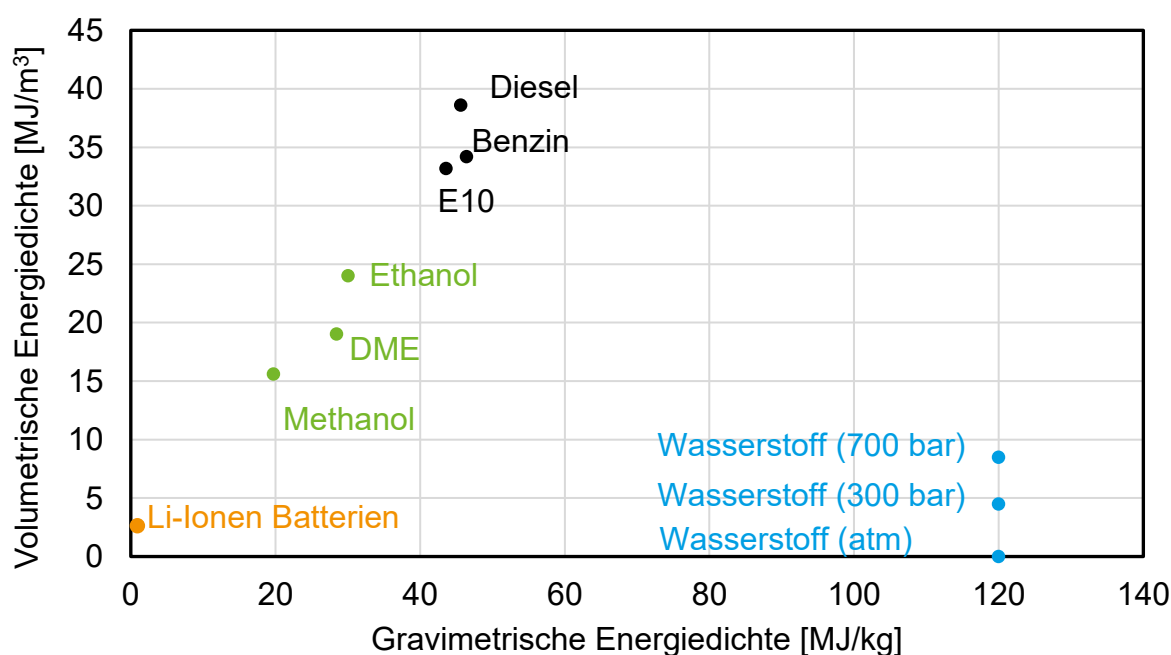


Abbildung 2-5: Vergleich der Energiedichten verschiedener Kraftstoffe zur Verwendung im Transportsektor

Methanol lässt sich direkt als Kraftstoff einsetzen oder mit fossilen konventionellen Kraftstoffen zu sogenannten „Blends“ vermischen. Diese Kraftstoff-Blends können, als sogenannte Drop-in-Kraftstoffe, bereits in konventionellen oder modifizierten Verbrennungsmotoren eingesetzt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, die

Eingehende Darstellung

technischen Grundlagen der bereits etablierten Verbrennungsmotoren zu nutzen und zeitgleich fossile Kraftstoffe schrittweise zu substituieren. Darüber hinaus sind die Abgase der Methanol-Verbrennung im Vergleich zu Benzin oder Diesel nahezu frei von Rußemissionen und besitzen einen deutlich geringeren Anteil an umweltschädlichen Schwefeloxiden (SO_x) und Stickoxiden (NO_x). Gegenüber konventionellen Kraftstoffen wird in diesem Zusammenhang oft von einer „sauberen“ Verbrennung gesprochen. Methanol ist außerdem unter Umgebungsbedingungen flüssig und kann daher ähnlich wie die bestehenden fossilen Kraftstoffe kostengünstig und risikoarm transportiert und gelagert werden. Die Handhabbarkeit ist vergleichbar mit der von Diesel oder Benzin [17–19].

Flüssige synthetische Kraftstoffe können somit mit geringem Aufwand zeitnah in die bestehenden Anwendungsroutinen und die existierende Kraftstoffinfrastruktur eingebunden werden. Die Verwendung von synthetischen flüssigen Kraftstoffen würde es kurzfristig ermöglichen, die bestehenden Strukturen zum Großteil auf dem heutigen Stand zu belassen und nur mit geringen technischen Anpassungen unmittelbar zu nutzen.

2.1.1.2.1.2 Graues und braunes Methanol

Zum jetzigen Zeitpunkt wird das weltweit produzierte Methanol zu ca. 33 % aus Kohle und zu 66 % aus Erdgas synthetisiert. Durch den Vergasungs-, respektive Reformierungsprozess wird dabei Synthesegas, ein Gemisch aus CO_2 , CO und H_2 erzeugt, welches dann zu grauem (Rohstoff: Erdgas), bzw. braunem Methanol (Rohstoff: Kohle) reagiert. Auf Grund seines fossilen Ursprungs ist graues und braunes Methanol nicht erneuerbar und ist daher nicht zur Herstellung emissionsarmer Kraftstoffalternativen geeignet [1].

Bei der Herstellung des Methanols durch Kohle wird im ersten Schritt ein Synthesegas durch eine Vergasung gewonnen, die eine Kombination aus Oxidation sowie weiteren und Dampfbehandlung bei hohen Temperaturen (800-1800 °C) darstellt [2, 20].

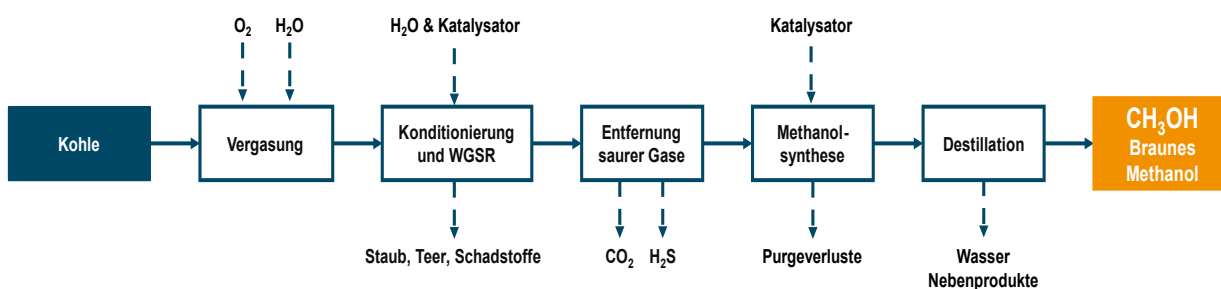


Abbildung 2-6: Vereinfachte Darstellung der Methanolsynthese aus Kohle [1]

Eingehende Darstellung

Dabei wird die exotherme partielle Oxidation mit Reinsauerstoff genutzt, um die Energie für die endothermen Vergasungsreaktionen bereit zu stellen. Im Detail laufen dabei parallel die folgenden Reaktionen ab.



Das produzierte rohe Synthesegas benötigt anschließend sowohl eine intensive Vorbehandlung als auch eine aufwendige Konditionierung und Anpassung, zur Entfernung von Verunreinigungen wie Teer, Staub und anorganischen Schadstoffen. Bei der Vergasung von Kohle weist das gewonnene Synthesegas einen sehr hohen Anteil von Kohlenstoffen (CO und CO₂), bei gleichzeitig nur sehr geringen Anteilen von Wasserstoff auf. Da das Synthesegas, zur Realisierung einer optimal ablaufenden Methanolsynthese, gemäß der Formel 2-7, einen Stöchiometriewert SN von mindestens 2,03 aufweisen sollte, muss dem Synthesegas Wasserstoff zugeführt werden [2].

$$SN = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2,03 \qquad 2-7$$

Dies wird durch die sogenannte Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR) realisiert. Hier wird dem Synthesegas Wasserdampf zugeführt, wodurch gemäß der Formel 2-8, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff entstehen. Somit kann die Menge des Wasserstoffes im Synthesegas erhöht wird. Die WGSR läuft bei einer Temperatur von 375 °C und einem Druck von 40 bar ab [21, 22].

Eingehende Darstellung



Das konditionierte Synthesegas kann anschließend in einem Methanolreaktor, durch einen katalytischen Prozess, gemäß der beiden Reaktionsgleichungen 2-9 und 2-10, in Methanol umgewandelt werden [2]. Dazu wird das Synthesegas unter Verwendung von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren bei 200-300 °C und 50-100 bar zu Rohmethanol umgesetzt, welches anschließend durch Kondensation und Rektifikation aufgereinigt wird [20].



Die Herstellung von Methanol aus Erdgas lässt sich im grundlegenden mit drei Schritten beschreiben. Zuerst wird das im Erdgas enthaltene Methan zu Synthesegas reformiert [2, 22].

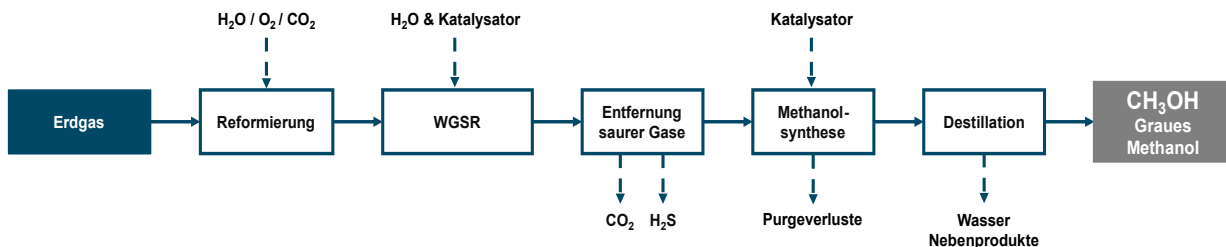


Abbildung 2-7 Schematische Darstellung der Methanolsynthese aus Erdgas [1]

Die drei grundlegenden Reaktionsmechanismen sind dabei die Dampfreformierung (SMR; 2-11), die autotherme Reformierung (ATR; 2-12) und die trockene Reformierung (DMR; 2-13) [23].



Eingehende Darstellung

Bedingt durch die Stöchiometrie der verschiedenen Reformierungsarten, besitzt das entstehende Synthesegas unterschiedliche Stöchiometriewerte. Während die Dampfreformierung im Allgemeinen durch den Einsatz von Wasser zu einem Wasserstoffüberschuss führt, besitzt das Synthesegas aus der trockenen Reformierung ein Wasserstoffdefizit. Die Anpassung des Stöchiometriewerts erfolgt nachgeschaltet durch zum einen die Hinzugabe von Wasserstoff oder die Abtrennung von CO_2 . Das resultierende Synthesegas wird anschließend identisch zum Synthesegas aus Kohle in Methanol umgewandelt und destilliert.

2.1.1.2.1.3 Blaues und grünes E-Methanol

Die Produktion von blauem und grünem Methanol stellen das restliche ca. 1 % der bestehenden Methanolproduktion dar. Beim grünen Methanol ist zwischen Biomethanol und E-Methanol zu unterscheiden. Während beim Biomethanol Synthesegas durch Biomasse-Vergasung oder Biogas-Reformierung hergestellt wird, wird beim E-Methanol die direkte Synthese aus grünem Wasserstoff und CO_2 nach Reaktionsgleichung 2-10 angestrebt.

Namensgebend für diesen Pfad die Nutzung von elektrolysebasiertem, bzw. strombasiertem erneuerbaren Wasserstoff. Sofern das verwendete CO_2 ebenfalls erneuerbaren Ursprungs ist, wird von grünem E-Methanol gesprochen. Unter einem erneuerbaren regenerativen Ursprung sind atmosphärische (Direct Air Capture) oder biogene Kohlenstoffquellen, wie Biogasanlagen oder Müllverbrennungsanlagen zur verstehen.

Blaues Methanol stellt einen Mittelweg dar, bei dem erneuerbares H_2 aus der Wasserelektrolyse und einem reinen CO_2 -Strom aus fossilen Quellen verwendet wird. Damit blaues Methanol dennoch als emissionsarm einzustufen ist, muss das CO_2 aus bereits existierenden, unvermeidbaren CO_2 -emittierenden Punktquellen stammen. Unter stationären CO_2 -emittierenden Punktquellen fallen jegliche bereits vorhandenen Anlagen, wie z. B. Stahl- und Zementwerke, bei denen ein stetiger, unvermeidbarer CO_2 -haltiger Abgasstrom anfällt. Obwohl blaues Methanol daher nicht als erneuerbar gilt, besitzt es durch die Reduzierung des fossilen Rohstoffeinsatzes ebenfalls das Potenzial für signifikante Emissionseinsparungen.

Direkte E-Methanolsynthese

Die direkte Methanolsynthese (vgl. Abbildung 2-8) erfolgt durch direkte Hydrierung von CO_2 zu Methanol (CH_3OH), Wasser (H_2O). Dabei entstehend in geringen Mengen Nebenprodukte wie Methan, höherwertige Alkohole oder Formaldehyd. Die Reaktion läuft bei Temperaturen von 210 bis 260 °C und Drücken von 75 bis 80 bar ab [24, 25]. Typischerweise wird ein $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und ein molares Verhältnis von H_2 zu CO_2 von etwa 3 zu 1 genutzt [21, 26]. Ein wesentliches Merkmal der direkten

Eingehende Darstellung

Synthese von Methanol aus H_2 und CO_2 ist die äquimolare Bildung von Wasser als Nebenprodukt.

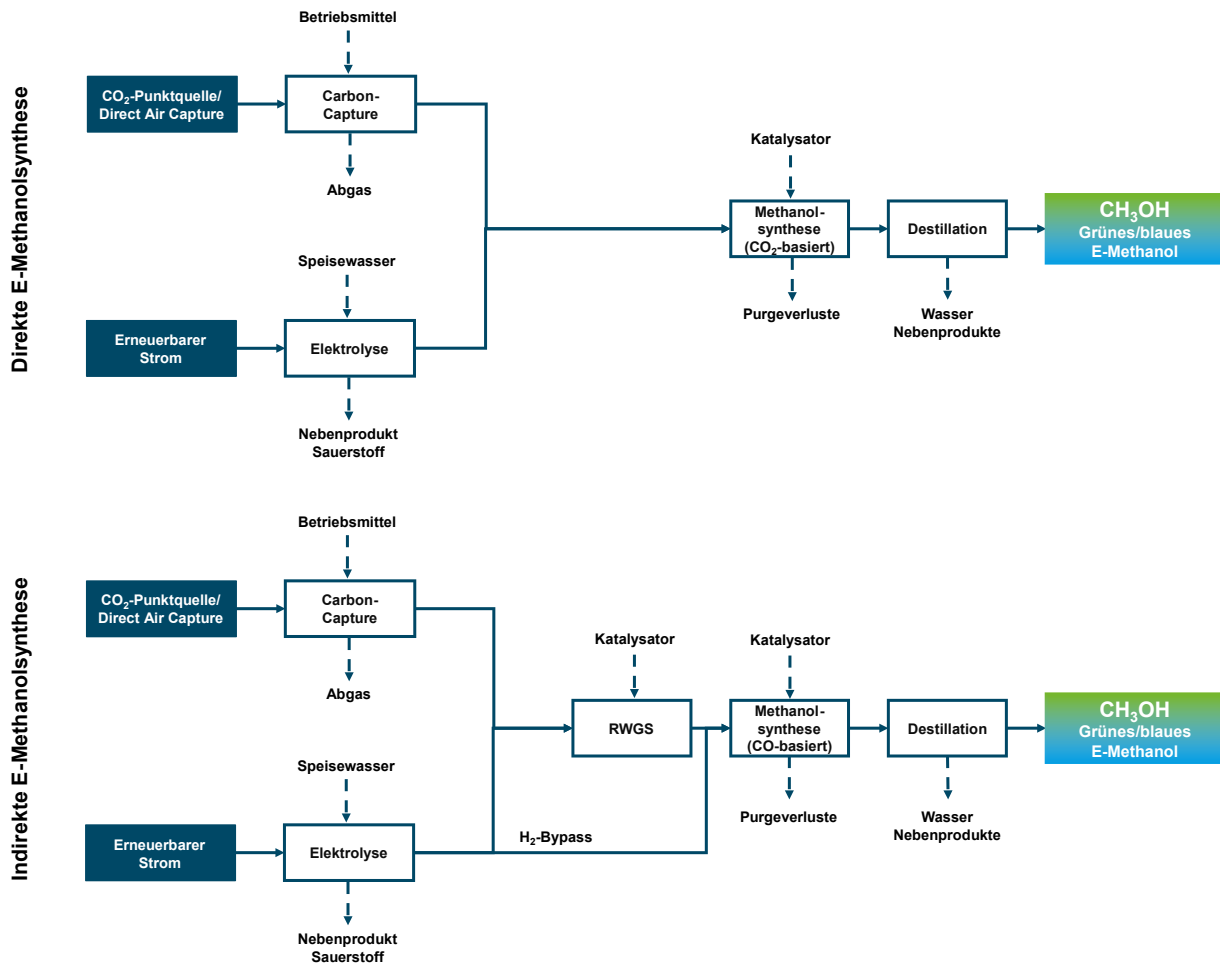


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der direkten und indirekten E-Methanolherstellung [1]

Dies steht im Kontrast zur Nutzung von CO und H_2 , bei welchem Wasser in deutlich geringeren Mengen als Nebenprodukt anfällt. Infolgedessen ist für die Aufreinigung des Methanols durch die erhöhten Wassermengen im Allgemeinen mit einem erhöhten Energieaufwand Methanolaufreinigung zu rechnen.

Indirekte E-Methanolsynthese

Die indirekte Hydrierung von CO_2 über die Reverse Water Gas Shift Reaktion (RWGS) wird als CAMERE-Prozess bezeichnet. Der Einsatz eines RWGS-Reaktors ermöglicht die Umwandlung von einem Großteil des CO_2 in CO (ca. 60 % [27]), wodurch anschließend eine hauptsächlich konventionelle CO -basierte Methanolsynthese durchgeführt werden kann. Hauptmotivation zur Durchführung der zweistufigen indirekten Methanolsynthese ist, ist das deutlich verringerte Potenzial zur Bildung von Wasser als Nebenprodukt während der Methanolsynthese. Wasser kann zum einen den

Eingehende Darstellung

Katalysator deaktivieren, zum anderen den anschließenden energetischen Aufwand der Stofftrennung deutlich erhöhen. Durch die geringeren Volumenströme können zudem kleinere Methanolreaktoren eingesetzt werden. Andererseits wird die Reaktion um eine Zwischenstufe ergänzt, was zu zusätzlichem apparativem und energetischem Aufwand führt.

Im Folgenden wird der Prozess kurz beschrieben. Zunächst wird durch die RWGS-Reaktion aus H_2 und CO_2 Syngas hergestellt. Das produzierte Syngas besteht aus H_2 , CO , CO_2 und Wasserdampf. [28, 29].



Aufgrund des exothermen Charakters der Reaktion sind für die Reaktion Temperaturen zwischen 500 und 800 °C notwendig. Bedingt durch die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung sind für die Gleichgewichtsreaktion bereits geringe Drücke von 16 bis 20 bar ausreichend [28, 29]. Bei höherem Drücken wird vermehrt Methan (CH_4) als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet. Als Katalysator wird mit ZrO_2 dotiertes ZnO/Al_2O_3 eingesetzt [30]. Das entstehende Syngas wird abgekühlt und Wasser via Kondensation vor der eigentlichen Methanolsynthese bereits zum Großteil entfernt. Durch Zugabe von weiterem H_2 kann die Syngas Zusammensetzung entsprechend des Stöchiometriefaktor SN auf ein H_2 zu CO Verhältnis von 2:1 eingestellt werden [30]. Die erste Stufe der Reaktion, die RWGS-Reaktion und ihre Aufreinigung haben ein TRL von 6 [31]. Darauf folgt die konventionelle, technisch ausgereifte CO -basierte Methanolsynthese, mit einem TLR von 9 [32].

Herstellung von H_2 durch Elektrolyse

Die Erzeugung von H_2 mittels Elektrolyse ist innerhalb des letzten Jahrzehnts als eine Schlüsseltechnologie der Energiewende besonders in den Fokus bestehender bundesweiter Forschungsvorhaben gerückt. Das Potenzial, überschüssigen Strom aus erneuerbaren Energien in effizienten Elektrolyseuren in speicherfähiges Gas (Power-to-Gas, PtG) oder in weiteren Verfahrensschritten in Flüssigkeiten umzuwandeln (Power-to-Liquid, PtL), gewinnt mit steigendem Anteil erneuerbarer Energien am Strommix an Bedeutung. Zum jetzigen Zeitpunkt haben sich drei technische Umsetzungsmöglichkeiten zur strombasierten Wasserstofferzeugung herauskristallisiert, die eine ausreichende Technologiereife besitzen. In Tabelle 2-2 sind dazu die relevantesten Elektrolysetechnologien und deren Schlüsselcharakteristika gegenübergestellt.

Eingehende Darstellung

welche als organischer Dünger ausgebracht werden kann [37]. Anschließend müssen in einer Entschwefelungseinheit jegliche schwefelhaltigen Komponenten abgeschieden werden, weil diese bereits im niedrigen ppm-Bereich zu einer Vergiftung der Katalysatoren im Methanolreaktor führen.

Da Biogas in der Regel einen CO_2 -Anteil von 40 bis 60 Vol.-% aufweist, liegt im Vergleich zur direkten Verwendung von Erdgas (< 1 Vol.-% CO_2 -Anteil) mit Blick auf die Reformierung zu Synthesegas ein Kohlenstoffüberschuss vor. Um dem Stöchiometriewert SN von 2,03 für optimale Synthesebedingungen zu genügen, muss daher entweder CO_2 vorab abgeschieden (Biogas zu Biomethan) oder nach der Reformierung H_2 hinzugefügt werden. Sobald das Synthesegas auf einen Stöchiometriewert SN von 2,03 konditioniert wurde, wird die CO-basierte Methanolsynthese durchgeführt. Die weiteren Schritte sind analog zur Synthese des grauen erdgasbasierten Methanols.

Biomethanolherstellung aus Biomassevergasung

Die andere Möglichkeit zur Herstellung von Bio-Methanol ist die direkte Vergasung fester Biomasse, mittels Vergasungstechnologie. Vor dem Eintritt der Biomasse in den Vergaser wird das Material einer Vorbehandlung in Form einer Trocknung und einer Zerkleinerung unterzogen.

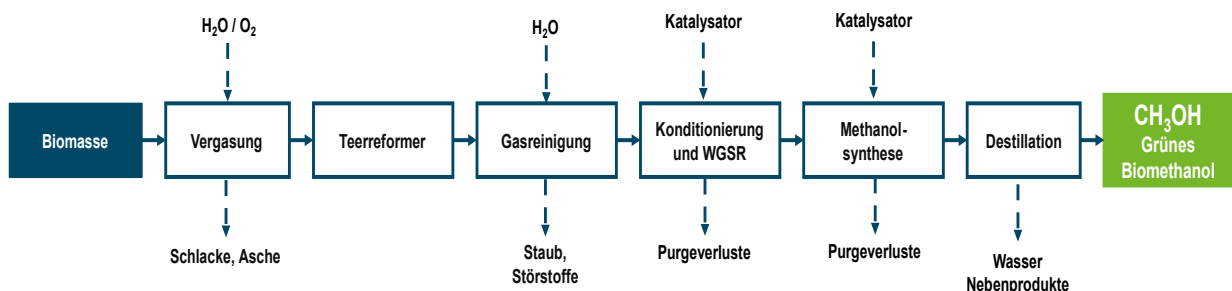


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der Biomethanolproduktion mittels Biomassevergasung [1]

Die homogenisierte Biomasse wird anschließend in den Vergaser gegeben und in ein Synthesegas überführt, das überwiegend CO , H_2 sowie CO_2 und Wasser beinhaltet. Das rohe Synthesegas benötigt ebenfalls eine intensive Nachbehandlung zur Entfernung von Verunreinigungen und Schadstoffen. Die Entschwefelung des Synthesegases ist vor dem Eintritt in die Methanolanlage, in Bezug auf den Katalysator, zwingend erforderlich. Entsprechend der Zusammensetzung des generierten Synthesegases ist eine Konditionierung mittels der WGSR notwendig. Die anschließende CO-basierte Methanolsynthese erfolgt anschließend identisch zur konventionellen Methanolsynthese aus Kohle und Erdgas [38].

Eingehende Darstellung

2.1.1.2.2 AP A.2.2 – Techno-ökonomische Bewertung der erneuerbaren Methanolsynthese

2.1.1.2.2.1 Methodik der techno-ökonomische Analyse

Im Rahmen der techno-ökonomischen Analyse wurden die Herstellung von Biomethanol aus Biogas sowie die E-Methanolherstellung aus CO₂ und H₂ für verschiedene Szenarien untersucht. Im ersten Schritt wurden zum einen der Bilanzraum sowie die Kennzahlen zur Bewertung der Methanolproduktion definiert. In einer anschließenden Sensitivitätsanalyse wurden der Einfluss verschiedener Parameter auf Methanol-Gestehungskosten (Levelized Cost of Methanol; LCOM) dargestellt.

2.1.1.2.2.1.1 Definition des Bilanzraums

Für die Durchführung der techno-ökonomischen Analyse wurde als Bilanzraum der sogenannte Well-to-Tank-Bilanzraum gewählt. Dies beinhaltet die Herstellung des Methanols vom Rohstoff zur Lagerung im Tank vor der letztendlichen Betankung. Als funktionellen Einheit können dabei entweder der Energiegehalt des Kraftstoffs oder eine Normierung pro Kilogramm verwendet werden. Weiterhin gilt, dass Methanol in dieser Berechnung vereinfacht als Reinkraftstoff (M100) angesehen wurde. Ein weiteres Blending, bzw. die Hinzugabe von Additiven wurde nicht berücksichtigt.

Well-to-Tank Bilanzraum für LCOM-Berechnung

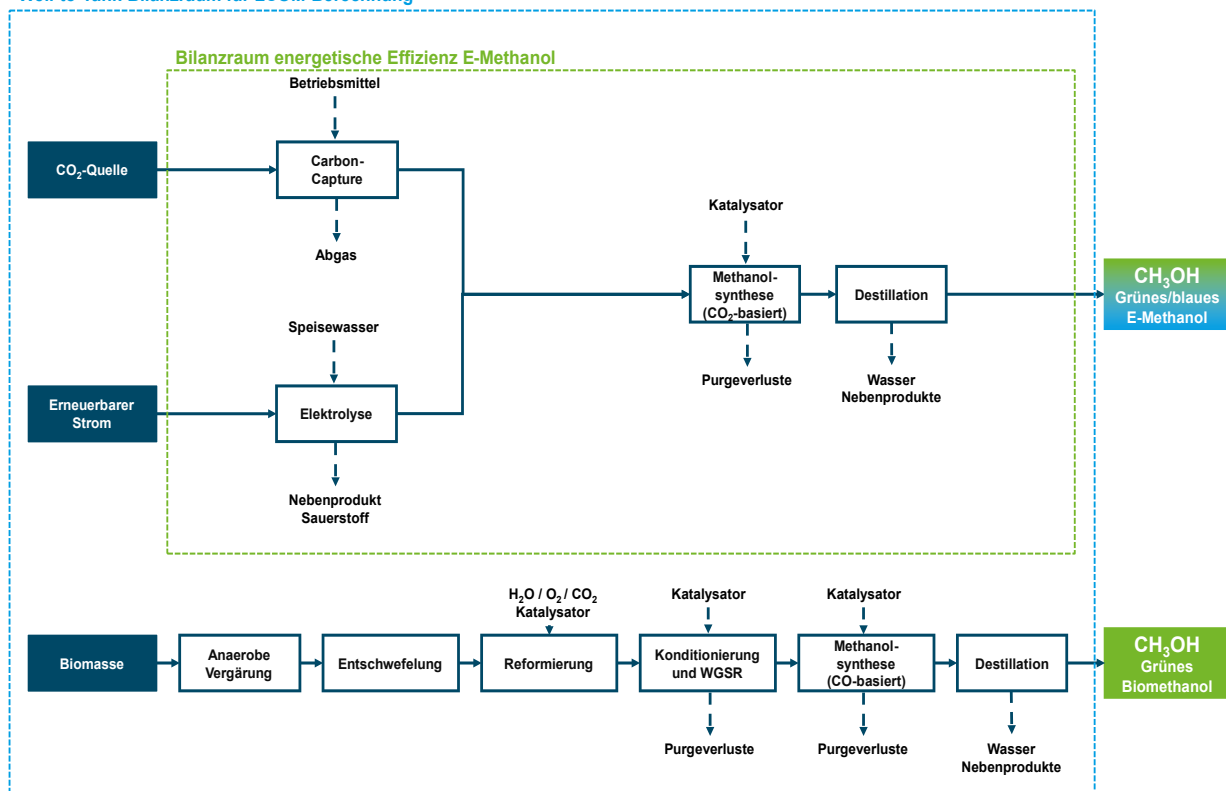


Abbildung 2-11: Darstellung des Well-to-Tank Bilanzraums der techno-ökonomische Analyse

Eingehende Darstellung

2.1.1.2.2.1.2 Methanolgestehungskosten (LCOM)

Im ersten Schritt der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden zunächst die Kosten aufgeteilt in Investitionskosten (CapEx) und Betriebskosten (OpEX) ermittelt. Die Betriebskosten wurden anschließend noch unterschieden zwischen fixen (FCP) und variablen Betriebskosten (VCP) worden. Darauf aufbauend wurden dann die durchschnittlichen Gestehungskosten des Methanols über die gesamte Lebensdauer der Anlage ermittelt.

Die Levelized Cost of Methanol (LCOM) berechnen die Gestehungskosten des Methanols, die durchschnittlich über die gesamte Lebensdauer der Anlage anfallen, damit der Nettobarwert der Gesamtinvestition null ist. Mit jährlichen Abzinsungsfaktoren wird der Zeitwert von Geldflüssen berücksichtigt. Aus diesem Grund wird die Berechnung des LCOM als Teil der dynamischen Investitionsrechnung angesehen und beruht auf der Kapitalwertmethode. Zur Berechnung der LCOM wurde in Anlehnung an die „Levelized Cost of Hydrogen“ folgender Ausdruck verwendet [39]:

$$LCOM = \frac{CapEx + \sum_{n=1}^N \frac{\sum_{i=1}^I B_{n,i} (1 + a_i)^{n-1}}{((1 + r) * (1 + \beta))^n}}{\sum_{n=1}^N \frac{m_{MeOH_n}}{((1 + r) * (1 + \beta))^n}} \quad 2-15$$

Im Zähler wurden die Gesamtkosten des Prozesses, aufgeteilt auf die Investitionskosten CapEx und die abgezinsten gesamten Betriebskosten $B_{n,i}$ über die gesamte Lebensdauer N der Anlage für pro Jahr n anfallenden Kostenpositionen i berechnet. Um die Preissteigerung eines Produktes darzustellen, wurde ein Preiseskalationsfaktor a_i in die Berechnung miteinbezogen. Diese wurden anschließend durch die jährliche, produzierte Masse an Methanol m_{MeOH_n} und durch die kalkulatorische Abzinsung r sowie dem Inflationsfaktor β nach VDI-Richtlinie 6025 geteilt [40]. Da die LCOM die vollständigen anfallenden Kosten über die gesamte Lebensdauer der Anlage, bezogen auf die jährlich produzierte Menge, einbezieht, eignen sich die LCOM besonders, um die gesamtheitliche wirtschaftliche Effizienz verschiedener Herstellungsprozesse des gleichen Produkts zu bewerten. Liegen die LCOM oberhalb des marktüblichen Preisniveaus, lässt sich sagen, dass der betrachtete Prozess weniger wirtschaftlicher ist als die marktüblichen Vergleichsprozesse.

Investitionskosten

Die gesamten Investitionskosten (CapEx) bestehen aus mehreren Komponenten und konnten überschlägig nach der Faktor-Methode von Towler und Sinnott bestimmt werden [41].

Eingehende Darstellung

$$CapEx = ISBL + OSBL + Engineering + Unvorhergesehenes + Betriebskapital \quad 2-16$$

Die Inside Battery Limits (ISBL) enthalten dabei alle Kosten, welche die Lieferung und Installation der eigentlichen Anlagenkomponenten betreffen. Kosten, welche außerhalb dieses Betrachtungshorizontes liegen, wie zum Beispiel die Vorbereitung von Baugrund und Infrastruktur werden als Outside Battery Limits (OSBL) bezeichnet und werden anteilig an den ISBL berechnet. Die Kosten für die Engineering-Leistung, Kosten für Unvorhergesehenes und das Betriebskapital werden als Prozentsatz zu den ISBL und den OSBL bestimmt. Benötigt werden diese Faktoren, sofern in der Literatur nicht bereits die vollständigen CapEx für eine Anlage gegeben sind. Entsprechend der Kostenangabe in der Literatur oder Kostenrechnern von Simulationsmodellen gegeben sind, müssen anschließend die restlichen Kostenkomponenten mit Faktoren ergänzt werden.

Tabelle 2-3: Faktoren für Kostenberechnung nach Towler et al [41].

Komponente	Kosten in Literatur	Quelle	Faktor OSBL anteilig von ISBL	Faktor Engineering anteilig von ISBL + OSBL	Faktor Unvorherge- sehenes anteilig von ISBL + OSBL	Faktor Betriebskapital anteilig ISBL + OSBL
Elektrolyse (AEL)	CapEx	[34]	0	0	0	0
Elektrolyse (SOEC)	CapEx	[34]	0	0	0	0
CO ₂ -Abscheidung (ProSimPlus)	ISBL		0,3	0,2	0,1	0,15
Methanol-synthese (ProSimPlus)	ISBL		0,3	0,2	0,1	0,15
Methanol-synthese (Literatur)	ISBL	[24]	0,3	0,2	0,1	0,15
Biogasanlage	OSBL	[42]	0	0,1	0,1	0,15
Biomethan-anlage	OSBL	[42]	0	0,1	0,1	0,15
Biogas-BHKW	OSBL	[42]	0	0,1	0,1	0,15

Zur Anwendung der Faktor-Methode müssen die gegebenen Kosten auf die gewünschte Kapazität skaliert werden. Um die Investitionskosten zwischen der

Eingehende Darstellung

Kapazität einer geplanten Anlage und einer Referenzanlage aus zum Beispiel der Literatur zu berücksichtigen, ist eine häufig angewandte Methode die Nutzung eines degressiven Kostenmodells [43, 44].

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^m \quad 2-17$$

Ein Degressionsmodell beschreibt das Verhältnis der gesamten Investitionskosten I_1 und I_2 zweier Anlagen in Abhängigkeit eines bestimmten anlagenspezifischen Skalierungsparameters K . Sind die Informationen einer Referenzanlage bekannt, lassen sich so die Investitionskosten einer zweiten Anlage überschlägig bestimmen. Anders als bei den linearen Berechnungsmethoden werden beim Degressionsmodell Skalierungseffekte durch den Degressionsexponenten m berücksichtigt. Unter Skalierungseffekten versteht man, dass im Falle einer linearen Erhöhung der Anlagenkapazität die Kosten nicht linear, sondern unterproportional zunehmen. Der Degressionsexponent befindet sich meist im Bereich 0,5 bis 0,8 und unterscheidet sich zwischen Einzelaggregaten wie zum Beispiel Pumpen oder Reaktoren [43, 44].

Um den Einfluss des Regressionsmodells für technisch nicht umsetzbare, hohe Kapazitäten zu begrenzen, wird davon ausgegangen, dass keine unbegrenzte Skalierung möglich ist. Sobald die Grenze maximaler Skalierung erreicht ist, wird davon ausgegangen, dass die Anlage in parallele Züge unterteilt wird. Die gesamten Investitionskosten werden aus der Summe an benötigten, parallel geschalteten Anlagen mit maximalen Skalierungsparameter berechnet, die notwendig sind, um die geforderte Gesamtkapazität zu bedienen.

Tabelle 2-4: Degressive Kostenberechnung der Investitionskosten

Komponente	Art der Kosten	Referenzkosten I_1 [€]	Referenzkapazität K_2	Degressions- exponent m	Max. Kapazität Einzelanlage	Jahr	Quelle
Elektrolyse (AEL)	CapEx	1.000.000	1 MW	0,85	10 MW	2021	[34]
Elektrolyse (SOEC)	CapEx	2.500.000	1 MW	0,85	10 MW	2021	[34]
CO ₂ -Abscheidung (ProSimPlus)	ISBL	2.485.000	1405 kg _{CO2} /h	0,65	41.670 kg _{CO2} /h	2022	
Methanolsynthese (ProSimPlus)	ISBL	2.245.000	963 kg _{MeOH} /h	0,65	10.000 kg _{MeOH} /h	2022	
Methanolsynthese (Literatur)	ISBL	80.080.000	55.000 kg _{MeOH} /h	0,65	100.000 kg _{MeOH} /h	2016	[24]

Eingehende Darstellung

Biogasanlage	OSBL	2.474.062	523 m ³ Biogas/h	0,65	1000 m ³ Biogas/h	2022	[42]
Biomethananlage	OSBL	2.057.992	700 m ³ Biogas/h	0,65	1400 m ³ Biogas/h	2022	[42]
Biogas-BHKW	OSBL	900.000	0.75 MW _{el}	0,65	10 MW _{el}	2022	[42]

Fixe und variable Betriebskosten (FCP und VCP)

Die fixen Betriebskosten wurden anteilig zu den ISBL der jeweiligen Anlagenkomponente abgeschätzt. Einheitlich wurden dafür jeweils 5 % der ISBL angesetzt. Weitere fixe Betriebskosten ergeben sich durch Personalkosten, welche sich aus dem Betrieb der Anlage durch 3 Personen in einem Drei-Schichtbetrieb und Kosten pro Person von 50.000 €/a zusammensetzen. Darauf wurden zusätzlich Overhead-Kosten von 70 % erhoben. Die jährlichen variablen Betriebskosten wurden bestimmt aus dem Bedarf an Energie- und Betriebsmitteln sowie Rohstoffen, multipliziert mit dem jeweiligen Preis. Die relevantesten Betriebsmittel sind dabei VE-Wasser (10 €/t), das Absorptionsmittel MEA (1000 €/t) und Kühlenergie (10 €/t). Energie- und Rohstoffkosten wurden im Rahmen der Sensitivitätsanalyse sukzessive variiert.

2.1.1.2.2.1.3 Energetischer Wirkungsgrad

Der energetische Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis der ausgehenden Zielenergieströme geteilt durch die aufgewendete Energie. Dadurch lässt sich die Effizienz der energetischen Umwandlung beschreiben und Limitierungen in der Prozesskette identifizieren. Für die vorliegende Analyse wurde stets mit dem Heizwert (LHV) gerechnet.

Für die E-Methanolsynthese wurde angenommen, dass kein energiehaltiger Massenstrom den Bilanzraum eintritt, da nur Wasser und CO₂-haltiges Gas benötigt werden. Die Energie wurde somit ausschließlich durch Strom und Wärme zur Verfügung gestellt. Für die E-Methanolsynthese wurde die energetische Effizienz η_{E-MeOH} somit wie folgt bestimmt:

$$\eta_{E-MeOH} = \frac{\text{Massenstrom}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}}{\sum(\text{El. Energie} + \text{Th. Energie})} \quad 2-18$$

Für die Herstellung von Biomethanol aus Biogas wird der Großteil der notwendigen Prozessenergie durch den eintretenden Biomassestrom bereitgestellt. Der erste Schritt dieser Prozesskette stellt mit der anaeroben Vergärung von Biomasse bereits einen energetischen Umwandlungsschritt dar. Schwierigkeiten in der verlässlichen Quantifizierung der Energiebilanz ergeben sich jedoch insbesondere bei der Bestimmung der Heizwerte der genutzten Substrate. Während für etablierte Energiepflanzen wie Mais oder Zuckerrübe Heizwerte bekannt sind, handelt es sich bei

Eingehende Darstellung

biogenen Rest- oder Abfallstoffen um heterogene Stoffgemische. Aus diesem Grund liegen hierfür nur in den wenigsten Fällen verlässliche Heizwerte vor. Um daher Unsicherheiten in der Berechnung zu eliminieren, wird als maßgeblicher Energielieferant nicht die Biomasse, sondern der Energiegehalt des produzierten Biogases verwendet. Ferner vereinfacht dies den Vergleich zwischen den etablierten erdgasbasierten Pfaden, da hier der Feedstock ebenfalls Methan ist. Daraus folgt für die energetische Effizienz der biogasbasierten Biomethanolherstellung η_{BioMeOH} :

$$\eta_{\text{BioMeOH}} = \frac{\text{Massenstrom}_{\text{MeOH}} \cdot \text{LHV}_{\text{MeOH}}}{\text{Massenstrom}_{\text{Biogas}} \cdot \text{LHV}_{\text{Biogas}} + \sum(\text{El. Energie} + \text{Th. Energie})} \quad 2-19$$

Für den Fall, dass neben dem produzierten Methanol weitere elektrische oder thermische Energie produziert wird, geht diese negativ als Gutschrift in den Nenner ein.

2.1.1.2.2 Beschreibung der betrachteten Pfade

Für die zwei untersuchten Methanolgestaltungspfade (E-Methanol und Biomethanol) wurden sowohl Simulationsmodelle als auch literaturbasierte Zahlenwerte für die Erstellung der Masse- und Energiebilanzen genutzt. Im Folgenden sollen die betrachteten Prozesse kurz charakterisiert und die Vorgehensweise bei der Erstellung der Bilanzen vorgestellt werden. Alle Pfade werden dabei als ausschließlich stationär betrachtet.

2.1.1.2.2.1 E-Methanol aus Wasserstoff und CO₂

Für die Synthese aus E-Methanol nach dem Fließschema in Abbildung 2-12 wurden zum einen Daten aus der Literatur, zum anderen Kennzahlen aus der eigenen Modellierung herangezogen.

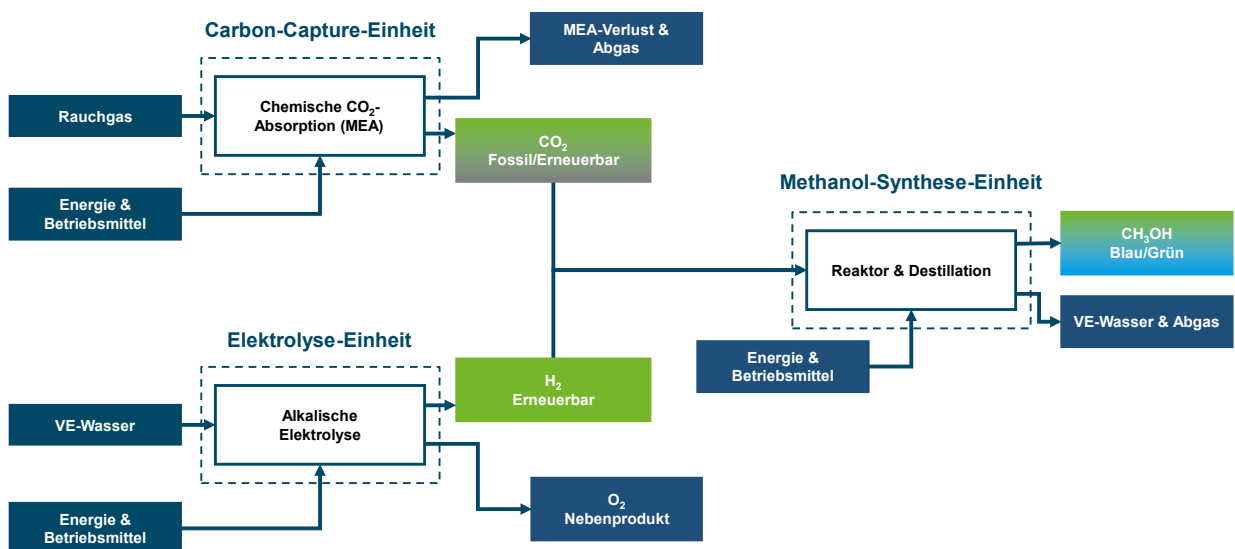


Abbildung 2-12: Fließschema der Methanolsynthese aus CO₂ und H₂

Eingehende Darstellung

Die betrachtete Carbon-Capture-Anlage zur Abtrennung und Weiterverarbeitung von CO₂ setzt sich aus drei Teileinheiten zusammen. In der Carbon-Capture-Einheit, in der das CO₂ unter Anwendung einer Aminwäsche vom austretenden CO₂-haltigem Gas (Rauchgas oder Biogas) abgetrennt wird. Zur Herstellung von H₂ in der Elektrolyse-Einheit wird ein Elektrolyseur verwendet. In der Methanolsynthese-Einheit, wird CO₂ und H₂ chemisch zu Methanol umgesetzt und in einer Destillationskolonne gereinigt. Zur detaillierten Modellierung der Methanolsynthese wurde die Software ProSimPlus verwendet. Modelliert wurde dabei ein stationärer Prozess zur Produktion von 963 Kilogramm Methanol pro Stunde. Teil der Simulation war dabei die Carbon-Capture-Einheit sowie die Methanol-Synthese-Einheit selbst. Die Elektrolyse wurde mittels Literaturdaten bilanziert.

Wasserelektrolyse

Die Elektrolyseanlage wurde als vereinfachter stöchiometrischer Reaktor berechnet. Die wichtigsten Parameter sind dabei Energieeffizienz, der Wärmebedarf, der Bedarf an VE-Wasser und die Produktion von Sauerstoff als Nebenprodukt. Untersucht wurden ein generischer alkalischer Elektrolyseur (AEL), welche repräsentativ für die Elektrolysetechnologie mit dem höchsten technologischen Reifegrad steht, sowie die Hochtemperaturelektrolyse (SOEC). Die SOEC stellt im Gegensatz dazu, aufgrund der hohen Energieeffizienzen, die zum jetzigen Stand vielversprechendste Technologie dar. Vereinfacht wird angenommen, dass jene elektrische Energie, welche nicht in Wasserstoff umgewandelt worden ist, in Form von Abwärme als Kühlbedarf vorliegt. Die angegebenen Energieeffizienzen stellen den Referenzfall dar und sollen in den weitergehenden Untersuchungen variiert werden.

Tabelle 2-5: Massen- und Energieströme der alkalischen Elektrolyse und der Hochtemperaturelektrolyse, bezogen auf den produzierten Wasserstoff [45, 46]

		Einheit	Wert
Input (AEL)	VE-Wasser	t _{H2O} /t _{H2}	9,00
	KOH-Bedarf	kg _{KOH} /t _{H2}	3,60
	Strombedarf	GJ/t _{H2}	185,76
	Wärmebedarf	GJ/t _{H2}	0,00
	Kühlbedarf	GJ/t _{H2}	65,76
Output (AEL)	Wasserstoff	t _{H2} /t _{H2}	1,00
	Sauerstoff	t _{O2} /t _{H2}	8,00
Parameter (AEL)	Energieeffizienz (System)	GJ _{H2} /GJ	0,65
Input (SOEC)	VE-Wasser	t _{H2O} /t _{H2}	9,00
	KOH-Bedarf	kg _{KOH} /t _{H2}	3,60

Eingehende Darstellung

	Strombedarf	GJ/t _{H2}	152,64
	Wärmebedarf	GJ/t _{H2}	18,86
	Kühlbedarf	GJ/t _{H2}	65,76
Output (SOEC)	Wasserstoff	t _{H2} /t _{H2}	1,00
	Sauerstoff	t _{O2} /t _{H2}	8,00
Parameter (SOEC)	Energieeffizienz (System)	GJ _{H2} /GJ	0,70

CO₂-Abscheidung (Carbon-Capture-Einheit)

Für die Simulation mit ProSimPlus wird Biogas mit einem Volumenanteil von 60 Vol.-% Methan (CH₄) und 40 Vol.-% CO₂ ausgegangen. Das Biogas besitzt eine Temperatur von 20 °C sowie atmosphärischen Druck. Zur Vereinfachung wird davon ausgegangen, dass das CO₂-haltige Rauchgas/Biogas der stationären CO₂-Punktquelle bereits von Verunreinigungen und Feststoffpartikeln befreit wurde.

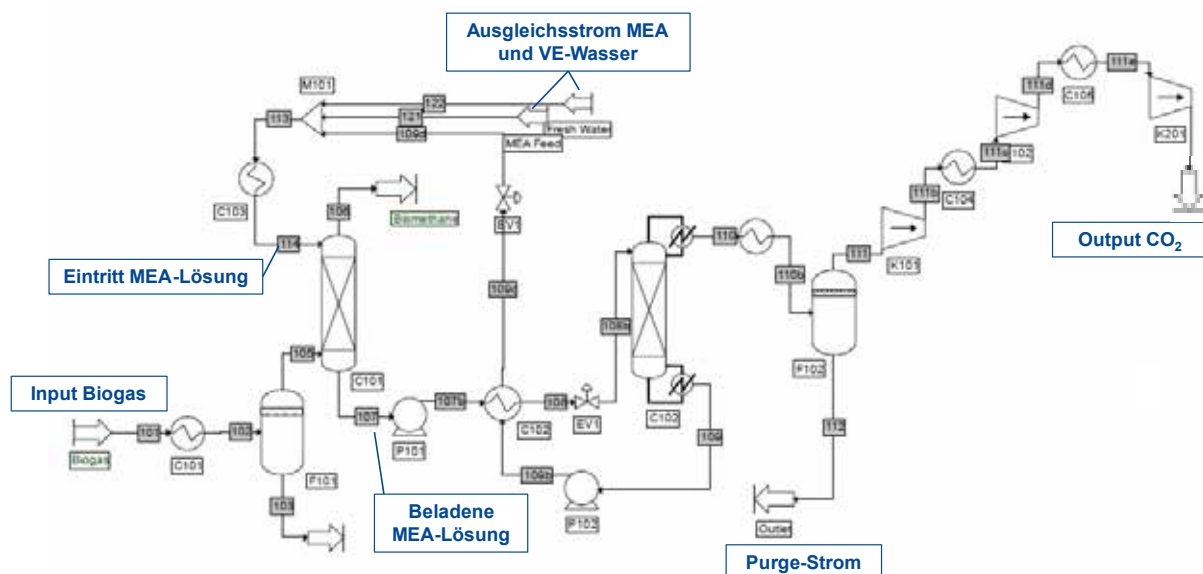


Abbildung 2-13: Fließbild der Carbon-Capture-Einheit inklusive CO₂-Kompression in ProSimPlus

Im Absorber wird das im Biogas enthaltene CO₂, bezogen auf die eintretende Masse, zu 85 m.-% abgetrennt. Am Kopf des Absorbers wird ein Biomethanstrom mit einer Reinheit von 82,2 m.-% gewonnen werden. Als Absorptionsmittel wird ein Wasser-Monoethanolamin-Gemisch (Wasser-MEA-Gemisch) bestehend aus 30 m.-% MEA verwendet. Für die Berechnung der thermodynamischen Zustandsgleichungen, wurde ein spezifisches Gleichungspaket von ProSimPlus verwendet, welches auf die Absorptionsmechanismen zwischen Amin-haltigen Elektrolytlösungen und CO₂ zugeschnitten ist. In einem zehnstufigen Desorber wird dabei das CO₂ in der niedrigen

Eingehende Darstellung

beladenen MEA-Lösung ($0,12 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$) absorbiert. Die austretende MEA-Lösung besitzt anschließend eine Beladung von $0,26 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$. Die Desorption findet anschließend in einer zwölfstufigen Desorptionskolonne (simuliert als Rektifikationskolonne bei einer Verdampfertemperatur von 117°C und einem Rückflussverhältnis von 50 mol-% am Kopf der Kolonne) statt, in welcher die chemischen Bindungen mittels thermischer Energie aufgebrochen werden.

Der am Kondensator der Rektifikationskolonnen austretende CO_2 -Strom besitzt eine Reinheit von 99,4 m.-%. Anschließend wird eine vierstufige Kompression (isentropische Effizienz aller Kompressoren ist 65 %) von 2 bar auf 105 bar Reaktordruck mit zwischengeschalteter Kühlung durchgeführt.

Tabelle 2-6: Massen- und Energieströme der Carbon-Capture-Anlage, bezogen auf den produzierten reinen CO_2 -Strom

		Einheit	Wert
Input	CO_2 in Biogas	$t_{\text{CO}_2, \text{biogas}}/t_{\text{CO}_2}$	1,17
	MEA-Verlustrate	$\text{kg}_{\text{MEA}}/t_{\text{CO}_2}$	1,60
	DI-Water	$t_{\text{H}_2\text{O}}/t_{\text{CO}_2}$	0,48
	Strombedarf	$\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}$	0,93
	Strombedarf CO_2 -Kompression	$\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}$	0,12
	Wärmebedarf	$\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}$	4,53
	Kühlbedarf	$\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}$	3,96
	Kühlbedarf CO_2 -Kompression	$\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}$	0,23
Output	Purge-Verlust	$t_{\text{CO}_2, \text{Purge}}/t_{\text{CO}_2}$	0,17
	CO_2 abgetrennt	$t_{\text{CO}_2}/t_{\text{CO}_2}$	1,00
	Biomethan	$t_{\text{CH}_4}/t_{\text{CO}_2}$	0,80
	CO_2 -Rückhalt	$t_{\text{CO}_2}/t_{\text{CO}_2, \text{Biogas}}$	0,85
Parameter	MEA-Anteil.	$t_{\text{MEA}}/t_{\text{MEA-Lösung}}$	0,28
	Rich solvent loading	$\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$	0,26
	Lean solvent loading	$\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$	0,12
	CO_2 -Anteil Produktstrom	$t_{\text{CO}_2}/t_{\text{Produktstrom}}$	0,99

Der summierte Wärmebedarf, aufgeführt in Tabelle 2-6, ergibt sich aus einer Pinch-Analyse, in welcher die zusammengesetzten Wärmekurven für alle warmen Ströme (Wärme abgebend) und allen kalten Strom (Wärme aufnehmend) gegenübergestellt wurden. Mit einer minimalen Temperaturdifferenz für die Pinch-Analyse ΔT_{min} von 10°C ergibt sich eine interne rückgewinnbare Wärmeleistung durch Verwendung von Wärmetauschern von rund 1 MW. Diese Rückgewinnung wird durch einen

Eingehende Darstellung

Wärmetauscher realisiert, welcher den Strom aus dem Kopf des Desorbers nutzt, um den in den Desorber eintretenden Massenstrom (beladene Absorptionslösung) vorzuwärmen.

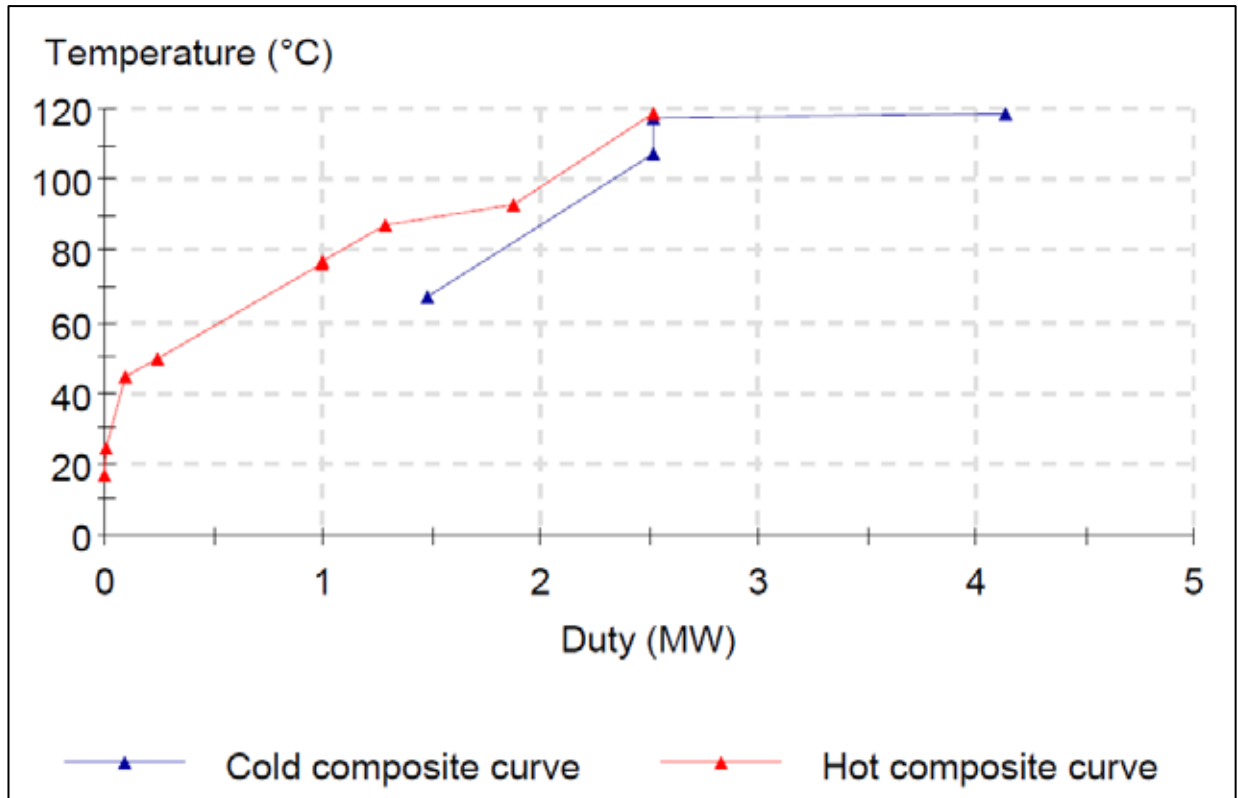


Abbildung 2-14: Pinch-Analyse der CO₂-Abscheidung, berechnet durch ProSimPlus bei einer minimalen Temperaturdifferenz von 10 °C

Methanolsynthese aus CO₂ und H₂

Die beiden Inputströme CO₂ und H₂ werden in einem Mixer vermischt und verlassen diesen mit einem Druck von 105 bar und einer Temperatur von 42 °C. Das molare Verhältnis von H₂ und CO₂ beträgt 4,5 und ist somit überstöchiometrisch. Anschließend wird der Eduktstrom auf 170 °C vorgewärmt. Der Reaktor wird als Gibbs-Reaktor berechnet, welcher das chemische Gleichgewicht durch die Minimierung der freien Gibbs-Energie bestimmt. In dem isothermen Reaktor wird durch Zufuhr von Wärme eine konstante Temperatur von 275 °C eingestellt. Das produzierte Rohmethanol verlässt den Reaktor mit einer Zusammensetzung von 1,8 mol-% CO₂, 4,0 mol-% Wasser, 89,5 mol-% H₂, 4,1 mol-% Methanol und 0,4 mol-% CO. Der Umsatz von H₂ beträgt dabei 11,8 mol-% und für CO₂ 68,8 mol-%.

Eingehende Darstellung

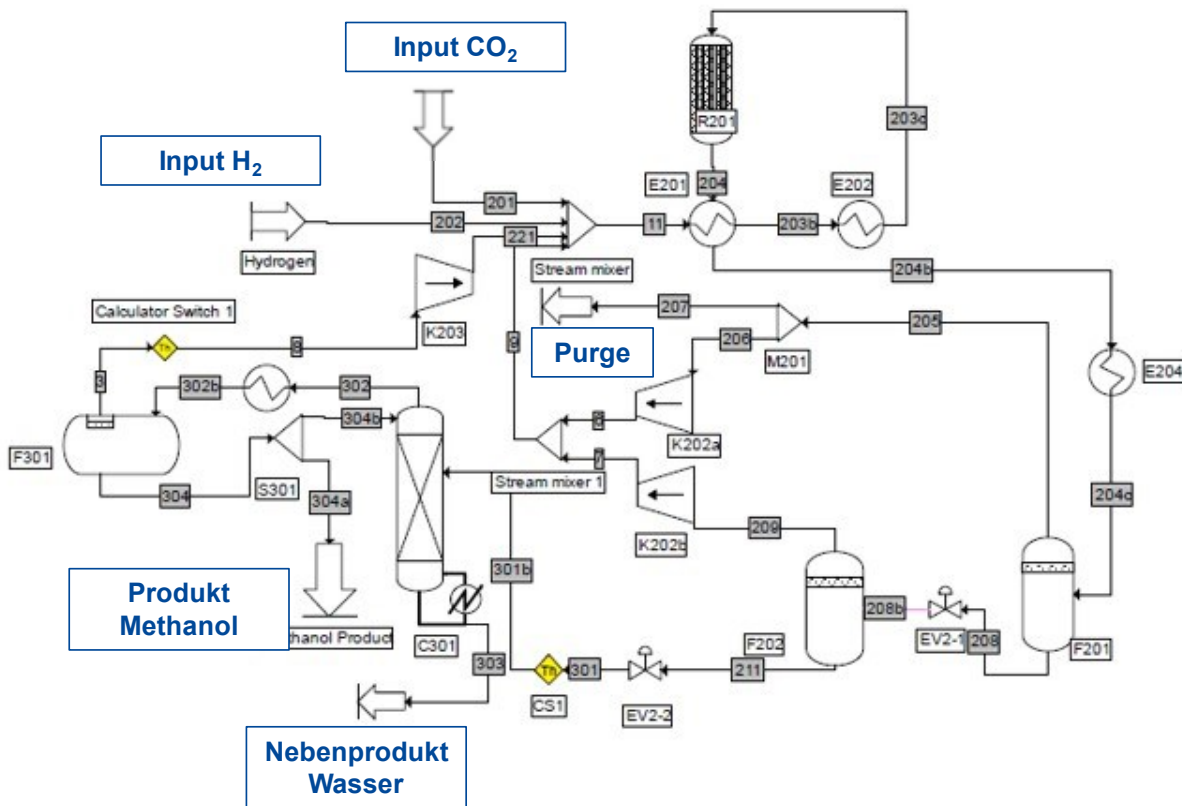


Abbildung 2-15: Fließbild der Methanolsynthese-Einheit in ProSimPlus

Im Downstream-Prozess wird der Produktstrom auf eine Temperatur von 30 °C abgekühlt, um in einem Hoch- und Niederdruck-Flash die unreaktierten Gase von den flüssigen Produktkomponenten Wasser und Methanol abzutrennen. Die abgetrennten Gasströme machen insgesamt knapp 56,8 % des Produktmassenstroms aus, wovon 5 % gepurged und der Rest rezykliert werden. Der flüssige Wasser-Methanol-Gemisch wird anschließend in einer zehnstufigen Destillationskolonne zu einer Reinheit von 99,85 m.-% aufgereinigt, was den IMPCA-Spezifikationen entspricht [47].

Tabelle 2-7: Massen- und Energieströme der Methanolsynthese aus CO₂ aus eigener Simulation mit der Software ProSimPlus

		Einheit	Wert
Input	CO ₂	tCO ₂ /tMeOH	1,46
	H ₂	tH ₂ /tMeOH	0,26
	Strombedarf Synthese	GJ/tMeOH	1,05
	Strombedarf Destillation	GJ/tMeOH	1,40
	Wärmebedarf Synthese	GJ/tMeOH	0,02
	Wärmebedarf Destillation	GJ/tMeOH	6.83

Eingehende Darstellung

	Kühlbedarf Synthese	GJ/t _{MeOH}	5,15
	Kühlbedarf Destillation	GJ/t _{MeOH}	9,75
Output	CO ₂ Purge-Verlust	t _{CO₂,Purge} /t _{MeOH}	0,03
	Wasser (Nebenprodukt)	t _{H₂O} /t _{MeOH}	0,58
	Methanol	t _{MeOH} /t _{MeOH}	1

Zum Vergleich und Verifikation der ermittelten Werte wurde zudem die techno-ökonomische Studie von Perez-Fortez et al, herangezogen, welche ebenfalls die Produktion von Methanol aus H₂ und CO₂ untersucht [24]. Die spezifischen Massen- und Energieströme sind in Tabelle 2-8 dargestellt.

Tabelle 2-8: Massen- und Energieströme Methanolsynthese, simuliert durch [24]

		Einheit	Wert
Input	CO ₂	t _{CO₂} /t _{MeOH}	1,46
	H ₂	t _{H₂} /t _{MeOH}	0,19
	Strombedarf Synthese	GJ/t _{MeOH}	0,61
	Wärmebedarf	GJ/t _{MeOH}	1,58
	Kühlbedarf	GJ/t _{MeOH}	3,10
Output	CO ₂ Purge-Verlust	t _{CO₂,Purge} /t _{MeOH}	0,09
	Wasser (Nebenprodukt)	t _{H₂O} /t _{MeOH}	0,55
	Methanol	t _{MeOH} /t _{MeOH}	1

2.1.1.2.2.2 Biomethanol aus Biogas

Der Gestehungspfad der Biomethanolsynthese besteht aus den einzelnen Prozesseinheiten Biogasanlage, Biomethananlage, Methanolsynthese-Einheit (Reformierung, Methanolsynthese und Destillation) sowie einem BHKW. Die Zahlenwerte für die Bilanzierung stammen aus der Literatur. In Abbildung 2-16 ist der Prozesspfad schematisch dargestellt.

Eingehende Darstellung

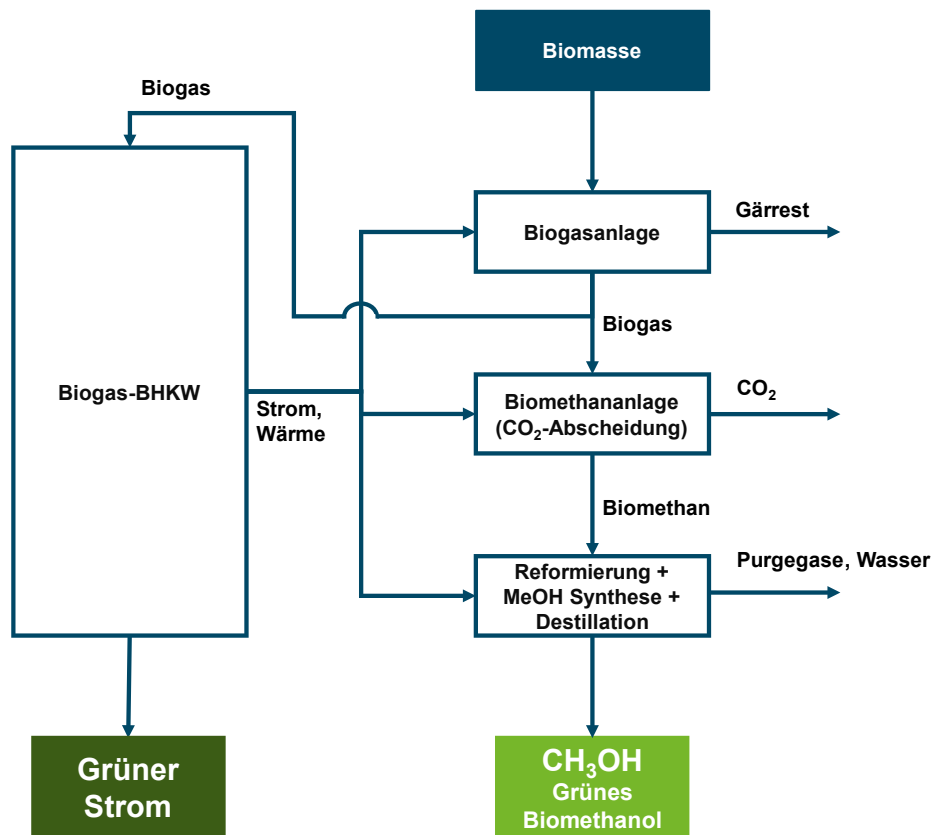


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Methanolsynthese aus Biogas

Biogasanlage

Der erste Schritt zur Ermittlung der Masse- und Energieströme ist die Wahl des Substrates. Im Rahmen des Projektes wurden dabei die zwei Substrate Maissilage und Schweinegülle betrachtet. Mit der Maissilage soll dabei die Nutzung einer auf die energetische Verwertung abzielende konventionellen Energiepflanze abgebildet werden. Maissilage ist im deutschen Raum das am meisten genutzte Substrat für die Biogasherstellung dar. Schweinegülle stellt aus Sicht der RED II Anhang IX einen Rest- und Abfallstoff dar, für die aus ökobilanzieller Sicht keine Emissionen für die Produktion des Feedstocks zu kalkulieren sind. Die wichtigsten Kennzahlen für die Biogasgewinnung sind dabei der Biogasertrag, der Trockenmasseanteil sowie der Methananteil im Biogas. Als Quelle wurden auf die Richtwerte des Kuratoriums für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) sowie der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) zurückgegriffen [48, 49]. Die Richtwerte des KTBL und des LfL dienen im Allgemeinen als Standardwerk in der Berechnung von Erträgen und der Wirtschaftlichkeit in der Biogasbranche.

Eingehende Darstellung

Tabelle 2-9: Richtwerte des KTBL zur Kalkulation der Biogasausbeuten verschiedener Rohstoffe

Substrat	Anteil Trockenmasse (TS) [%]	Anteil organischer TS an TS der Frischmasse [%]	Gasausbeute pro organischer Trockensubstanz [L _N /kg oTS]	Methangehalt [Vol.-%]	Quelle
Maissilage	35,0	95,0	659,8	54,0	[48]
Schweinegülle	25,0	82,0	400,0	60,0	[49]

Im ersten Schritt wird die Biogasanlage mit der Biomasse beschickt. Die Produktion und die Zusammensetzung des Biogases werden berechnet durch die Daten aus Tabelle 2-9. Für die Massenbilanz der Biogasanlage sind dabei die Masse des genutzten Substrats, des anfallenden Gärrests, sowie das produzierte Biogas relevant. Die Bestimmung des Bedarfs an thermischer sowie elektrischer Energie wird im Rahmen dieser Arbeit mit einem Mittelwert approximiert. Konkret wurden dabei mit 12,9 kWh_{el}/t sowie 187,7 MJ_{th}/t normiert auf die eingehende Tonne Substratfrischmasse verwendet. Ermittelt wurden diese Daten in einer Studie von Biogasanlagen in der Schweiz, wobei die Befragung von 16 Betreiber ausgewertet und die genannten Mittelwerte bestimmt wurden [50].

Tabelle 2-10: Massen- und Energieströme der Biogaserzeugung normiert auf den Biogasstrom

	Einheit	Maissilage	Schweinegülle	Quelle
Frischmasse	t/Nm ³ _{Biogas}	5,81	12,20	[50]
Gärrest	t/Nm ³ _{Biogas}	4,15	10,97	[50]
CH ₄ im Biogas	Vol.-%	54,0	60,0	[48, 49]
Normdichte Biogas	kg/Nm ³ _{Biogas}	1,27	1,20	
Heizwert Biogas	MJ/Nm ³ _{Biogas}	19,4	21,5	
Bedarf Biogas pro MJ Methanol	Nm ³ _{Biogas} /MJ _{MeOH}	0,112	0,113	[51]
Strombedarf	MJ/Nm ³ _{Biogas}	0,27	0,57	[50]
Wärmebedarf	MJ/Nm ³ _{Biogas}	1,09	2,29	[50]

Biomethananlage

Das nächsten Schritt wird das Biogas und sowohl ins BHKW als auch in die Biomethananlage geleitet. Zweck der Biomethananlage ist die Abscheidung des CO₂ aus dem Biogas, wodurch Reinmethan erzeugt wird. Die notwendige Menge an Biogas ergibt sich aus dem Bedarf der Biomethanolanlage zur Produktion von 1 kg Methanol sowie dem Betrieb des wärmegeführten BHKWs.

Eingehende Darstellung

Die Abtrennung des CO₂ ist notwendig, da der Prozess der Methanolsynthese, der für die vorliegenden Berechnungen verwendet wurde, identisch ist mit der grauen Methanolsynthese aus Erdgas [51]. In diesem Verfahren wird das eingehende Erdgas, welches hauptsächlich aus hochkonzentriertem Methan (>99 Vol.-% Reinheit) besteht, dampfreformiert, um ein geeignetes Stöchiometrie-Verhältnis zu erhalten. Die zentralen Daten der entstammen dabei Stucki et al. [50]. Dort wurden alle Größen, normiert auf einen Kubikmeter Reinmethan angegeben. Da für die Methanolsynthese die gleiche Masse an Methan benötigt wird, ergibt sich daraus vereinfacht ein konstanter Energiebedarf für die beiden verschiedenen Zusammensetzungen von Biogas.

Tabelle 2-11: Massen- und Energieströme der Biomethananlage normiert auf den erzeugten Methanstrom [50]

	Einheit	Maissilage	Schweinegülle
Biogasbedarf	Nm ³ _{Biogas} /Nm ³ _{CH₄}	1,85	1,67
Strombedarf	MJ/Nm ³ _{CH₄}	0,275	0,275
Wärmebedarf	MJ/Nm ³ _{CH₄}	3,16	3,16

Methanolsynthese aus Biogas

Für die Methanolsynthese wurden die Daten der Ecoinvent-Datenbanken genutzt, welche jegliche relevanten Massen- und Energieströme enthalten.

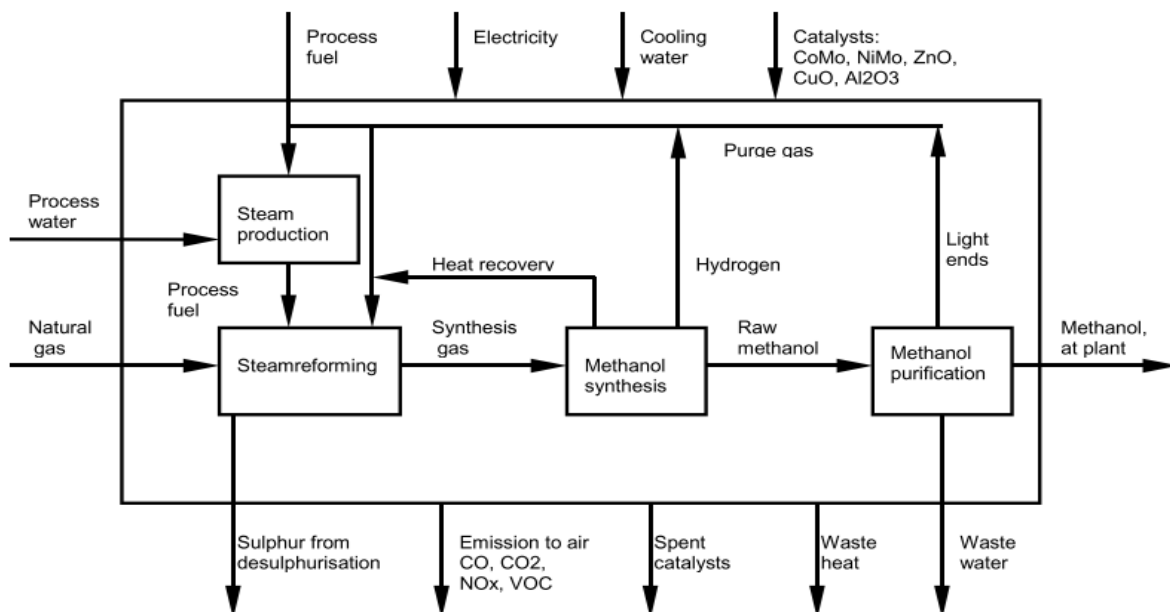


Abbildung 2-17: Fließbild des Prozessbausteins "Methanolsynthese aus Erdgas", entnommen aus Althaus et al. [51]

Eingehende Darstellung

Dabei besteht die Anlagen aus verschiedenen Untereinheiten (vgl. Abbildung 2-17), dem Dampfreformer, der Methanolsynthese, dem Dampferzeuger und der Methanolaufreinigung. Bei den Prozessdaten handelt es sich um einen generischen Datensatz, der aus Betreiberdaten aus Industrie sowie Zahlen aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen synthetisiert wurde. Die genauen Informationen sind dabei Althaus et al. [51] zu entnehmen.

Da es sich dabei um einen vollständigen wärme- und stoffstromintegrierten Prozess handelt, sind hier nur die Ströme tabellarisch erfasst, die die Bilanzgrenze der Blackbox verlassen. Der Prozess wurde dabei so gestaltet, dass keine Wärme von außen zugeführt werden muss, weil insgesamt ein Teil des eintretenden Methans für die Wärmeversorgung abgezweigt wird. Für die Aufteilung des eintretenden Methans wurde als Durchschnittswert angenommen, dass insgesamt $32,7 \text{ MJ}_{\text{CH}_4}$ pro kg Methanol in den Prozess eingespeist werden, wobei $25 \text{ MJ}_{\text{CH}_4}$ für die chemische Umwandlung und $7,7 \text{ MJ}_{\text{CH}_4}$ zur Energieversorgung des Prozesses genutzt werden. Da in den Prozess für alle Substrate die gleiche Methanmasse eintritt, sind die Prozessbedingungen für alle betrachteten Pfade identisch.

Tabelle 2-12: Stoff- und Energiebilanz der Methanolsynthese-Einheit nach [51]

	Einheit	Wert
Methanbedarf gesamt	$\text{Nm}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{MeOH}}$	0,911
Energiebedarf an Methan (Chem. Umwandlung)	$\text{MJ}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{MeOH}}$	25
Energiebedarf an Methan (Eigenversorgung Energie)	$\text{MJ}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{MeOH}}$	7,7
Externer Strombedarf	$\text{MJ}/\text{kg}_{\text{MeOH}}$	0,074

Biogas-BHKW und Energiebilanz der Gesamtanlage

Die Leistung des BHKWs wird an dem Wärmebedarf der Anlage gemessen, da der Wärmebedarf der gesamten Methanolgestehung den Strombedarf bei weitem übersteigt. Durch die Bereitstellung der Prozesswärme und des Stroms der Anlagenkomponenten durch das eigene BHKW, soll eine möglichst emissionsarme Energieversorgung gewährleistet werden. Da beim BHKW die Strom- und Wärmeproduktion gekoppelt ist, entsteht in dem betrachteten Fall ein substratspezifischer Stromüberschuss.

Vereinfacht wird die energetische Umwandlung im Biogas-BHKW durch einen konstanten elektrischen Wirkungsgrad von 35,4 % und einem thermischen Wirkungsgrad von 51 % abgebildet. Diese Daten entstammen, wie auch die Daten der

Eingehende Darstellung

Biogaserzeugung aus einer Betreiberumfrage in der Schweiz und stellen den Mittelwert untersuchter Biogas-BHKWs dar [50, 52]. Für das Biogas aus Maissilage, welches einen Methananteil von 54 Vol.-% aufweist, werden damit $0,0517 \text{ Nm}^3_{\text{Biogas}}$ (entspricht $1 \text{ MJ}_{\text{Biogas}}$) benötigt, um jeweils 0,35 MJ an elektrischer sowie 0,51 MJ an thermischer Energie zu erzeugen. Analog werden für das Biogas mit einem Volumenanteil von 60 Vol.-% $0,0465 \text{ Nm}^3_{\text{Biogas}}$ gebraucht. Die energetische Gesamtbilanz der Prozesspfade ist in Tabelle 2-13 gegeben.

Tabelle 2-13: Energetische Gesamtbilanz der Biomethanolsynthese [50, 52]

	Einheit	Maissilage	Schweinegülle
El. Energie Biogasanlage	MJ/kg _{MeOH}	0,601	1,28
Th. Energie Biogasanlage	MJ/kg _{MeOH}	2,43	5,16
El. Energie Biomethananlage	MJ/kg _{MeOH}	0,25	0,25
Th. Energie Biomethananlage	MJ/kg _{MeOH}	2,88	2,88
El. Energie Methanolsynthese	MJ/kg _{MeOH}	0,074	0,074
Erzeugung el. Energie BHKW	MJ/kg _{MeOH}	3,68	5,58
Erzeugung th. Energie BHKW	MJ/kg _{MeOH}	5,31	8,03
Stromüberschuss	MJ/kg _{MeOH}	2,76	3,98

2.1.1.2.2.3 Ergebnisse und Diskussion der techno-ökonomischen Untersuchung

Die Analyse der Gestehungskosten wurde in mehrere Schritte unterteilt. Zuerst wurde für einen definierten Referenzfall die spezifischen Kosten, verteilt auf die einzelnen Positionen der Investitionskosten und der Betriebskosten bestimmt. Anschließend wurde in einer Sensitivitätsanalyse der Impact einzelner Parameter auf den LCOM bewertet sowie eine Untersuchung der energetischen Well-to-Tank-Effizienzen durchgeführt.

2.1.1.2.2.3.1 Analyse der spezifischen Methanolkosten für den Referenzfall

Für die Bestimmung der spezifischen Kosten von E-Methanol (E-MeOH (AEL) – Variante unter Nutzung der AEL; E-MeOH (SOEC) – Variante unter Nutzung der SOEC) und Biomethanol (BioMeOH (Maissilage) und BioMeOH (Schweinegülle)) wurden zur Vergleichbarkeit einheitliche technische und ökonomische Rahmenbedingungen angenommen (Tabelle 2-14).

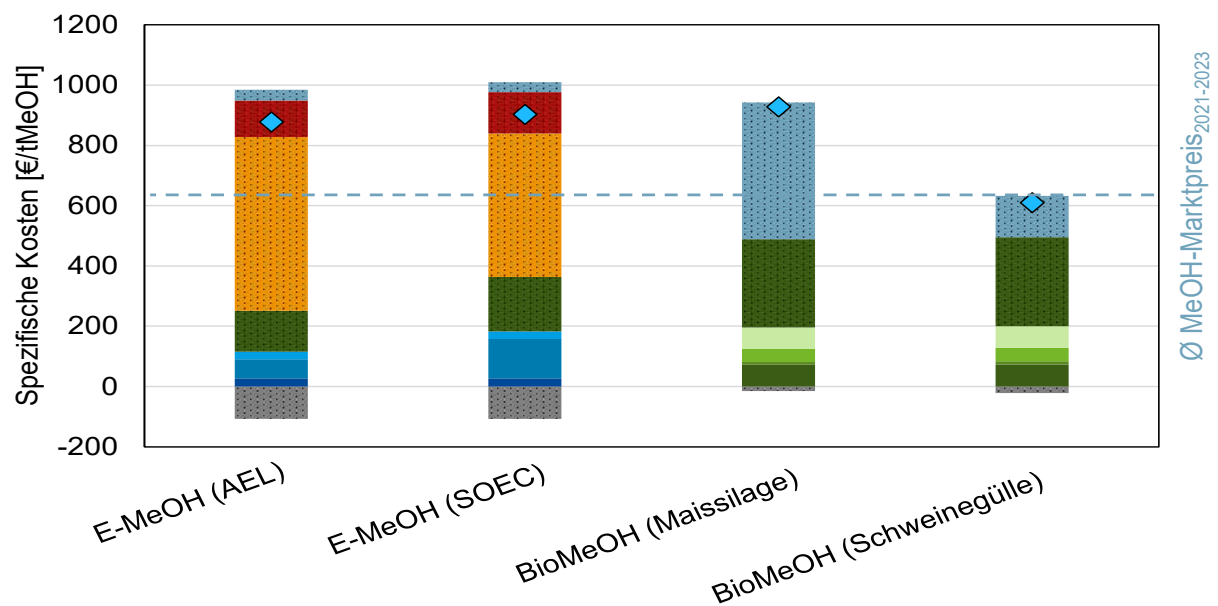
Tabelle 2-14: Parameter für den Referenzfall der spezifischen Methanolkosten

		Einheit	Wert
Betriebsparameter	Anlagenkapazität	t/a	10000
	Betriebsstunden	h/a	8000
	Lebensdauer der Anlage	a	20

Eingehende Darstellung

Energie	Kosten elektrischer Energie	€/MWh _{el}	40
	Kosten thermischer Energie	€/MWh _{th}	20
	Kosten Kühlenergie	€/MWh _{th}	10
Rohstoffe, Nebenprodukte und Betriebsmittel	Verkaufspreis Sauerstoff	€/t	50
	Vollentsalztes Wasser	€/t	10
	Monoethanolamin (MEA)	€/t	1000
	Maissilage	€/t	35
	Schweinegülle	€/t	5
	Einspeisevergütung Überschussstrom	€/MWh _{el}	20

Um die absoluten Kosten ohne den nichtlinearen Einfluss des kalkulatorischen Zinsfußes, dem Inflationsfaktor sowie Preiseskalationsfaktoren (s. Gleichung 2-15 zur Bestimmung der LCOM) zu berechnen, wurden an dieser Stelle die Kosten lediglich durch die gesamte Masse an produziertem Methanol geteilt. Die spezifischen Kosten, die sich daraus ergeben, fallen somit niedriger als die LCOM aus, da der Zeitwert des Geldes nicht berücksichtigt wird.



- Erlöse
- OpEx VCP Wärme und Kälte
- OpEx FCP
- CapEx Biomethanolanlage
- CapEx Biogasproduktion
- CapEx Elektrolyse
- ◆ Summe
- OpEx VCP Rohstoffe und Betriebsmittel
- OpEx VCP Strom
- CapEx Biomethanolsynthese
- CapEx BHKW
- CapEx E-Methanolsynthese
- CapEx CO₂-Abscheidung

Abbildung 2-18: Verteilung der spezifischen Kosten, bezogen auf eine Tonne an E-Methanol (E-MeOH) und Biomethanol (BioMeOH)

Eingehende Darstellung

Daraus wurden die entstehenden Kosten aufgeteilt in die Investitionskosten (CapEx) der einzelnen Anlagenkomponenten sowie der fixen und variablen Betriebskosten (OpEx FCP, OpEx VCP). Weiterhin wurden Erlöse durch den möglichen Verkauf von Reinsauerstoff im Falle der Elektrolyse und dem Überschussstrom bei einer wärmegeführten BHKW-Fahrweise zur Produktion von Biomethanol inkludiert. Gegenübergestellt werden die spezifischen Produktionskosten dem mittleren Methanol-Marktpreis im Zeitraum 2021 bis 2023. Dieser lag laut Methanex bei 480 €/t_{MeOH} [53].

Für E-Methanol sind sowohl für die AEL als auch die SOEC spezifische Kosten in Summe von 877,5 €/t_{MeOH}, bzw. 902,9 €/t_{MeOH} zu erwarten. Auffällig ist dabei der hohe Anteil der Betriebskosten, welche bei der Nutzung von AEL 88,1 % und bei der SOEC 81,1 % der gesamten Aufgaben ausmachen. Mit einem Anteil von 57,6 % und respektive 47,2 % an den Gesamtausgaben fallen die Stromkosten besonders ins Gewicht. Der Unterschied in der Verteilung zwischen E-MeOH (AEL) und E-MeOH (SEOC) ist erklärbar durch den höheren Wirkungsgrad der SOEC, was zu einem geringeren Bedarf an elektrischer Energie führt. Im Gegensatz dazu benötigt die SOEC einen höheren Aufwand an thermischer Energie sowie Kühlleistung, was jedoch verglichen mit den Stromkosten einen niedrigeren Anteil an den Gesamtkosten ausmacht. Die geringe Differenz zwischen AEL und SOEC-basiertem E-Methanol wird hervorgerufen durch den Unterschied in Betriebs- und Investitionskosten, die sich in Summe beinahe kompensieren. Während für E-MeOH (AEL) Investitionskosten von 115,3 €/t_{MeOH} zu erwarten sind, kommt E-MeOH (SOEC) auf 182,5 €/t_{MeOH}. Hauptursache sind die 2,5-fach so hohen Investitionskosten für die Elektrolysetechnik. Infolgedessen fallen die FCP, welche prozentual von den Investitionskosten abhängen für die E-MeOH (SOEC) mit 180,2 €/t_{MeOH} gegenüber den 135,8 €/t_{MeOH} entsprechend höher aus.

Für BioMeOH (Maissilage) ergeben sich spezifische Kosten von 924,9 €/t_{MeOH}, bzw. 608,2 €/t_{MeOH} für BioMeOH (Schweinegülle). Während beim E-MeOH die Investitionskosten im Wesentlichen durch die Elektrolyse verursacht werden, sind die Investitionskosten beim BioMeOH nahezu gleichmäßig auf alle Anlagenkomponenten verteilt. Kritisch zu betrachten ist der Unterschied der Investitionskosten für die Methanolsyntheseanlage, die bei gleicher Produktionskapazität für E-MeOH 25,1 €/t_{MeOH} und für BioMeOH mit 71,4 €/t_{MeOH} knapp das dreifache betragen. Da die Equipmentkosten für E-MeOH mit der Software ProSimPlus abgeschätzt worden sind, die für Biomethanol aber auf Literaturdaten basieren, sollte die Belastbarkeit dieser Zahlen hinterfragt werden.

Der Hauptfaktor für den niedrigeren Kosten des BioMeOH aus Gülle sind die vergleichsweise geringen Rohstoffkosten. Obgleich pro Kilogramm Methanol je 12,9 kg

Eingehende Darstellung

Maissilage und 27,45 kg Schweinegülle benötigt werden, wird dieser Mehrbedarf durch die niedrigeren Rohstoffkosten von 35 €/t_{Maissilage} und 5 €/t_{Schweinegülle} ausgeglichen.

Des Weiteren besteht ein signifikanter Unterschied zwischen den Erlösen, welche durch den Vertrieb von Nebenprodukten erzielt werden können. Dieser beträgt für E-MeOH 107,2 €/t_{MeOH}, was einer Reduktion von knapp von 8,1 %, respektive 10,3 % für E-MeOH (AEL) und E-MeOH (SOEC) entspricht. Dementgegen betragen die Erlöse für den überschüssigen Strom, welcher durch die wärmegeführte Fahrweise des BHKWs entsteht, nur 15,3 €/t_{MeOH} für Biomethanol (Maissilage) und 22,1 €/t_{MeOH} für BioMeOH (Schweinegülle).

2.1.1.2.2.3.2 Sensitivitätsanalyse der LCOM

Die Sensitivitätsanalyse zielt zum einen darauf ab, Parameter mit dem größten Einfluss auf die LCOM zu identifizieren. Zum anderen kann so eine Einschätzung über den Effekt zukünftiger Schwankungen der Kostenpositionen abgegeben werden. Beispiele dafür sind die Effekte eines volatilen Energiemarktes, aber auch sinkende Investitionskosten durch kostengünstigere Produktionsmethoden diverser Anlagenkomponenten. Durchgeführt wurde die Sensitivitätsanalyse für alle vier betrachteten Pfade aus Abschnitt 2.1.1.2.2.3.1, wobei verschiedene Parameter jeweils um 20 % erhöht oder gesenkt worden sind. Berechnet wurden die LCOM, was bedeutet, dass der Zeitwert des Geldes durch die Berücksichtigung eines kalkulatorischen Zinses, des Inflationsfaktors sowie Preiseskalationsfaktoren mit einfließt.

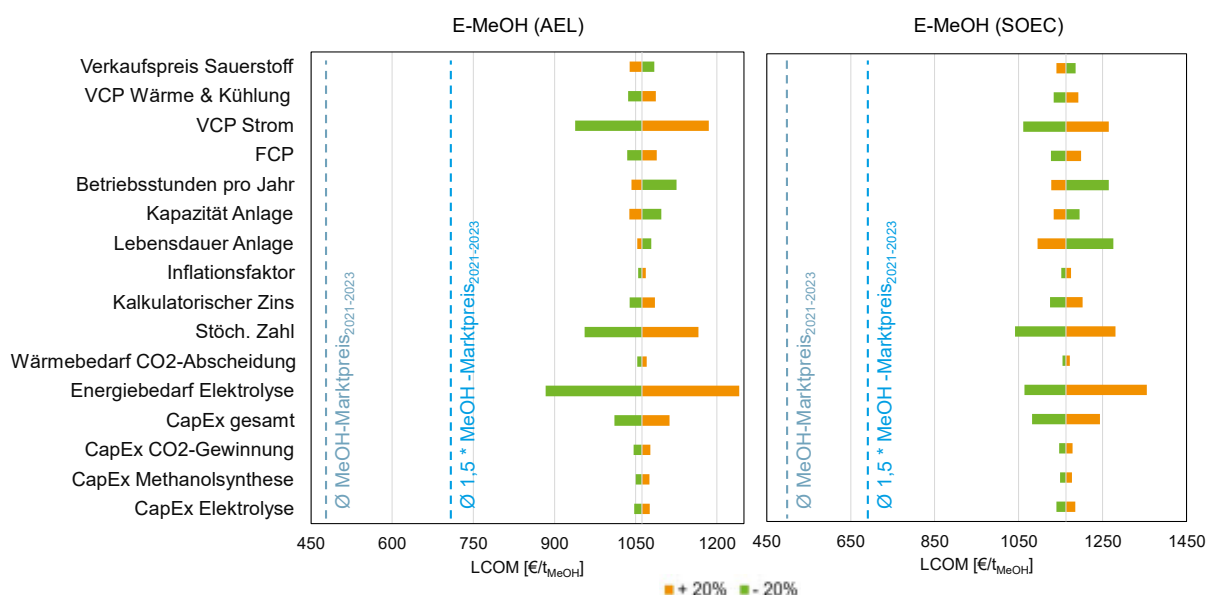


Abbildung 2-19: Sensitivitätsanalyse von E-MeOH (Annahmen für den Referenzfall Kalkulatorischer Zins = 7 %; Inflationsfaktor = 2 %; Jährlicher Preiseskalationsfaktor = 1 %)

Eingehende Darstellung

Für E-MeOH (AEL) ist erwartungsgemäß eine hohe Sensitivität ($> 10\%$ Abweichung zum Referenzfall) für die alle Parameter, welche den Bezug von Wasserstoff betreffen, zu erkennen. Sowohl der Strompreis als auch der Energiebedarf der Elektrolyse und die SN-Zahl beeinflussen direkt die jährlichen Kosten für den Bezug elektrischer Energie. Durch den geringen Anteil der Investitionskosten an den Gestehungskosten von Methanol, ist der Einfluss von zukünftigen Senkungen der Investitionskosten ebenfalls als gering anzusehen. Die Sensitivität der Betriebsstunden zeigt, dass bereits eine Verringerung von 8000 h/a auf 6400 h/a die LCOM um ca. 70 €/t_{MeOH} erhöht. Begründet werden kann dies durch die steigenden stündlichen Massen- und Energieströmen, welche in einem größeren Anlagenvolumen resultieren, um nach wie vor 10000 t_{MeOH}/a pro Jahr zu produzieren.

Die Produktion von E-MeOH (SOEC) weist für eine größere Anzahl der untersuchten Parameter eine vergleichsweise hohe Sensitivität auf. Aufgrund des höheren Anteils der Investitionskosten an den LCOM, weisen die Betriebsstunden und die Lebensdauer der Anlage als auch die gesamten CapEx, welche direkt die spezifischen Investitionskosten beeinflussen, eine hohe Sensitivität auf. Der Einfluss der Stromkosten ist im direkten Vergleich mit E-MeOH (AEL) zwar nach wie vor der wichtigste Parameter, jedoch nach wie vor geringer. Zu erwähnen ist zudem, dass für die SOEC konservative Annahmen mit einer Energieeffizienz von knapp über 70 % getroffen worden sind. Für die SOEC sind bezogen auf das Referenzszenario somit zum einen sinkende Investitionskosten durch eine steigende Technologiereife aber auch eine höhere energetische Effizienz zu erwarten. Die AEL gilt dagegen als technisch ausgereift und signifikante Kostensenkungen oder Steigerungen der Energieeffizienzen sind nicht zu erwarten.

Für das Referenzszenario wurde mit einer Anlagenkapazität von 10.000 t_{MeOH}/a, was bezogen auf industrielle Maßstäbe der fossilen Methanolproduktion (> 1.000 t_{MeOH}/a) eine niedrige Kapazität darstellt. Limitierend für die Anlagenkapazitäten gilt aktuell noch die Kapazitäten der erneuerbaren Wasserstoffherstellung.

Eingehende Darstellung

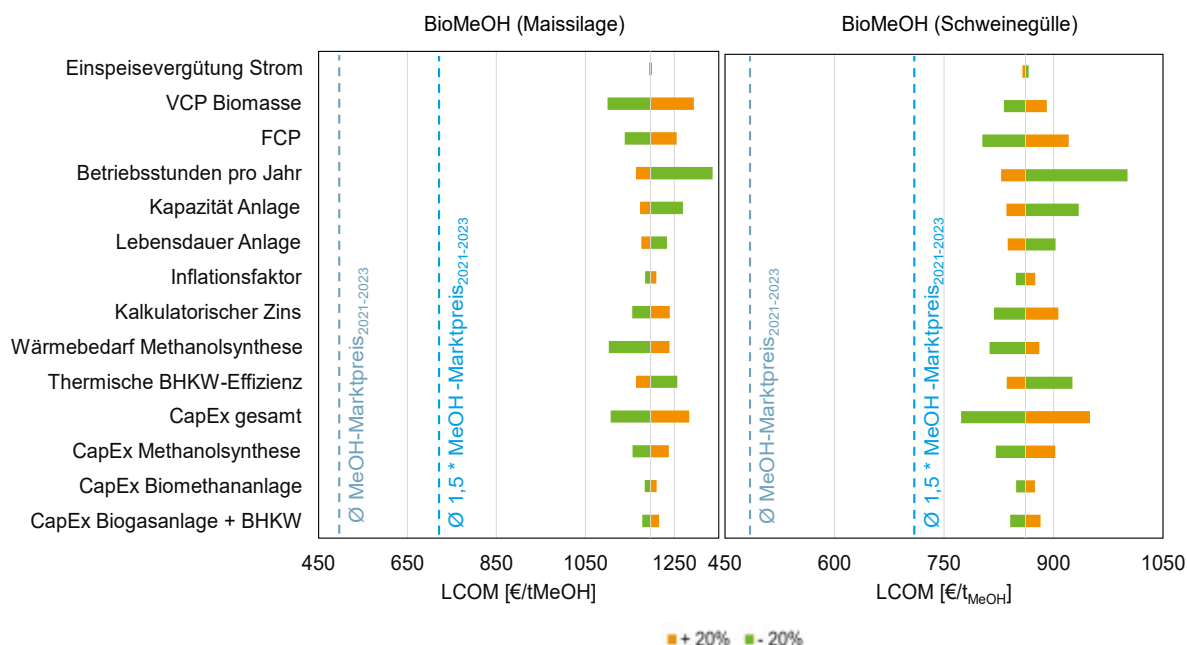


Abbildung 2-20: Sensitivitätsanalyse von BioMeOH (Annahmen für den Referenzfall Kalkulatorischer Zins = 7 %; Inflationsfaktor = 2 %; Jährlicher Preiseskalationsfaktor = 1 %)

Für die beiden betrachteten Pfade wurde die Annahme für eine energetische Selbstversorgung getroffen. Durch die Deckung des gesamten Energiebedarfs durch die Teilnutzung des produzierten Biogases im eigenen BHKW, ist keine externe Energie notwendig. Folglich besteht die größte Sensitivität für jegliche Parameter, welche die Biogasproduktion betreffen. Die betrifft vornehmlich die energetische Effizienz des BHKWs, dem Wärmebedarf der Methanolsynthese sowie den Bezugskosten der Biomasse. Im Vergleich zur E-MeOH-Synthese besteht zudem eine hohe Sensitivität für die Investitionskosten (Anteil an 20–30 % der LCOM).

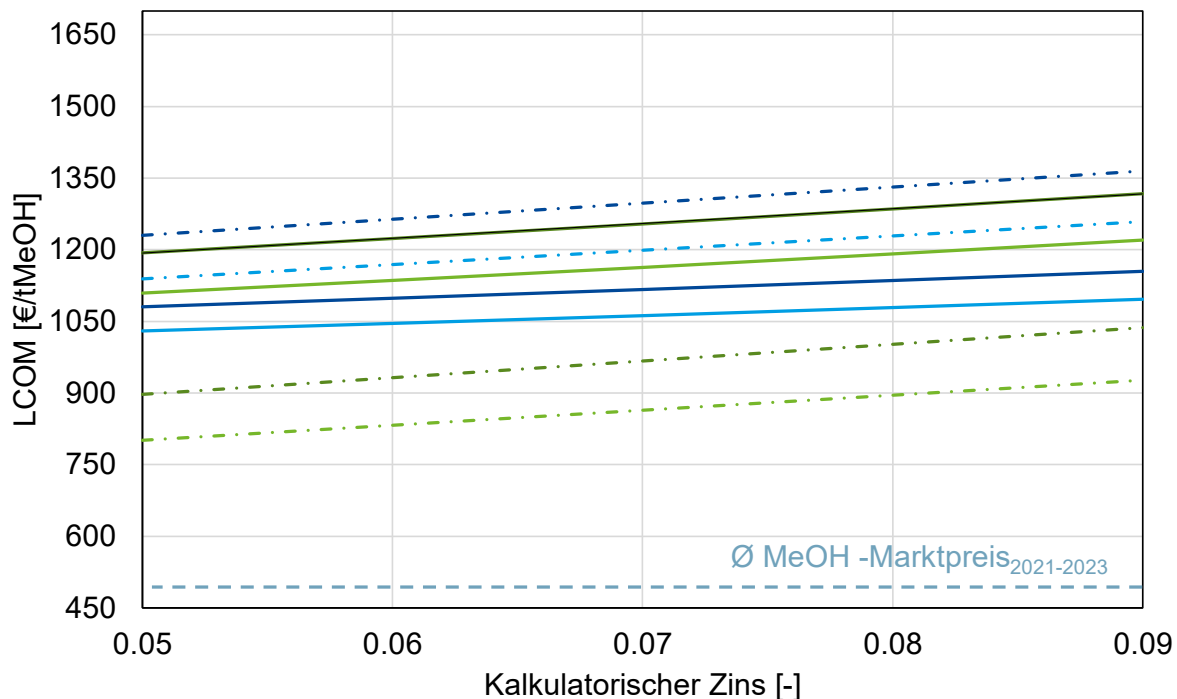
Weiterhin hat der Energiebedarf der Methanolsynthese-Einheit sowie dessen CapEx einen hohen Einfluss auf die LCOM. Bei einer Senkung von 20 % verzeichnen die LCOM eine Abnahme von mindestens 10 % gegenüber dem Referenzfall. Insgesamt werden 7,7 MJ der 32,7 MJ des Gesamtbedarfs an chemischer Energie im Methan für die Energieversorgung der Methanolsynthese benötigt. Die restlichen 25 MJ werden für die chemische Konversion zu Methanol genutzt. Da die Produktion von Biogas überproportional in die LCOM eingeht, ist die Reduktion des Energiebedarfs der Methanolsynthese-Einheiten eines der Schlüsselparameter zur LCOM-Senkung. Dies liegt daran, dass der Wärmebedarf der Biogasanlage mehr als linear zunimmt, weil gestiegenen Wärmeversorgung der Biogasanlagen wiederum mehr Biogas für das BHKW benötigt wird.

Eingehende Darstellung

Als Fazit kann festgestellt werden, dass eine Annäherung an den aktuellen fossilen Marktpreis unter den verwendeten Annahmen zeitnah voraussichtlich nicht nur durch Kostensenkungen der LCOM erneuerbaren Methanols erreicht werden kann. Eine Verteuerung des fossilen Methanols durch zum Beispiel steigende Gaspreise und eine Bepreisung der damit verbundenen THG-Emissionen wird mittelfristig dazu beitragen, dass sich die Differenz der Gestehungskosten nachhaltig abnehmen wird.

Effekt der ökonomischen Rahmenbedingungen auf die LCOM

Der kalkulatorische Zinsfuß i und die jährliche konstante Inflationsrate β sind ein Maß, um den Zeitwert des Geldes zu berücksichtigen. Da dieser bei der LCOM-Bestimmung über die Lebensdauer der Anlage als konstant angenommen wurde, soll mit einer Sensitivitätsanalyse zukünftige Schwankungen der genannten Parameter untersucht werden.



- E-MeOH (AEL; Beta = 2 %)
- E-MeOH (AEL; Beta = 5 %)
- E-MeOH (SOEC; Beta = 2 %)
- E-MeOH (SOEC; Beta = 5 %)
- · - BioMeOH (Maissilage; Beta = 2 %)
- · - BioMeOH (Maissilage; Beta = 5 %)
- · - BioMeOH (Schweinegülle; Beta = 2 %)
- · - BioMeOH (Schweinegülle; Beta = 5 %)

Abbildung 2-21: Sensitivitätsanalyse der LCOM für den kalkulatorischen Zinsfuß und dem Inflationsfaktor (Beta) für den Referenzfall

Eingehende Darstellung

Für eine Erhöhung des kalkulatorischen Zinses von 5 % auf 9 % gilt, dass sowohl für E-MeOH als auch BioMeOH im Mittel bei einer Steigerung von 100–150 €/t_{MeOH} verzeichnet wird. Gleiches gilt für die Steigerung des konstanten Inflationsfaktors von 2 auf 5 %. Im Mittel bewirkt dies eine Erhöhung der LCOM um 50–100 €/t_{MeOH}. Für Investitionsentscheidungen nach der Kapitalwertmethode, aus welche die LCOM berechnet werden, stellt die Prognose konstanter ökonomischer Rahmenbedingungen eine der Schwachpunkte der Methodik dar. Berechnete Kosten sollten daher stets mit einem angemessenen Schwankungsband betrachtet werden.

Effekt der jährlichen Produktionskapazitäten und der Betriebsstunden auf die LCOM

Skalierungseffekte chemischer Anlagen sind eine der größten Hebel, um Produktionskosten nachhaltig zu senken. Für den Referenzfall wurde eine Produktionskapazität von 10.000 t/a gewählt, da zum jetzigen Zeitpunkt insbesondere für vollständige erneuerbare E-Methanolanlagen diese Schwelle lange nicht überschritten werden konnte.

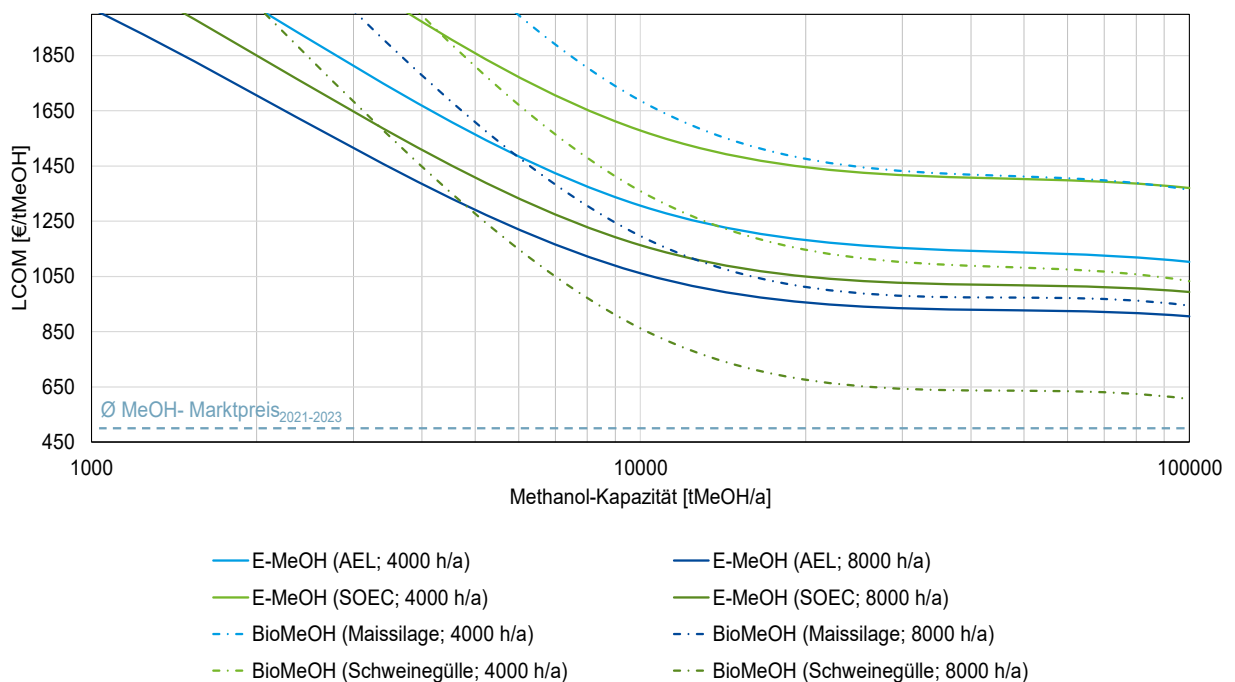


Abbildung 2-22: Einfluss der Anlagenskalierung und der Betriebsstunden auf die LCOM in logarithmischer Darstellung

Das logarithmische Auftragen der LCOM gegenüber der jährlichen Methanol-Kapazität erlaubt eine lineare Darstellung. Dabei ist zu erkennen, dass für die Kapazitäten kleiner 30.000 t/a alle Pfade eine hohe Sensitivität gegenüber der Anlagenkapazität aufweist.

Eingehende Darstellung

Für größere Anlagenkapazitäten fallen die Skalierungseffekte deutlich geringer aus. Für alle Gestehungspfade lässt sich jedoch feststellen, dass die Erhöhung der Anlagenkapazität um eine Zehnerpotenz von 10.000 auf 100.000 t/a eine Senkung der LCOM um 150–200 €/t_{MeOH} bewirkt.

Insgesamt zeigt sich, dass die wesentlichen Gradmesser für dieses Ergebnis die verwendeten degressiven Kostenfunktionen sind, welche basierend auf den Investitionskosten einer Referenzanlage die Kosten für eine Anlage mit abweichender Kapazität berechnen. Durch die Nutzung eines Degressionsexponenten von 0,5 bis 0,8 verwenden, ergibt sich daraus die Steigung der LCOM-Funktion in Abhängigkeit der Anlagenkapazität bei logarithmischer Darstellung.

Die Abnahme der Sensitivität liegt an der Einführung einer maximalen Kapazität, auf welche die jeweiligen Anlagenkomponenten skaliert werden können. Ist diese überschritten, wird davon ausgegangen, dass mindestens zwei parallele Anlagen benötigt werden. Die Anzahl paralleler Anlagen ergibt sich aus der Summe der gesamten Kapazität, geteilt durch die maximale Skalierungskapazität. So wird bei stark abweichenden Kapazitäten, unter Nutzung degressiver Kostenfunktionen, der Effekt der Skalierung nicht überschätzt. Sobald die Kapazitäten der Gesamtanlagen sich in diesem Bereich befinden, nimmt der Einfluss der Skalierung ab, was sich auch in Abbildung 2-22 bemerkbar macht. Insgesamt ist jedoch davon auszugehen, dass weitere Einsparpotenziale durch Skalierungseffekte über die gezeigten Ergebnisse aus Abbildung 2-22 hinaus möglich sind.

Signifikant ist ebenfalls der Einfluss der Halbierung der jährlichen Betriebsstunden von 8000 h/a auf 4000 h/a. Bei der Produktion von E-MeOH sind hier für E-MeOH (AEL) ein mittlerer Anstieg von 200 €/t_{MeOH} und für E-MeOH (SOEC) von 400 €/t_{MeOH}. Der höhere Anstieg von E-MeOH (SOEC) ist dabei durch die höheren spezifischen CapEx für die Elektrolysetechnik zu erklären.

Für BioMeOH (Schweinegülle) ist der Effekt der reduzierten Betriebsstunden mit einer mittleren Steigerung der LCOM um ca. 400 €/t_{MeOH} besonders auffällig. Dieser wird hervorgerufen durch den hohen Anteil der Investitionskosten und fixen Betriebskosten von knapp 75 %. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus Abbildung 2-20.

Einfluss der Energiekosten gegenüber den LCOM von E-Methanol

Die variablen Betriebskosten für die Produktion von E-MeOH werden hauptsächlich durch die Beschaffung von Energie dominiert. Wie die Energiekrise im Jahr 2022 eindrucksvoll demonstriert hat, müssen Preisschwankungen daher langfristig bei Investitionsentscheidungen umfassend miteinbezogen werden.

Eingehende Darstellung

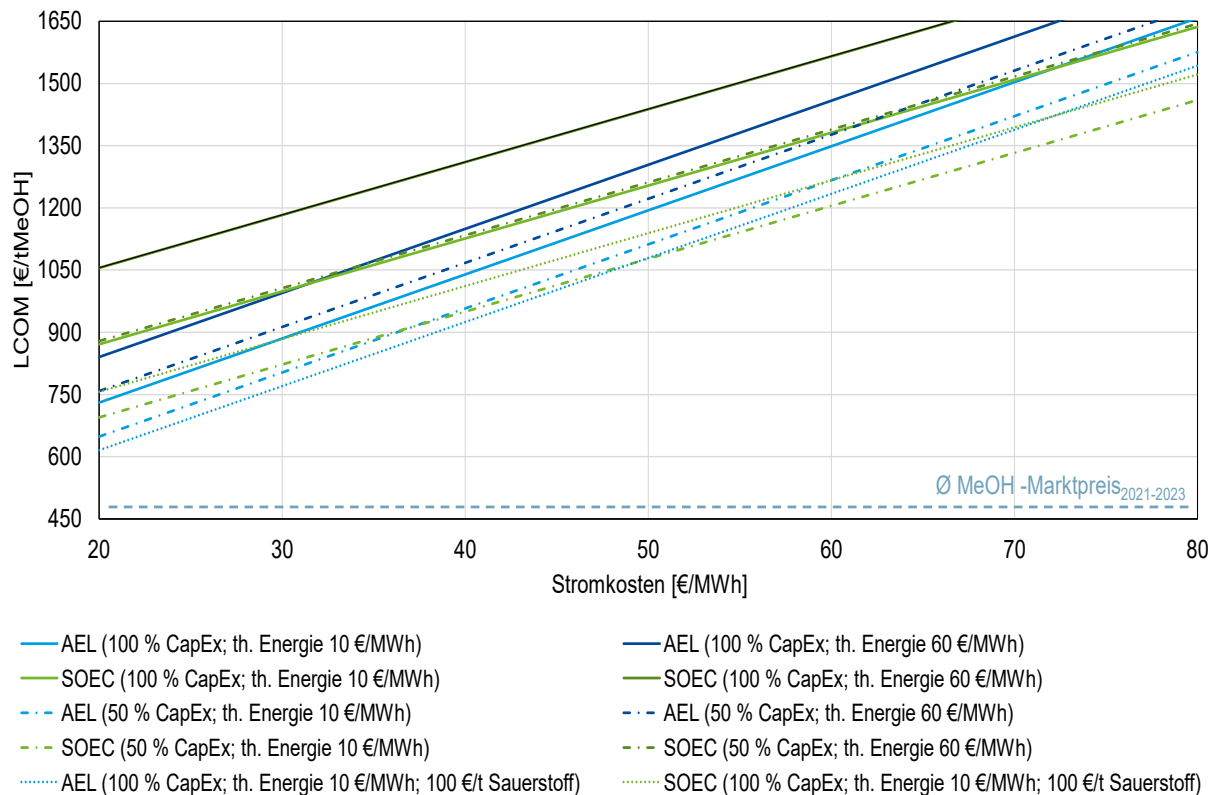


Abbildung 2-23: Einfluss der Kosten für elektrische und thermische Energie auf die LCOM von E-MeOH

Wie bereits in der Sensitivitätsanalysen auf Abbildung 2-19 dargestellt, besteht eine hohe Abhängigkeit der LCOM für die Stromkosten. Ergänzend dazu wurden der Einfluss der Beschaffungskosten thermischer Energie bei doppelten Sauerstofferlösen betrachtet. Während das E-MeOH (AEL) und E-MeOH (SOEC) eine ähnliche Sensitivität für die Stromkosten aufweisen, bewirkt eine Erhöhung der Kosten für thermische Energie von 10 auf 50 €/MWh einen Anstieg für der LCOM beim E-MeOH (AEL) um 80 €/t_{MeOH} und beim E-MeOH (SOEC) um 170 €/t_{MeOH}.

Hervorzuheben ist weiterhin die Möglichkeit, die LCOM durch die Erhöhung des Sauerstoffverkaufspreises zu reduzieren. Bei konstanten Energiekosten und CapEx ist bei einer Erhöhung des Sauerstoffverkaufspreis von 50 auf 100 €/t_{O₂} für beide E-MeOH-Pfade eine Senkung der LCOM um bis zu 120 €/t_{MeOH} möglich. Für eine detaillierte Kostenschätzung sollten dabei jedoch auch die Kosten für eine Sauerstoffkompression, -speicherung und -verteilung miteinbezogen werden, wodurch die O₂-Erlöse voraussichtlich niedriger ausfallen werden.

Die Verfügbarkeit von günstigem Strom gilt nachweislich als die Grundvoraussetzung von konkurrenzfähigem erneuerbarem Wasserstoff. In der folgenden Betrachtung

Eingehende Darstellung

sollen die perspektivische Entwicklung der Erzeugungskosten von H_2 basierend auf der Studie von Fasihi et al. einbezogen werden [54]. Berechnet wurden die Gestehungskosten von Wasserstoff auf den standortabhängigen Stromgestehungskosten. Zudem wurden künftige Kostenreduktionen für Gestehungskette im Zeitraum 2020–2050 einbezogen. Daraus ergeben sich perspektivische Preisspannen für die Verwendung von grünem Wasserstoff, welche als Abschätzung für die zukünftigen Gestehungskosten von E-Methanol genutzt werden kann.

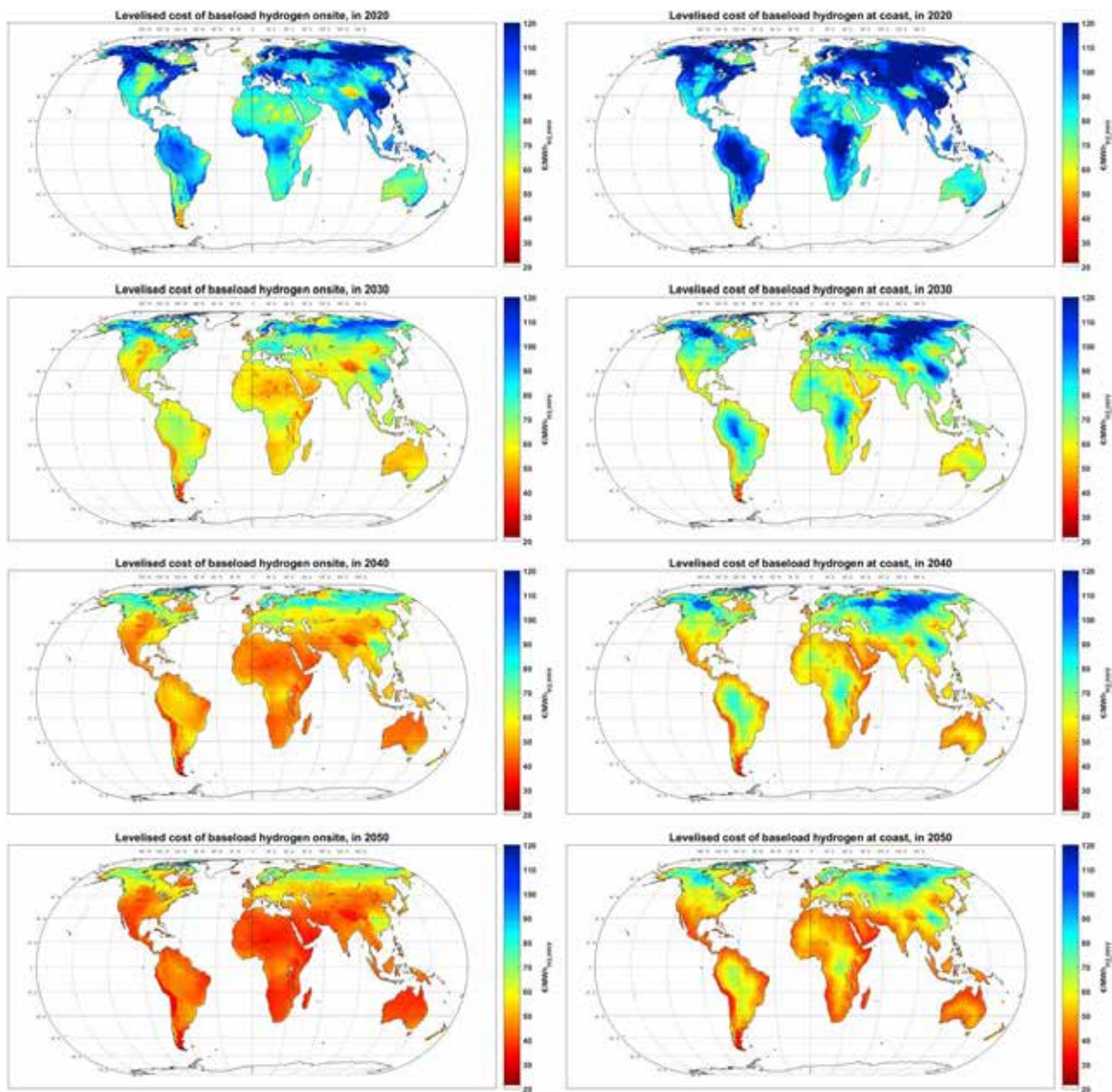


Abbildung 2-24: Darstellung der Gestehungskosten von Wasserstoff für verschiedene Rahmenbedingungen, entnommen aus Fasihi et al. [54]

Eingehende Darstellung

Nach der Studie von Fasihi et al. sowie der Internationale Energieagentur (IEA) [34, 54, 55], liegen die aktuellen Gestehungskosten für Wasserstoff bei 2,5–8 €/kg_{H₂}. Ausschlaggebend dafür ist die kostengünstige Verfügbarkeit erneuerbarer Energien wie zum Beispiel die Nutzung von PV-Strom in der MENA-Region sowie Off-shore-Windstrom. Durch fortschreitenden technologischen Fortschritt wird davon ausgegangen, dass die Produktionskosten von grünem Wasserstoff im Jahr 2023 auf 1,5–5 €/kg_{H₂} und 0,8–3 €/kg_{H₂} für 2050 gesenkt werden können. Grundlagen für diese Prognosen sind die günstigere und effizientere erneuerbare Energiegewinnung sowie die Nutzung hocheffizienter Elektrolyseure bei gleichzeitigen CapEx-Reduktionen. Entscheidend ist zudem die Auswahl des Produktionsstandortes sowie der Ausbau einer geeigneten Infrastruktur zum Transport des Wasserstoffs.

Ein weiterer Faktor zur Senkung der LCOM ist die Beschaffung von CO₂. Beeinflusst werden die CO₂ Gestehung durch die Auswahl der CO₂-Punktquelle. Die IEA unterteilt die Erzeugungskosten dabei in CO₂-Quellen mit niedrigem und hohem CO₂-Anteil sowie der CO₂-Gewinnung aus der Atmosphäre. Angegeben sind dabei Kostenspannen von 15–35 €/kg_{CO₂} (hoher CO₂-Anteil), 40–120 €/kg_{CO₂} (niedriger CO₂-Anteil) und 134–342 €/kg_{CO₂} für die CO₂-Gewinnung durch Direct Air Capture [56].

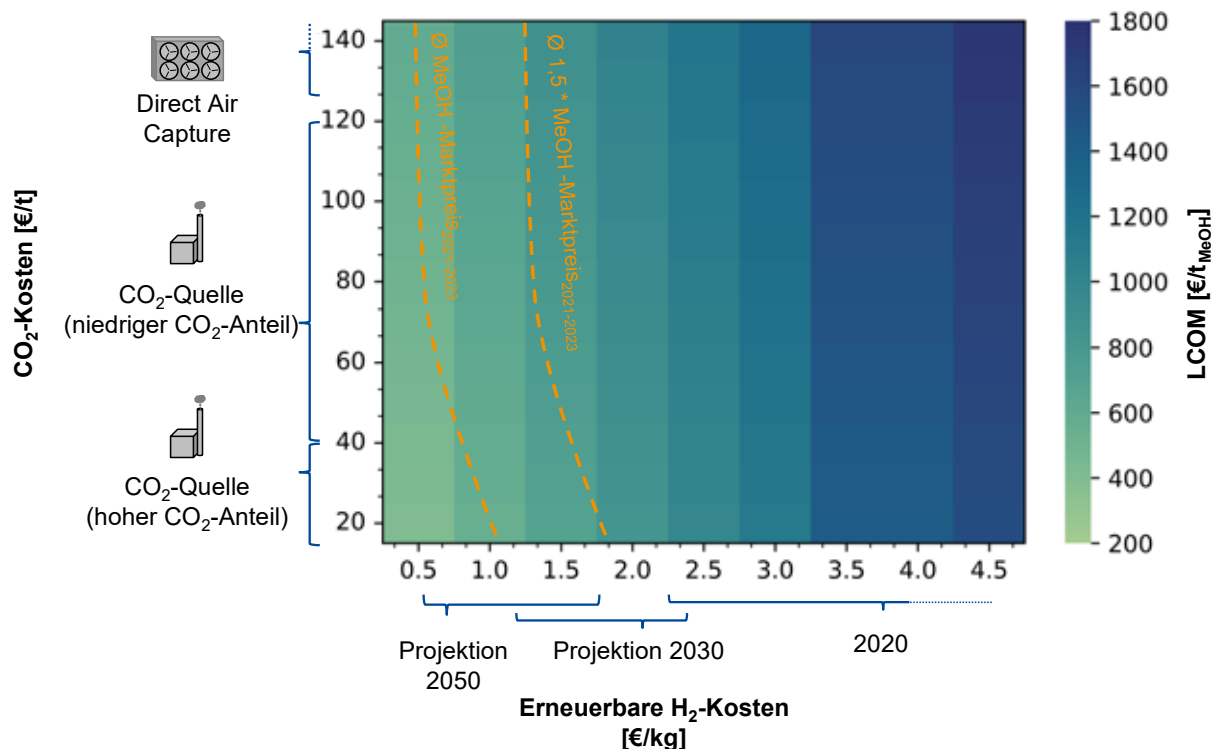


Abbildung 2-25: Abschätzung der LCOM basierend den Kosten für H₂ und CO₂

Eingehende Darstellung

Aufgetragen in Abbildung 2-25 sind dabei die LCOM, welche sich aus den jeweiligen H₂- und CO₂-Kosten unter den Annahmen der vorliegenden Studie ergeben. Interessant für die Beurteilung ist das 1,5-fache des historischen Marktpreises, da bei diesem Wert davon ausgegangen wird, dass eine erneuerbare Methanolproduktion in Zukunft als wirtschaftlich konkurrenzfähig anzusehen ist. Daraus lassen sich zwei Schlüsse ziehen. Niedrige Kosten für CO₂ erlauben, dass höhere H₂-Kosten in Kauf genommen werden können. Die Grundvoraussetzung liegt in der Verfügbarkeit von CO₂-Quellen mit hoher CO₂-Reinheit. Ferner zeigen die Ergebnisse, dass eine signifikante Kostenreduktion von Methanol durch den hohen Einfluss der H₂-Gestehungskosten definitiv zu erwarten ist, das Kostenfenster für eine wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit mit fossilem Methanol jedoch sehr schmal ist. Neben den konkreten Erzeugungskosten von erneuerbarem Methanol muss zudem die Entwicklung zukünftiger fossiler Methanol-Preise untersucht werden, um die Kostendifferenz zwischen fossilem und erneuerbarem Methanol nachhaltig zu senken. Ergänzend dazu können auch ökonomische Marktfaktoren wie eine gesteigerte Kaufbereitschaft für nachhaltige Kraftstoffe dazu führen, dass sich ein neuer Markt für erneuerbares Methanol entwickelt, welcher von den fossilen Methanol-Preisen entkoppelt agiert.

Einfluss der Energiekosten gegenüber den LCOM von Biomethanol

In der vorliegenden Untersuchung war eine der Grundannahmen, dass die Energieversorgung des produzierten Biomethanols durch ein eigenes Biogas-BHKW gedeckt wird. Infolgedessen musste zusätzliches Biogas erzeugt werden, wodurch jedoch keine externe Energie bezogen werden musste.

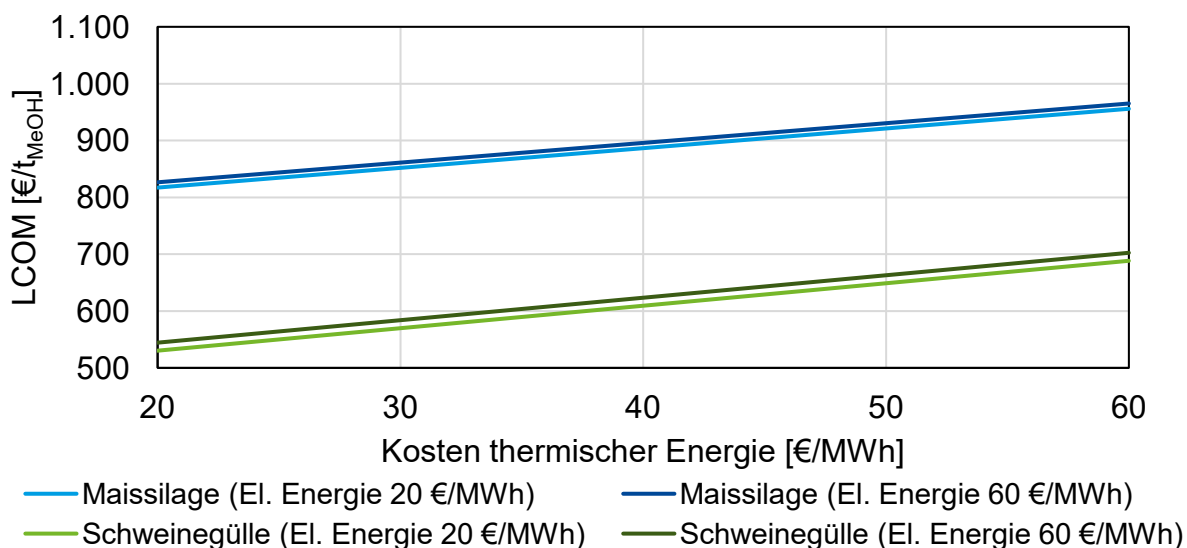


Abbildung 2-26: Einfluss der Kosten für elektrische und thermische Energie auf die LCOM von BioMeOH

Eingehende Darstellung

Nachfolgenden wird nun davon ausgegangen, dass lediglich das Biogas erzeugt wird, welche direkt in der Methanolsynthese chemisch verwertet wird. Jegliche thermische oder elektrische Energie, muss jetzt extern bezogen werden, wodurch Energiekosten wieder relevant werden.

Die Kosten für elektrische Energie haben gemäß Abbildung 2-26 bei der Produktion von BioMeOH nur einen geringen Einfluss, was am vergleichsweise niedrigen Strombedarf liegt. Eine Verdreifachung der Stromkosten von 20 auf 60 €/MWh führt insgesamt lediglich auf eine Kostensteigerung von 20 €/t_{MeOH}. Ein Kostenanstieg der thermischen Energie von 20 €/MWh bewirkt hingegen eine Zunahme der LCOM von rund 160–180 €/t_{MeOH}.

Weiterer Untersuchungsbedarf zur Bestimmung der LCOM

Da in Projekt Methanolstandard lediglich allgemeine Rahmenbedingungen betrachtet worden sind, sind offene Ansatzpunkte für anknüpfende Vorhaben:

Die Betrachtung konkreter Standorte von E-MeOH-Anlagen, um den Einfluss von Transportkosten sowie der strategischen Platzierung gegenüber CO₂-Quellen oder Elektrolyseuren zu bewerten. Im Fokus sollte dabei die Betrachtung dezentraler und zentraler E-MeOH-Anlagen im Zusammenspiel mit dem Transport oder der Onside-Produktion von CO₂ und H₂ stehen, welche in einer finanziellen Supply-Chain-Optimierung resultieren.

Die Untersuchung dynamischer Rahmenbedingungen (dynamische Strommarktpreise, fluktuierende Versorgung erneuerbarer Energien, fluktuierendes Angebot von CO₂) zur Auslegung und Dimensionierung von E-MeOH-Anlagen.

Die Bewertung der Herstellung von Methanolderivaten. Vor dem Hintergrund, dass eine zeitnahe Direktnutzung von Methanol als unwahrscheinlich gilt, erscheinen insbesondere direkt nutzbare Derivate (Methanol-to-Gasoline oder Biodiesel) für zeitnahe Anwendung als interessant.

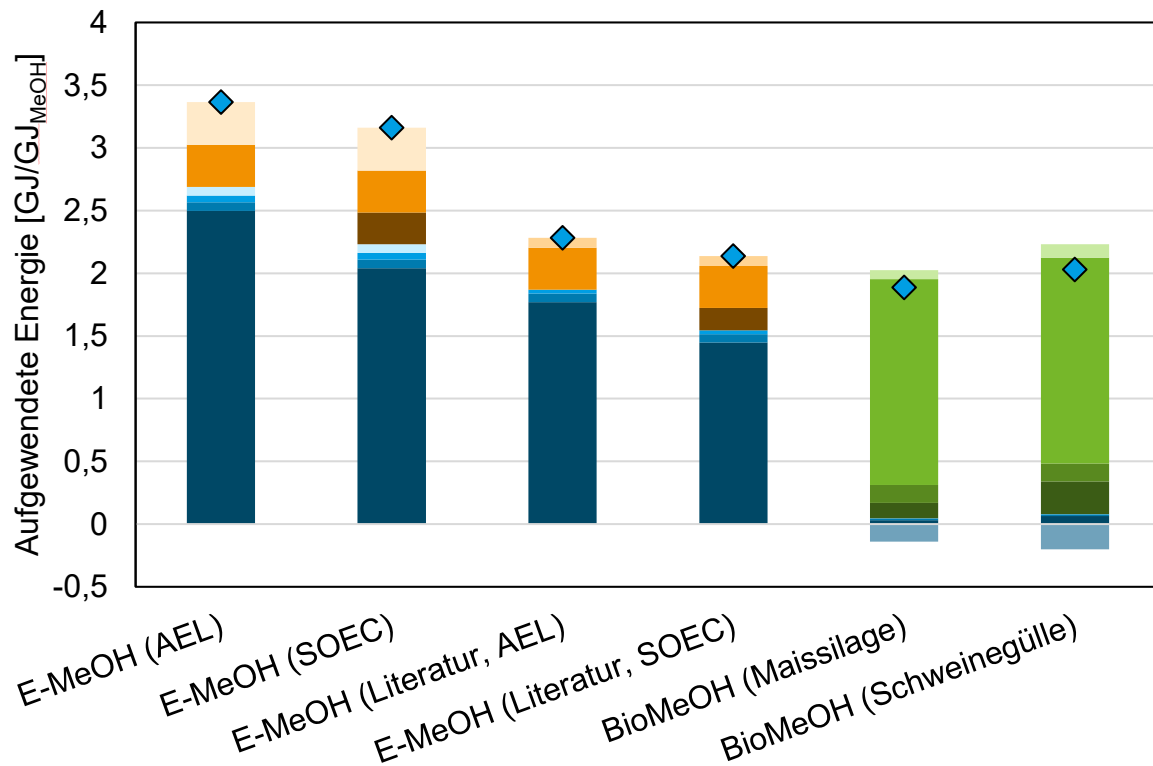
2.1.1.2.2.3.3 Energetische Well-to-Tank-Effizienz

Die energetische Effizienz im Bilanzraum Well-to-Tank berücksichtigt jegliche Energie, welche zur Produktion einer Einheit Kraftstoff benötigt wurde. Der Bilanzraum Well-to-Tank beinhaltet Produktion bis zur Lagerung ohne die finale Nutzung. Unter Nutzung einer energetischen funktionellen Einheit (hier GJ) können anschließend verschiedene Kraftstoffe miteinander verglichen werden. Der Vergleich zwischen den Well-to-Wheel-Effizienzen wurde hier bewusst nicht durchgeführt, da dieser jegliche Parameter der spezifischen Endnutzung benötigt, aus welcher anschließende ein spezifischer Kraftstoffverbrauch bestimmt werden müsste. Dies würde Fahrzeugparameter

Eingehende Darstellung

benötigen, welche besonders bei unzureichender Datenverfügbarkeit zusätzliche Unsicherheiten in die Ergebnisse einbringen würde. Für Methanol zum Beispiel liegen die spezifischen Kraftstoffverbräuche nicht in verlässlicher Form vor, da zum jetzigen Zeitpunkt außerhalb von China keine Methanol-Fahrzeuge in Serie kommerziell verfügbar sind.

Der spezifische Energiebedarf für die E-Methanolsynthese unter Nutzung der eigenen Simulationsdaten aus ProSimPlus und Literaturdaten als auch der Herstellung von Biomethanol sind in Abbildung 2-27 gegeben.



- | | |
|--|-------------------------------|
| ■ Überschussstrom | ■ Energieverluste Biogas-BHKW |
| ■ Energiebedarf Biomethanolsynthese | ■ Wärme Biomethanherstellung |
| ■ Wärme Biogaserzeugung | ■ Strom E-Methanolsynthese |
| ■ Strom Biomethanherstellung | ■ Strom Biogaserzeugung |
| ■ Wärme E-Methanoldestillation | ■ Wärme E-Methanolsynthese |
| ■ Wärme CO ₂ -Abscheidung + Kompression | ■ Wärme Elektrolyse |
| ■ Strom E-Methanoldestillation | ■ Strom E-Methanolsynthese |
| ■ Strom CO ₂ -Abscheidung + Kompression | ■ Strom Elektrolyse |
| ◆ Summe | |

Abbildung 2-27: Aufgewendete Energie zur Herstellung eines GJ an Methanolkraftstoff

Eingehende Darstellung

Die Gegenüberstellung der E-Methanolsynthese zeigt, dass unter Nutzung der Simulationsdaten aus ProSimPlus ein Energiebedarf von 3,2–3,6 GJ/GJ_{MeOH} nötig ist. Davon werden 2–2,5 GJ/GJ_{MeOH} von der Herstellung des erneuerbaren Wasserstoffs beansprucht, was einen Anteil von 75 % für E-MeOH (ProSimPlus, AEL) und 65 % für E-MeOH (ProSimPlus, SOEC) ausmacht. Bei der Herstellung von Methanol werden zudem noch 0,33 und 0,34 GJ/GJ_{MeOH} durch die CO₂-Gewinnung und die Methanoldestillation benötigt. Insgesamt machen diese drei Positionen 94,3 % des Gesamtenergiebedarfs aus, wodurch hier das größte Optimierungspotenzial verortet werden kann. Bei der Herstellung von E-MeOH (SOEC) fällt zwar der Strombedarf mit 2 GJ/GJ_{MeOH} merklich geringer aus als bei der E-MeOH (AEL), jedoch fällt zusätzlich ein Wärmebedarf von 0,25 GJ/GJ_{MeOH} an, um die hohen Reaktionstemperaturen der SOEC zu ermöglichen.

Aus Berechnung der Energieeffizienz aus den Literaturdaten ergibt sich verglichen mit den Simulationsdaten aus ProSimPlus ein signifikant niedrigerer Well-to-Tank-Energiebedarf von 2,3, bzw. 2,1 GJ/GJ_{MeOH} durch E-MeOH (Literatur, AEL) und respektive die E-MeOH (Literatur, SOEC). Hervorgerufen wird diese Differenz durch den niedrigeren Bedarf an Wasserstoff (0,26 t_{H2}/t_{MeOH} der eigenen Simulationsergebnisse und 0,19 t_{H2}/t_{MeOH} in der Literatur), welcher proportional zu einer Senkung des Gesamtenergiebedarfs beiträgt. Dies unterstreicht aus energetischer Perspektive die Relevanz H₂-Überschüsse zu vermeiden, auch wenn der Edukt-Umsatz dabei leicht gesenkt wird.

Die Produktion von Biomethanol benötigt 1,89 GJ/GJ_{MeOH} bei Nutzung von Maissilage und 2,03 GJ/GJ_{MeOH} für Schweinegülle. Mit 1,64 GJ/GJ_{MeOH} beansprucht die Biomethanolsynthese-Einheit selbst den höchsten Anteil an Energie. Dabei werden 1,25 GJ/GJ_{MeOH} des eingesetzten Biogases chemische Umwandlung umgesetzt und 0,27 GJ/GJ_{MeOH} für die Energieversorgung der Methanolsynthese-Einheit genutzt. Ferner werden für die Biogasproduktion 0,12, bzw. 0,26 GJ/GJ_{MeOH} und für die Biomethanherstellung 0,14 GJ/GJ_{MeOH} aufgewendet. Diese drei Komponenten machen damit über 95 % des gesamten Energiebedarfs aus. Die höchste Beeinflussbarkeit der Energieeffizienz liegt somit in der Methanolsynthese-Einheit selbst, da die Produktion von Biomethan über die Biogasherstellung insgesamt einen geringen Impact auf den Energiebedarf hat. Hier zeigt sich zudem der Hauptunterschied zwischen den Gesteigungspfaden von E-Methanol und Biomethanol. Der energetische Hauptaufwand der E-Methanolsynthese wird maßgeblich durch die Produktion der Edukte CO₂ und H₂ geprägt. Sofern die eigentliche Methanolsynthese nahe der stöchiometrischen Idealbedingungen betrieben wird, liegt die Beeinflussbarkeit ausschließlich bei der CO₂- und H₂-Gewinnung. Für Biomethanol ist ein ausschlaggebender Faktor der eigentliche Bedarf an Biogas für die chemische Umwandlung sowie der Bedarf an Biogas für die Energieversorgung. Für die E-Methanolsynthese konnte gezeigt werden, dass die

Eingehende Darstellung

Gewinnung von CO_2 und H_2 den größten Ansatzpunkt zur Reduktion des Energiebedarfs und damit der Energieeffizienz sind.

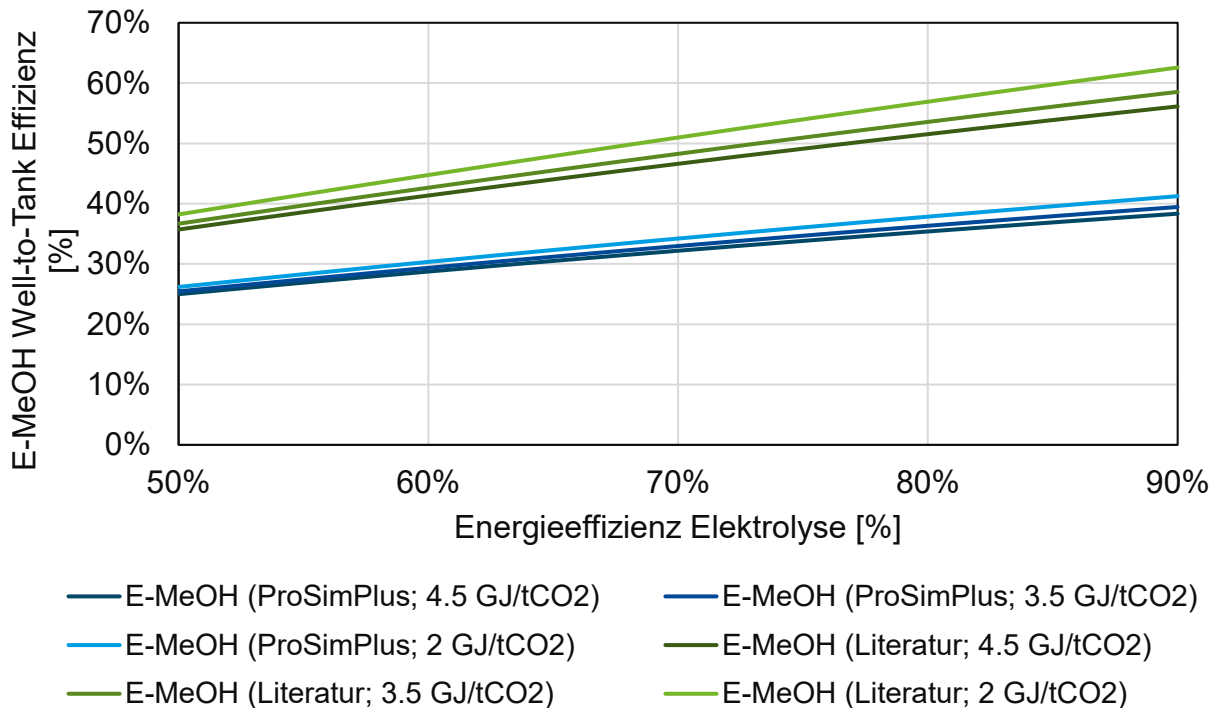


Abbildung 2-28: Einfluss der Elektrolyseureffizienz auf die Well-to-Tank-Energieeffizienz in Abhängigkeit der verwendeten Daten (Simulationsdaten aus ProSimPlus und Daten aus Literatur) und dem Wärmebedarf zur Abscheidung einer Tonne CO_2

Nachfolgend soll daher der Einfluss verschiedener Wirkungsgrade von Elektrolyseuren sowie dem Energiebedarf der CO_2 -Abscheidung auf die Energieeffizienz im Bilanzraum Well-to-Tank untersucht werden. Bei erster Betrachtung von Abbildung 2-28 fällt sowohl für die Nutzung der Simulationsdaten aus ProSimPlus sowie den Literaturdaten auf, dass der Einfluss des Energiebedarfs für die CO_2 -Gewinnung erwartungsgemäß gegenüber der der H_2 -Produktion deutlich geringer ausfällt. Eine Senkung des Energiebedarfs von 4,5 auf 2 GJ/t_{CO₂} ergibt für E-MeOH (ProSimPlus) eine mittlere Effizienzerhöhung von 2 bis 4 Prozentpunkten. und für E-MeOH (Literatur) von 3 bis 7 Prozentpunkten. Für die Elektrolyse gilt, dass im Mittel pro Erhöhung der Elektrolyseureffizienz um einen Prozentpunkt je 0,33 für E-MeOH (ProSimPlus) und 0,51 Prozentpunkte für E-MeOH (Literatur) an Well-to-Tank-Effizienz dazugewonnen werden können. Ferner bestätigt der Vergleich zwischen den eigenen Simulationen sowie der Literaturdaten, die Relevanz einer stöchiometrisch optimierten Fahrweise der Methanolsynthese auf die Gesamteffizienz. Für die Nutzung der AEL, bei welchen energetischen Effizienzen des Elektrolysegesamtsystems im Bereich von 65 bis 70 % als Stand der Technik gelten, sind somit E-MeOH-Effizienzen von 30 bis knapp über 50 % zu erwarten. Unter vergleichbaren Rahmenbedingungen können mit der SOEC

Eingehende Darstellung

(Elektrolyseureffizienz des Systems 80 bis 90 %) E-MeOH-Effizienzen von 50 bis 60 % erreicht werden.

2.1.1.2.3 AP A.2.3 – Labortechnische Untersuchung der Methanolsynthese

Im Verlauf des Projektentwurfs und der Anbahnungsphase des geförderten Konsortialprojektes war zunächst die Herstellung von Bio-/E-Methanol geplant, um die Machbarkeit des Ansatzes und seine Relevanz für den Transportsektor zu unterstreichen. Hierzu wurde auf eine bestehende Laboranlage des FiW zurückgegriffen, die für die Prüfung von Katalysatoren für die CO-/CO₂-Hydrierung zu Methanol entworfen wurde. Im Interesse der motoren- und kraftstoffseitigen Untersuchungen wurde die Herstellung von Methanol im Rahmen dieses Projektes auf die Weiterentwicklung kritischer Komponenten für die effiziente und ökonomisch konkurrenzfähige MeOH-Synthese auf Grundlage erneuerbaren Feedstocks konzentriert.

Eine der Kernkomponenten für die effiziente Erzeugung von Methanol aus biogenen und erneuerbaren Quellen ist der Einsatz von Katalysatoren, die die durchweg CO₂-reichen Eduktgase effizient zu Methanol umwandeln. Insbesondere geht es in der Katalysatorforschung um die Entwicklung von Katalysatoren, die die aktiven Zentren für die CO₂- und H₂-Adsorption in ausreichender Menge aufweisen, welche des CO₂-zu-Methanol Synthesepfad gegenüber dem CO-basierten Pfad begünstigen. Im Rahmen dieses Projektes wurden daher Laborversuche mit 4 Katalysatorprototypen durchgeführt, um die Auswirkung von Promotoren auf die Syntheseeffizienz von CO₂ zu Methanol zu prüfen. Vorweg ging eine weitere Untersuchungsphase, in der eine Vorauswahl möglicher Katalysatoren getroffen wurde. Die Grundlagen dieser Untersuchung sowie ihre Ergebnisse werden nachfolgend beschrieben.

2.1.1.2.3.1 Stand der Technik der Methanolkatalyse

Arten von Katalysatoren für die Methanolsynthese

Die Methanolsynthese findet in der Industrie in Festbettreaktoren mit Katalysatorschüttung statt [57]. Dabei kommen in der Regel pelletierte Katalysatoren, deren katalytische Aktive Bestandteile variierende Verhältnisse von Kupferoxid (CuO), Zinkoxid (ZnO) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) enthalten. Diese werden in der Regel durch die Fällung elementarer Metalloxide, anschließendes Verpressen und Kalzinierung der Katalysatormasse sowie Extrudieren der Katalysatorform hergestellt [58]. Die aktive Katalysatorfläche dieser Katalysatortypen ist in Labortests oftmals sehr hoch, je nach Herstellungsverfahren können um die 125 m²/g Katalysatormasse erreicht werden [58].

Ein weiterer Typ in der Methanolsynthese eingesetzter Katalysatoren sind Festträgerkatalysatoren. Hier wird die katalytisch aktive Metalloxydphase durch Co-

Eingehende Darstellung

Präzipitation auf die Oberfläche eines porösen Trägerkörpers aufgetragen. Am Markt verfügbar sind Kupfer-Zink-Träger-Pellets, auf welche die übrigen aktiven Komponenten von Methanolkatalysatoren Kupferoxid und manchmal Magnesiumoxid aufgetragen werden. Durch das Auftragen der Metalloxid-Spezies auf die Aluminium-Zink-Oberfläche lässt sich ein mit verpressten Katalysatoren vergleichbarer Dispersionsgrad der aktiven Grenzflächen von Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid erreichen. Diese Grenzflächen bilden die aktiven Zentren für die Adsorption von Wasserstoff und Wasser an der Katalysatoroberfläche, während Kohlendioxid und Kohlenmonoxid an Sauerstoffdefekten der Aluminium- und Zinkoxid-Spezies binden. Der hohe Dispersionsgrad begünstigt damit die topologische Nähe der aktiven Zentren zueinander auf der Katalysatoroberfläche, was wiederum zu erhöhter Aktivität des Katalysators führt [58]. Im Gegensatz zu vielen verbreiteten industriellen Methanolkatalysatoren wurde in der Arbeit dieses Projektes auf diese Trägerkatalysatoren zurückgegriffen. Insbesondere zeichnen sich diese durch die extrem dünne Beladung von Al_2O_3 -Trägersphären aus. Durch die Co-Präzipitation der katalytisch aktiven Komponenten auf die Träger, sollen ähnlich spezifische Katalysatoroberflächen erreicht werden, während die Produktionskosten der Pellets hierdurch reduziert werden, wird auf die 800 μm Trägerkugeln lediglich eine Beladung von rund 20 % Trägergewicht aufgebracht.

Eine Zusammenstellung kommerziell verfügbarer Methanolkatalysatoren für die herkömmliche CO -basierte Synthese sowie kommerziell eingesetzter Katalysatoren für die direkte effiziente CO_2 -Hydrierung sind in Tabelle 2-15 gegeben. Darauf aufbauend wird anschließend die Wahl der Metalloxidadditive für die hier getesteten Katalysatoren abgeleitet. Im oberen Teil der Tabelle sind Katalysatoren aufgelistet, die ausschließlich CuO , ZnO und Al_2O_3 in der katalytisch aktiven Matrix verwenden, darunter sind Katalysatoren aufgelistet, die bereits jetzt andere Metalloxide zur Erhöhung des spezifischen Umsatzes oder zur Langzeitstabilisierung dieser nutzen.

Tabelle 2-15: Zusammenstellung kommerziell verfügbarer Katalysatoren für die herkömmliche und die CO_2 -basierte Methanolsynthese, Tabelle nach [59]

Lizenziert	Zusammensetzung $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [m.-%]	T [°C]	p [bar]	Raumgeschwindigkeit (GHSV) [$\times 10^3 \text{ h}^{-1}$]
konventionelle CO -basierte Synthese				
Süd Chemie	65-68/21-23/10-12	250	50	10
BASF	40/52/9	230	50	10
ICI	62/32/6	240	51	9,6
Shell	65/29/0/6 (Zr)	250	53	11,5
		300	53	10,9
Casale	30/50/3/16 (Cr_2O_3)	250	100	12,5

Eingehende Darstellung

MGC	34/26/3/36 (Zr)	264	100	10
Topsoe (MK-121)	55/21-55/8-10	200-310	39-122	
ICI	40/41/0/19 (Cr ₂ O ₃)		41	6-7
Metallgesellschaft	60/30/0/10 (Cr ₂ O ₃)	250	41	9,8
NIRE/RITE	X/X/X/ZrO ₂ /SiO ₂	250	50	10
CO ₂ -basierte Synthese				
Süd Chemie	-	250	80	10,5
NIRE/RITE	x/x/x/ZrO ₂ /Ga ₂ O ₃	250	50	18
NIRE/RITE	x/x/x/ZrO ₂ /SiO ₂	250	30-70	10
NIRE/RITE	45/27/5/23 (ZrO ₂)/0,6 (SiO ₂)	250	50	10
JM Katalco	x/x/x	240	69-97	3,3-8,3
Süd Chem	x/x/x	260	80	8,1

CO₂-basierte Katalyse

Katalysatoren für die erneuerbare CO₂-basierten Methanolsynthese stehen derweil vor der Herausforderung das chemisch stabile Molekül CO₂ zu aktivieren. Im Gegensatz zur herkömmlichen, fossilen Synthese, besteht das Synthesegas in den meisten erneuerbaren Gesteinungspfaden nämlich zu weitaus größeren Teilen aus CO₂. CO₂ ist kinetisch inert und weist eine hohe thermodynamische Stabilität auf. Durch seinen linearen Charakter (O=C=O) liegen die Ladungsschwerpunkte aufeinander und es besitzt kein Dipolmoment.

Der Elektronenmangel des Carbonyl-Kohlenstoffs sorgt für einen elektrophilen Charakter (sucht Bindungspartner mit freien Elektronen), während die Sauerstoffatome nucleophil (sucht Bindungspartner, die freie Elektronen aufnehmen können) reagieren. Diese Eigenschaften sorgen für seine hohe Aktivierungsenergie und eine kinetische Limitierung des Umsatzes von CO₂ an der Katalysatoroberfläche. Die hohe Aktivierungsenergie steht im Gegensatz zu dem thermodynamischen Profil der Reaktion, demzufolge geringere Temperaturen und hohe Drücke optimale Reaktionsparameter sind, da hohe Temperaturen konkurrierende Reaktionen der Kohlensäurestoffe mit Wasserstoff begünstigen [60]. Auch Wasserstoff ist reaktionsträge und benötigt einen Katalysator zur Aktivierung für die Reaktion mit potenziellen Reaktionspartnern. Da beide Reaktionspartner, CO₂ und H₂, auf unterschiedliche Art aktiviert werden, wird ein Mischkatalysator eingesetzt. Die Reaktion findet an der Grenzfläche der entsprechend katalytisch aktiven Metalloxide statt, ein hoher Dispersionsgrad ist daher von Vorteil [61].

Ein gutes Verständnis der aktiven Zentren der verwendeten Katalysatoren ist essentiell für die Weiterentwicklung von Katalysatoren. Während erste Katalysatoren bereits 1923

Eingehende Darstellung

von BASF (Alwin Mittasch und Mathias Pier) entwickelt wurden, sind diese auf die Produktion aus herkömmlichem Synthesegas ausgerichtet. Bei der Synthese aus CO_2 und H_2 weisen sie eine starke Deaktivierung – bedingt durch die Co-Produktion von Wasser bei der stöchiometrischen Reaktion von CO_2 und H_2 zu Methanol - und geringe Aktivität auf [62].

Sie sind nicht an die Herausforderungen der direkten CO_2 -Hydrierung angepasst, geben aber Aufschluss über die Anforderungen der zu katalysierenden Reaktionen an den eingesetzten Katalysator. Wasserstoff lässt sich durch eine Vielzahl an Elementen und Verbindungen aktivieren. In der Methanolsynthese hat sich Kupfer (Cu) als Aktivierungsreagenz hervorgehoben. Es ist verhältnismäßig günstig und erreicht zufriedenstellende Ergebnisse, insbesondere bei der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff an seine Oberfläche.

Kohlenstoffdioxid hingegen, lässt sich durch Sauerstoffleerstellen binden und aktivieren. Sauerstoffleerstellen sind Punktdefekte in einem Metalloxidgitter. Es sind Positionen an denen ein Sauerstoffatom erwartet würde, dies aber fehlt. Die Sauerstoffatome des CO_2 können sich in diese Leerstellen einlagern (vgl. Abbildung 2-29). Daraus resultierende Veränderungen der physiochemischen Eigenschaften des CO_2 führen zu seiner Aktivierung, die für seine Reaktion zu Methanol und den Intermediären der Reaktion notwendig ist. Es bieten sich demnach unterschiedliche Metalloxide für die Verwendung zur Aktivierung von CO_2 an, insbesondere solche mit einer hohen Dichte an entsprechenden Punktdefekten.

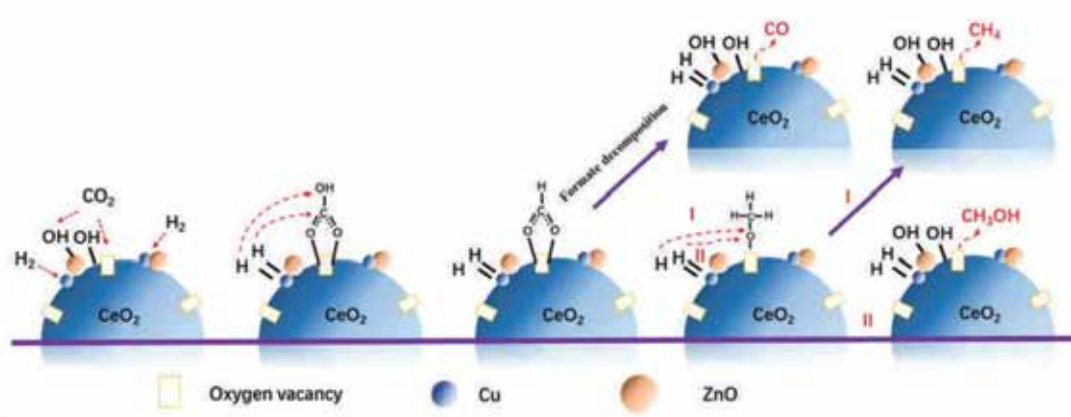


Abbildung 2-29: Aktivierung von CO_2 durch eine Sauerstoffleerstelle in Ceroxidgitter, entnommen aus Guo et al. [63]

Die Anforderungen an diese Metalloxide sind eine hohe Anzahl an Sauerstoffleerstellen, eine moderat starke Einbindung des CO_2 in das Gitter und eine schwache Bindung des Sauerstoffleerstellen zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid. Wird

Eingehende Darstellung

CO₂ zu stark gebunden, kann es nicht weiterreagieren. Selbiges gilt für die Bindung zu Wasser und CO. Werden diese Stoffe zu stark gebunden ist die Sauerstoffleerstelle dauerhaft besetzt und somit deaktiviert. Die Bindungsstärke wird in Teilen durch die Basizität des Metalloxids bzw. durch Zusätze eingestellt. Als Metalloxid wird in der Regel Zinkoxid (ZnO) verwendet [61].

Für den zielgerichteten Einsatz von Katalysatormischungen in der Synthese von Methanol ist ein Verständnis der Reaktionspfade, über die Methanol an der Oberfläche von Katalysatoren gebildet wird, notwendig. Für die Hydrierung von CO₂ zu Methanol kommen sind im Allgemeinen zwei Reaktionspfade vorgeschlagen worden, welcher dieser beiden Pfade in der aktiven Synthese durchlaufen wird, ist nicht abschließend zu klären (Abbildung 2-30) [64].

Die in Abbildung 2-30 dargestellten Reaktionsmechanismen unterscheiden sich grundlegend. Der Formiat-Prozess läuft über die Adsorption von CO₂ und addiert über mehrere Intermediate hinweg Wasserstoff. Bei der RWGS (Reverse-Water-Gas-Shift)-Route adsorbiert CO₂ an die Oberfläche des Kats und bildet unter Abspaltung von Sauerstoff zunächst CO, welches mit Wasserstoff über Formyl und Formaldehyd zu Methanol reagiert.

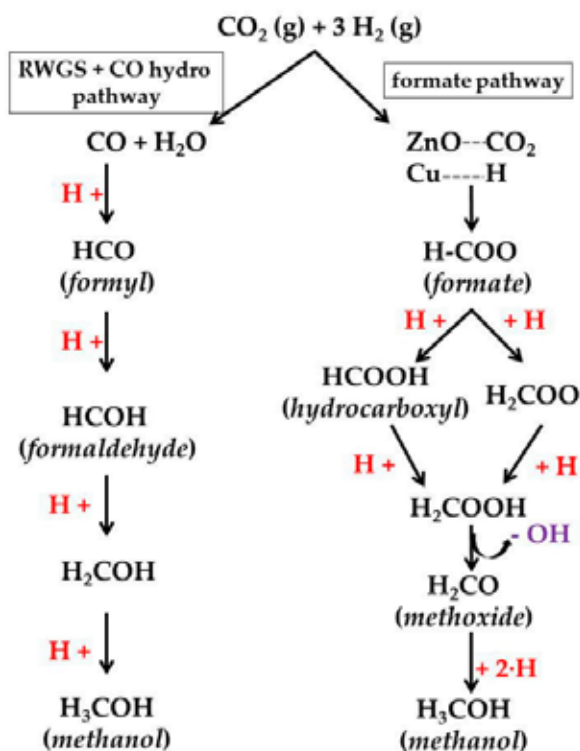


Abbildung 2-30: Reaktionsmechanismen der Methanolsynthese aus CO₂ und H₂, hier an ZnO additiver Katalysatoroberfläche, entnommen aus Guil-López et al. [61].

Eingehende Darstellung

Geschwindigkeitsbestimmende Schritte der Reaktionspfade von CO_2 und H_2 zu Methanol sind die Hydrierung von Formiat (HCOO) und Dioxemethyl (H_2COO) bei der Formiat-Route und die Hydrierung von CO und Formyl (HCO) bei der RWGS-Route. Idealerweise würde die Katalysatorzusammensetzung einer der beiden Reaktionspfade inhibieren, da die Reaktionsmechanismen auf der Katalysatoroberfläche miteinander konkurrieren und sich gegenseitig in der Bildung von Intermediaten behindern können. Eine gezielte Inhibierung von einem der Mechanismen ist derweil in der Realität nur schwer umsetzbar. Ein hoher CO_2 -Gehalt führt zu verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeiten der RWGS+ CO Hydrierungsrouten, umgekehrt können sich entstehende CO - und H_2O Moleküle in die Sauerstoffleerstellen einlagern und den Katalysator für den Formiatpfad (temporär) deaktivieren. In Anbetracht der Ausgangsbedingungen, also einer hohen Konzentration an CO_2 im Gasstrom ist es sinnvoll die, Formiatroute bestmöglich zu begünstigen [61].

Neben der Weiterentwicklung von Cu/ZnO basierten Katalysatoren und passenden Zusätzen, gibt es eine Reihe an neuen Ansätzen. Hierunter fallen Katalysatoren, die auf anderen CO_2 - oder H_2 -Aktivatoren wie Indiumoxid (In_2O_3) oder Platin (Pt) aufbauen oder auf photokatalytische oder elektrochemische Ansätze basieren [61].

2.1.1.2.3.2 Ziel und Umfang der praktischen Laboruntersuchungen

Im Rahmen des Projektes Methanolstandard wurden Laboruntersuchungen mit unterschiedlich additivierten Katalysatorproben für die effiziente Synthese von Methanol aus CO_2 -reichen Synthesegasströmen durchgeführt. Ziel war insbesondere die Untersuchung unterschiedlich additiver Trägerkatalysatoren für die effizientere Hydrierung von CO_2 zu Methanol. Diese Performance dieser Katalysatoren sollte erfasst und mit der Performance industrieller Kupfer-Zink-Katalysatoren verglichen werden, um daraus Schlüsse über mögliche Entwicklungsstufen der kommerziellen Katalysatoren ziehen zu können. Insgesamt soll hiermit ein Anstoß in der Entwicklung effizienterer Methanolkatalysatoren gegeben werden, auf dessen Grundlage der Einsatz besserer Materialien für die Herstellung von Methanol auf Grundlage CO_2 -reicher Eduktströme ermöglicht werden kann.

Eingesetzt wurden dazu in diesem Projekt Trägerkatalysatoren. Diese wurden – im Gegensatz zu den üblicherweise genutzten pelletierten Katalysatoren – aus Mono-Metallsphären präpariert und anschließend mit der katalytisch-aktiven Metallmischung beschichtet. Dies ist deutlich kosteneffizienter als die Herstellung pelletierter Katalysatoren. Zudem lässt sich so die aktive Katalysatoroberfläche vergrößern.

Im Projekt wurden drei Katalysatoradditive getestet, die alle einer im Molverhältnis gleichbleibenden Cu/Zn -Grundlage beigelegt wurden. Als Metalloxid wurden Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Ceroxid (CeO) und Kalziumoxid (CaO) verwendet. Diese

Eingehende Darstellung

wurden aus einer zusätzlichen Versuchsreihe ausgewählt, in der unter anderem zusätzlich auch Yttriumoxid (YtO) und Magnesiumoxid (MgO) getestet worden waren. Alle Zusätze haben Einfluss auf die Effektivität des Katalysators, CO₂ zu adsorbieren sowie eine Verlängerung der Lebenszeit zu bewirken. Die Auswirkungen der letztendlich für die Detailuntersuchung ausgewählten Zusätze lassen sich in strukturelle und energetische Einflüsse unterteilen, die nachfolgend an dieser Stelle kurz beschrieben werden.

Cer besitzt eine vergleichsweise niedrige thermische und chemische Stabilität. Es erhöht es die Kristallinität des reduzierten Katalysators. Eine geringere Oberfläche, eine schlechtere Verteilung der Kupferpartikel und weniger Kupfer/Metalloxid Grenzflächen sind die Folge. Der Umsatz sinkt. Demgegenüber steht die Fähigkeit Cers C-O-Bindungen zu schwächen und räumlich zu biegen, was das Format-Intermediat stabilisiert. Zusätzlich ist Cer ein Sauerstoffspeicher, das Metallgitter von Cer von Wasserstoff diffundierbar. Diese Feststoff- und Gaswechselwirkungen charakterisieren Cer als strukturellen und elektronischen Promotor und beeinflussen die Redox- und elektronischen Eigenschaften der aktiven Phase. Es resultieren eine geringere scheinbare Aktivierungsenergie und daraus eine gesteigerte Selektivität für CO₂ als Kohlen- und Sauerstoffquelle der Methanolsynthese [65].

Zirkoniumoxid (ZrO₂) wirkt sowohl als struktureller als auch als elektronischer Promotor. Als vollständig oxidierte Zr₄₊-Spezies substituiert es Al₃₊-Ionen in der Trägerstruktur und senkt die Kristallinität des Katalysators. Dies führt zunächst zu einer Steigerung der spezifischen Oberfläche. Dieser Trend kehrt sich jedoch ab einem Zr Anteil von 50 % (Zr₄₊:Al₃₊) um, da Zr vermehrt an der Oberfläche auftritt und nicht mehr in das Gitter eingebaut wird [66]. Daneben wird Zr in die ZnO Phase eingelagert und führt zu Vermehrung von Punktdefekten an der ZnO-Cu Grenzfläche. Diese Punktdefekte sind in der Lage die reaktive Cu⁺-Spezies zu stabilisieren und somit die Dispersität an Cu und daraus folgend die Aktivierung von Wasserstoff zu steigern [66]. Bereits ab einem Zr:Al Verhältnis von 0,3 sinkt die Aktivität des katalytischen Systems, da, aufgrund eines steigenden Oberflächenanteils von Zr, die Dispersität an Cu abnimmt. Seine elektronischen Promotor-Eigenschaften bildet Zr über eine gesteigerte Basizität des Systems aus. Der Einbau in das Aluminiumoxidgerüst erhöht die Elektronendichte und die Anzahl an niedrig-kordinierter Sauerstoffatome. Die Absorptionsfähigkeit gegenüber CO und CO₂ ist somit gesteigert [66].

Der Einsatz von Kalzium als Promoter zielt auf eine verbesserte Adsorption von CO₂ durch seinen leicht basischen Charakter ab. Daneben ist auch die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Wasser, Methanol und CO leicht gesteigert. Die Kupferpartikel schrumpfen und es liegt weniger Kupfer an der Oberfläche vor. Zusätzlich schrumpft die gesamte

Eingehende Darstellung

physische Oberfläche leicht. Insgesamt soll durch den Zusatz von Kalziumoxid der Umsatz gesteigert werden.

Im Rahmen des Projektes wurden unterschiedliche mit den genannten Metalloxiden additivierte Katalysatorproben auf ihre Effizienz im Umsatz von CO₂-reichen Synthesegasströmen geprüft. Diese Ergebnisse wurden Referenzversuchen gegenübergestellt, die mit einem kommerziellen Kupfer-Zink-Aluminium-Katalysator durchgeführt werden konnten.

2.1.1.2.3.3 Herstellung der Katalysatorproben

Für die Synthese der Katalysatorkugeln wurde auf die Incipient-Wetness-Method (IWI) zur Beladung der Katalysatorträger zurückgegriffen [67]. Zur Herstellung der Katalysatorproben als Infiltrationskomposite wurde die gängige CuO/ZnO-Verbindung als Grundlage gewählt. Für die Kuper/Zink-Grundverbindung, auf die später die Additive hinzugefügt wurden, wurde ein molares Verhältnis von 2,6:1 festgelegt.

Die Katalysatoradditive wurden sodann in unterschiedlichen Anteilen von CeO₂, ZrO₂ und CaO nach der IWI-Methode auf die Katalysatorträger aus Aluminiumoxid aufgetragen. Um die Lösungen herzustellen, auf deren Grundlage später die Trägerbeladung aufgetragen wurden, sogenannte Präkursoren für die Herstellung der Komposite, wurden folgende Lösungen von Nitratsalzen genutzt:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Carl Roth GmbH)

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Carl Roth GmbH)

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar)

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Alle Verbindungen wurden insbesondere aufgrund der jeweiligen guten Wasserlöslichkeiten gewählt. Die Träger für alle hergestellten Katalysatorporben waren γ -Al₂O₃-Kugeln (Sasol, Hamburg) mit einem Durchmesser von 800 μm . Das Wasseraufnahmevermögen der Aluminiumoxid-Kugeln wurde zu 0,64 g_{H₂O}/g_{Kugeln} ermittelt.

Zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren mit aktiven Massenanteil von 20 m.-% wurden die Nitratsalze der jeweiligen Additive gemäß ihren Anteilen an den katalytisch aktiven Massen der jeweiligen Katalysatorevolutionen (siehe Tabelle 2-17) im Becherglas angemischt und eingewogen. Um die einheitliche Katalysatorbeladung von 20 m.-% auf den Aluminiumträgern zu gewährleisten, wurden die Additiv-Nitrate anschließend mit Wasser auf ein Volumen von 25,6 ml aufgefüllt.

Eingehende Darstellung

Dies entspricht dem ermittelten Wasseraufnahmevermögen zu entsprechendem Gewichtsanteil der Katalysatormaterialien.

Eine homogene Lösung der Additive wurde durch zeitlich standardisiertes Rühren des Wasser-Nitratgemisches sichergestellt. Die so hergestellten Lösungen wurden weiterhin mit jeweils 40 g der Al_2O_3 -Kugeln vermengt. Unter weiterem Rühren der Lösung wurde nun die Adsorption der Nitratlösungen auf die zugegebenen 40 g Aluminiumträger abgewartet. Die Adsorption war mit vollständiger Aufnahme der Flüssigkeit abgeschlossen. Die feuchten Trägerschüttungen wurden daraufhin zunächst 4 Stunden lang bei 100 °C getrocknet. Zur Bildung der festen katalytischen Phase auf den Trägern wurden die Proben anschließend für 1 Stunde bei 350 °C in einem Muffelofen kalziniert. Hierbei wurde eine Aufheizrate von 2 °C pro Minute eingehalten.

2.1.1.2.3.4 Versuchsaufbau und verwendete Analytik

Die Laborversuche zur Erprobung und Entwicklung CO_2 -selektiver Methanolkatalysatoren durch gezielte Additivierung der katalytisch-aktiven Phase wurden an einer mobilen Laboranlage am Standort der Müllverwertungsanlage Bonn durchgeführt (Abbildung 2-31).

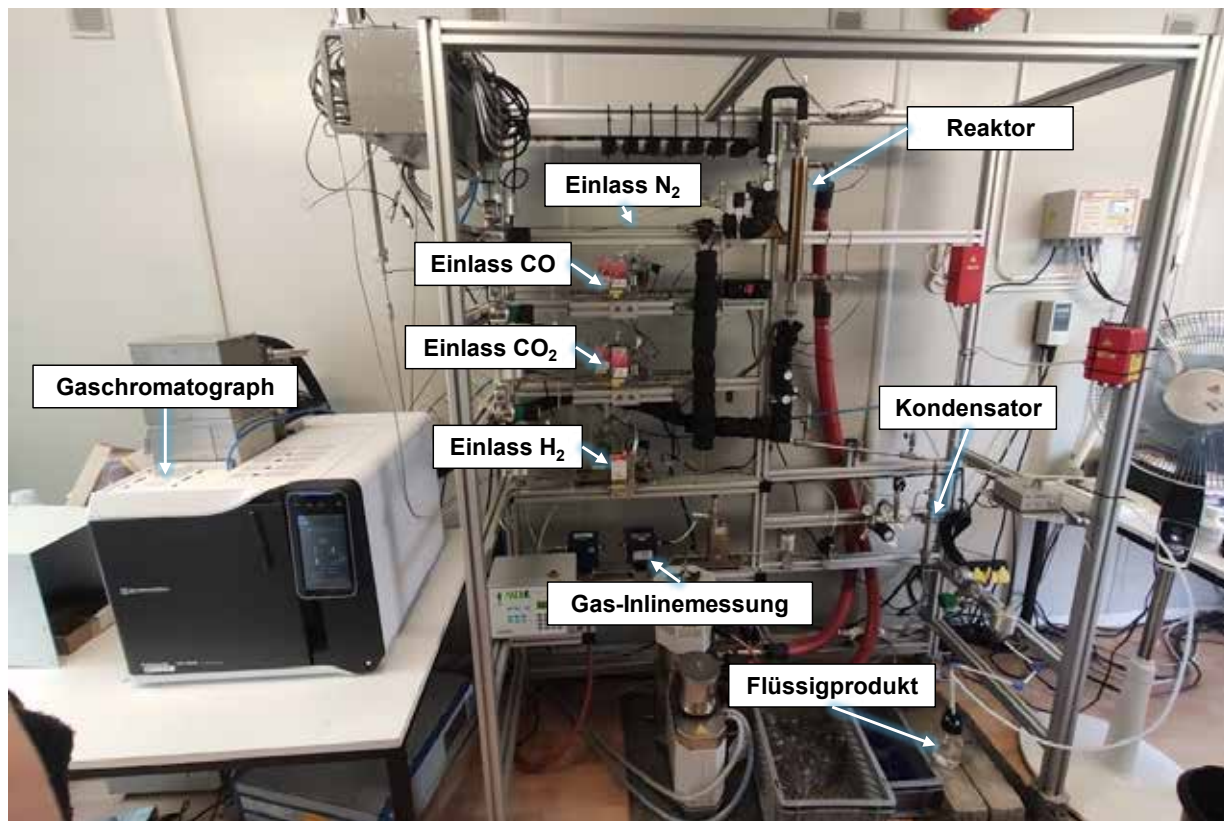


Abbildung 2-31: Foto des Versuchsaufbaus der Methanolanlage im Labormaßstab

Eingehende Darstellung

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau der verwendeten Laboranlage ist schematisch in Abbildung 2-32 dargestellt. Das System wurde mit Flaschengas versorgt. Die Speisung des Reaktors mit H_2 , CO_2 und CO erfolgte dabei über thermische Massendurchflussregler (Massflow Controller, MFC) der Firma Bronkhorst, die eine präzise Steuerung der Gaszusammensetzung und der Durchflussmenge in das Reaktorsystem ermöglichen. Die Massenflussregelung wurde für die jeweiligen Reinstgas- und Differenzdrücke von 10 bar über den gesamten Versuchsraum von 20 bis 50 bar Reaktordruck kalibriert. Für die Realisierung unterschiedlichster Gaszusammensetzungen wurde jeder Reinstgasstrang mit zwei MFCs versehen. Zusätzlich wurde eine Stickstoffzufuhr über einen weiteren Gasstrang realisiert, um das System zwischen Versuchen zu inertisieren zu können. Jeder Gasstrang ist gegenüber dem Mischgasbereich der Synthese mit einem Rückschlagventil gegen Rückfluss von Gasgemisch abgesichert, zudem ist das Reaktorsystem durch ein Überdruckventil gegen Drücke von über 60 bar abgesichert. Die Überdruckregelung führt in den Abgasstrang der Versuchsanlage.

Die Reinstgase werden über einfache Leitungszusammenführungen vor dem Reaktor zum gewünschten Synthesegas gemischt. Die Gasleistungen der Reinstgase sind hinter den MFCs und den entsprechenden Rückschlagventilen über eine Begleitheizung beheizt. Die selbstregelnde Begleitheizung stellt eine Leitungstemperatur von ca. 120 °C ein.

Der Reaktor ist über je zwei Handventile vor und hinter dem eigentlichen Reaktorvolumen gegenüber dem Rest der Anlage abtrennbar. Die ermöglicht die Inertisierung des Reaktors und die Entnahme, ohne das Inkontaktkommen anderer Anlagenkomponenten mit Sauerstoff zu riskieren. Dazu kann der Reaktor über VCR-Ventilfittings zwischen den Handventilen entnommen werden. Der Reaktor hat ein aktives katalysatortragendes Volumen von 70 ml und kann auf 70 ml Volumen mit entsprechendem zu testenden Katalysatorproben befüllt werden.

Die im Rahmen des Projektes untersuchten Katalysatoren wurden von der Chemical Consulting GbR in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich hergestellt. Die additivierten Trägerkatalysatoren wurden auf 800 µm gamma-Aluminiumoxid-Trägerkugeln aufgebracht, während der industrielle Referenzkatalysator, welcher Magnesiumoxid als Additiv enthielt, zu Pellets zerkleinert und anschließend auf 800 µm gesiebt wurde. Die Maße der verwendeten Katalysatoren wurden gewählt, um ein strömungstechnisch optimiertes Verhältnis zwischen Reaktordurchmesser und Pellet-/Sphärendurchmesser zu erzielen.

Eingehende Darstellung

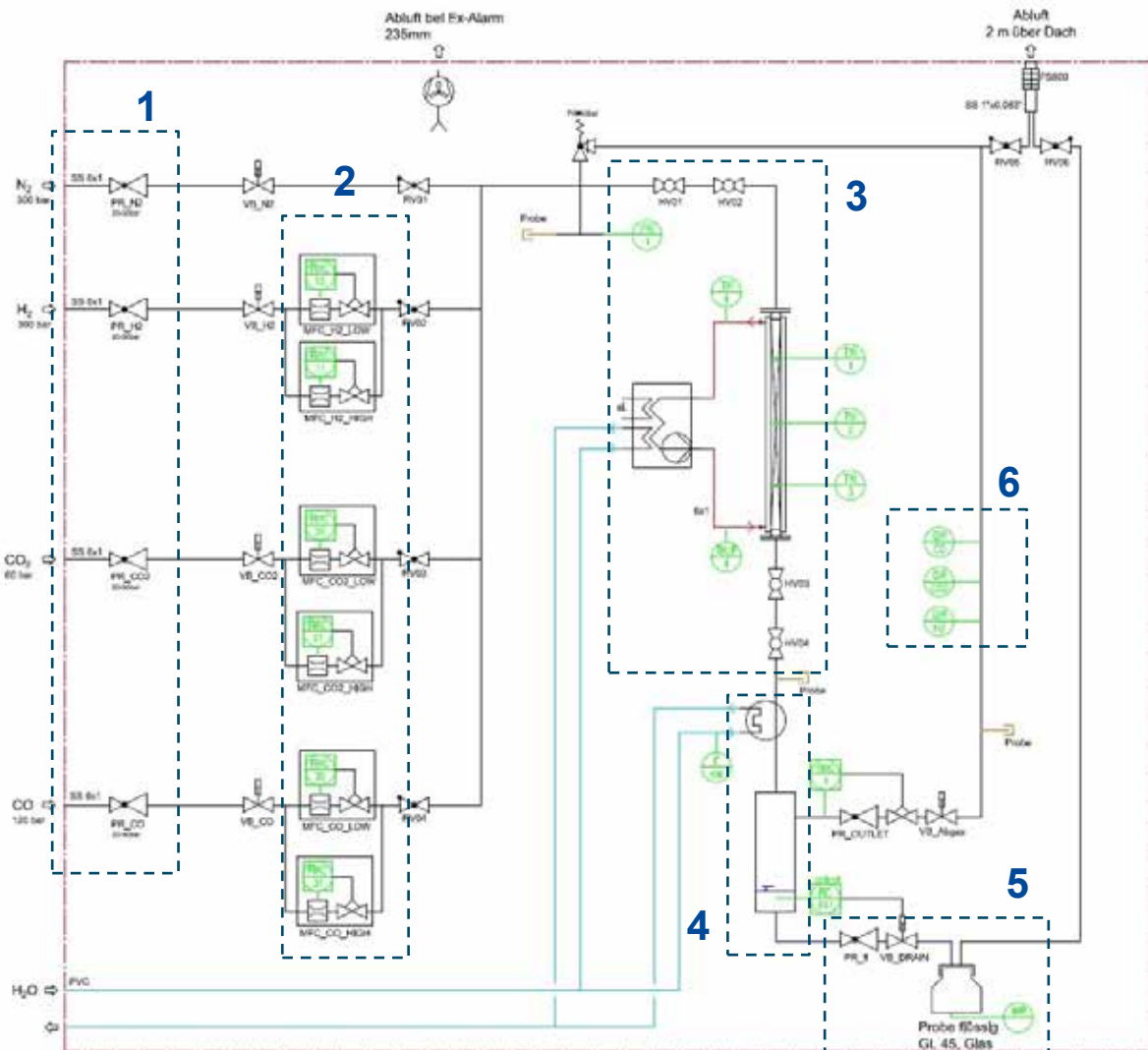


Abbildung 2-32: R&I-Schema der Versuchsanlage (1: Mechanische Druckminderer; 2: Massflow Controller; 3: Temperierter Reaktor mit Handventilen; 4: Kühlstrecke mit Kondensator; 5: Probenentnahmestelle; 6: Inlinemessung)

Der Reaktor wird mit einem von Julabo gelieferten Thermoölmodul auf eine zu wählende Temperatur gebracht und dort stabil temperiert. Die Innentemperatur des Reaktors wird dabei über ein dreistufiges Thermoelement realisiert. Die Temperatur wird im Zentrum und jeweils 10 cm ober- und unterhalb dessen erfasst. Die Thermoölheizung hat eine maximale Leistung von 8 kW_{th} . Das Thermoöl fließt im Gegenstrom – von unten nach oben – durch den Reaktormantel, um die thermische Stabilität aufrechtzuerhalten. Die Einlass- und Auslassströme des Thermoöls sind versetzt, um eine kaskadierende Strömung um den Reaktor zu ermöglichen.

Eingehende Darstellung

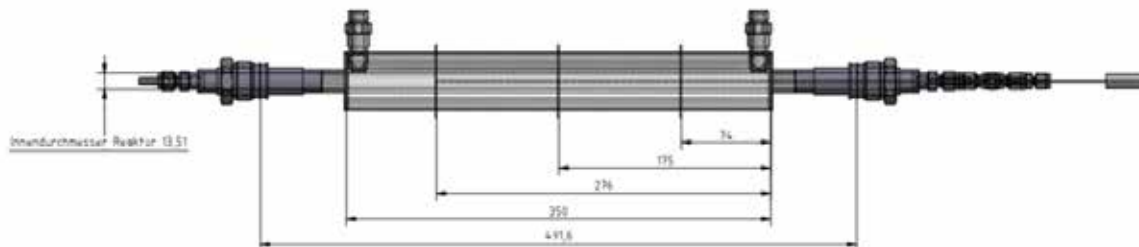


Abbildung 2-33 - Technische Zeichnung des im Versuchstand eingesetzten Rohrreaktors

Ein Teil des Produktgasstroms aus dem Reaktor wird durch eine beheizte Ventilkaskade gedrosselt und zur Analyse in einen Gaschromatographen geleitet. Der verbleibende Gasstrom wird in einem im Gegenstrom durchlaufenen Doppelrohr-Wasser-Gas-Kühler auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Sammlung von Methanol, Wasser und möglichen Nebenprodukten in einem Dekanter kondensiert. Der Gasstrom wird hinter der Produktabscheidung durch zusätzliche In- und Online-Analysen auf den CO-, CO₂- und H₂-Gehalt untersucht. Auch der Massenstrom des Restgases wird gemessen. Die Proben des Flüssigproduktes werden gewogen und die Probenvorbereitung für die weitere Analyse per HPLC (High performance liquid chromatography) erfolgt ex-situ.

Verwendete Analytik

Für die analytische Quantifizierbarkeit des Laborstandes wurden unterschiedliche Messgeräte eingesetzt. Für die Trockengasanalyse vor dem Reaktor und hinter dem Produktabscheider wurde ein IR-Spektrometer der Firma Emerson (Modell NGA 200) eingesetzt. Hierüber konnten CO- und CO₂-Anteile der gemessenen Gasströme erfasst werden. Zusätzlich wurden für die Gesamtbilanzierung der Massenströme zwei Inline-Gasmesssysteme der Firma BlueSense eingesetzt. Hierüber konnte zusätzlich hinter Produktabscheidung der H₂-Gehalt und ein zusätzlicher CO₂-Gehalt des Gases erfasst werden.

Für die genauen Analysen des gasförmigen Produktes wurde ein Gaschromatograph (Shimadzu GC-2030) verwendet, der die Gaszusammensetzungen direkt hinter dem Reaktor bestimmt. Die Trennung erfolgte über eine Silika Säule (Rt-U-Bond, 30 m Länge, 53 mm Innendurchmesser, 35 µm Beschichtungsdicke) mit Vor- und nachgeschalteten Partikelfiltern sowie einem Molsieb (Molsieve, 30 m Länge, 53 mm Innendurchmesser) für die Feintrennung der Komponenten H₂, CO und CH₄, ebenfalls mit vor- und nachgeschalteten Partikelfiltern. Steuerung und Analyse wurden mittels der Software LabSolutions durchgeführt. Es wurde eine Kalibrierung des Gaschromatographen auf die Komponenten Methanol, Ethanol, Methan, DME, H₂O, H₂,

Eingehende Darstellung

CO und CO₂ vorgenommen. In ist ein beispielhaftes Chromatogramm zur Darstellung der Stoffmengenanteile im Verhältnis zu den detektierten Peak-Flächen dargestellt.

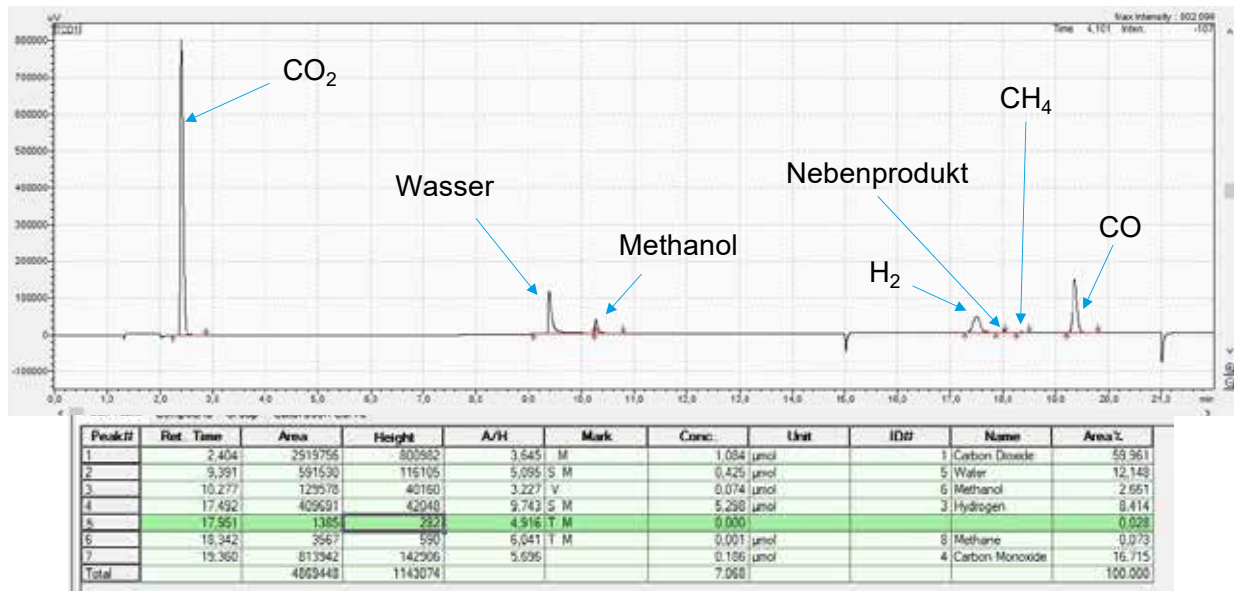


Abbildung 2-34: Beispielhaftes Chromatogramm des verwendeten GCs zur Messung der Stoffmengenanteile am Reaktoraustritt

Die Flüssigproben wurden an das Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University (ITMC) übergeben und dort unter Nutzung einer Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) analysiert. Die Methode für die Erfassung von Me-OH, EtOH, Formaldehyd und Wasser wurde durch das ITMC vorbereitet.

2.1.1.2.3.5 Bewertungskennzahlen

Die Katalysatorproben wurde anhand einzelner Kennwerte für die Methanolsynthese bewertet. Zentrales Bewertungskriterium für die Effizienz im Umsatz von CO₂ ist die C-Konversion C_{Konv} . Diese ist definiert als der Anteil an zu Produkt konvertiertem Kohlenstoff durch den Testreaktor:

$$C_{Konv} = \frac{(n_{CO_2,ein} + n_{CO,ein}) - (n_{CO_2,aus} + n_{CO,aus})}{(n_{CO_2,ein} + n_{CO,ein})}$$

Weiterhin wurde die Selektivität S der Katalysatoren bewertet. Diese ist definiert als der Anteil des gewünschten Produktes am Gesamtprodukt:

$$S = \frac{n_{Methanol,Produkt}}{\sum_1^n n_{i,Produkt}}$$

Eingehende Darstellung

2.1.1.2.3.6 Vorauswahl der untersuchten Katalysatoren

Zur Vorauswahl der zu berücksichtigenden Katalysatoradditive und für die Prüfung anzuwendender Anteile der Additive am katalytisch aktiven Metallgitter, wurden in einer ersten Phase Vorversuche durchgeführt.

Übersicht der Katalysatoren

Für die Beprobung unterschiedlicher Katalysatoradditive wurde zu einem festgesetzten molaren Kupfer-Zink-Verhältnis über 13 verschiedene vorläufige Katalysatorproben unterschiedlich dosierte Promotoren hinzugegeben, die auf Grundlage aktueller Literatur verschiedene für die Aktivität der Katalysatoren verantwortliche Adsorptionsprozesse an der Katalysatoroberfläche begünstigen können. Eine Tabelle der getesteten Katalysatorzusammensetzungen ist nachfolgend gegeben (Tabelle 2-16). Die Auswahl der zu testen Katalysatoradditive wurde auf Grundlage einer vorangegangenen Literaturrecherche vorgenommen.

Als Referenz wurde ein Trägerkatalysator genutzt, der mit einer üblichen molaren Zusammensetzung aus Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminium-2-Oxid und Magnesiumoxid beladen wurde. Dies entspricht nicht dem direkten Vergleich mit einem industriellen Katalysator, diente jedoch der Vergleichbarkeit der Ergebnisse miteinander. Alle Katalysatoren sind als Infiltrationskomposit mit 20 m.-% Katalysatorbeladung auf Al_2O_3 -Kugeln (800 μm) vorgesehen. Für Katalysatoren 2, 7 und 9 wurden die Aluminium-2-Oxid-Trägersphären zusätzlich vor Auftragen der Katalysatorbeladung basisch aktiviert, was der Zugabe basisch wirkender Metalloxide wie Kalzium gleichgestellt werden kann.

Tabelle 2-16: Getestete Trägerkatalysatorproben für die Auswahl eines Kandidaten für die effiziente Hydrierung von CO_2

	CuO [m.-%]	ZnO [m.-%]	Al_2O_3 [m.-%]	MgO [m.-%]	Y_2O_3 [m.-%]	CeO_2 [m.-%]	ZrO_2 [m.-%]
Ref.	63,5	25	10	1,5	-	-	-
Kat 1	68	25	7	-	-	-	-
Kat 2	63,5	25	10	1,5	-	-	-
Kat 3	68	25	-	-	7	-	-
Kat 4	67	26	-	-	-	-	8
Kat 5	62	24	-	-	-	10	4
Kat 6	57	23	-	-	-	20	-
Kat 7	62	24	-	-	-	10	4
Kat 8	50	19	-	-	-	16	12
Kat 9	51	20	-	-	-	17	12
Kat 10	62	24	-	-	-	10	4
Kat 11	51	20	-	-	-	17	12

Eingehende Darstellung

Kat 12	50	19	-	-	-	16	12
Kat 13	57	23	-	-	-	20	-

Versuchsdurchführung

Die Aktivierung der Katalysatoren fand unter konstanter Zugabe von Wasserstoff bei 5 bar statt. Die Reaktortemperatur wurde dabei in 10 °C-Schritten bis zu einer Temperatur von 275 °C erhöht. Auf jeder Stufe wurde die Temperatur jeweils für 5 Minuten konstant gehalten.

Alle hier aufgeführten Katalysatoren wurden im oben beschriebenen Versuchsaufbau auf Ihre Effizienz zur Hydrierung von CO₂ geprüft. Die Versuche für die Vorauswahl wurden bei einer Raumgeschwindigkeit von 10.000 h⁻¹ und einer Temperatur von 250 °C durchgeführt. Der Reaktordruck wurde bei 20 bar gehalten. Dabei wurden drei verschiedene Gaszusammensetzungen bei einer konstanten SN-Zahl von 3 getestet:

- Lastfall 1: 78,5 mol-% H₂; 14,3 mol-% CO₂; 7,2 mol-% CO
- Lastfall 2: 78,8 mol-% H₂; 15,2 mol-% CO₂; 6,0 mol-% CO
- Lastfall 3: 80,0 mol-% H₂; 20,0 mol-% CO₂; 0,0 mol-% CO

Ergebnisse der Katalysatoraushwahl

Ziel der Vorversuche war die Erprobung einer möglichst hohen Anzahl verschiedener Kombinationen von Katalysatoren, um eine Auswahl zu treffen, welcher Katalysator für eine eingehende Bewertung und Charakterisierung in Frage kommt.

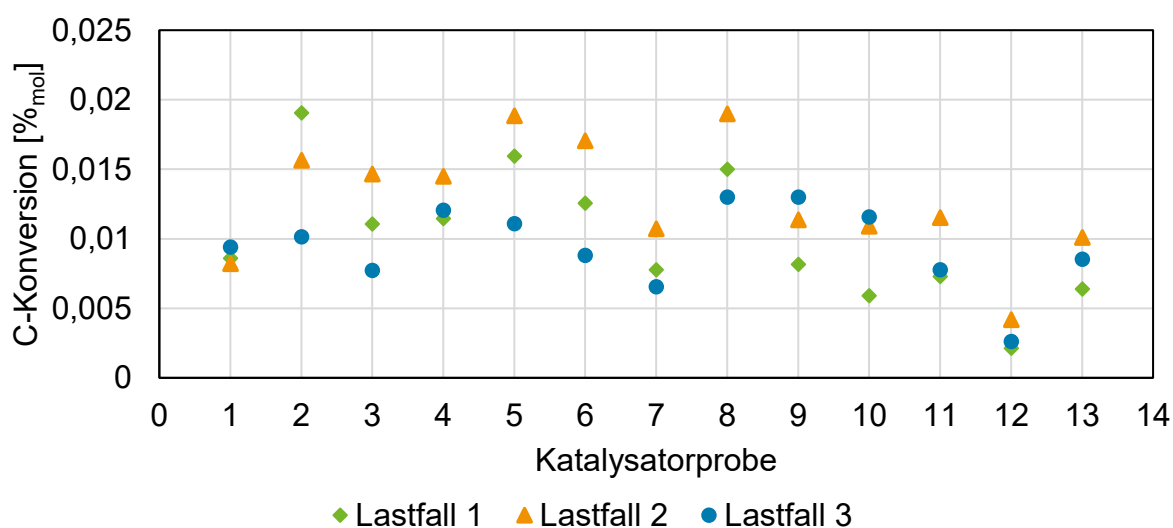


Abbildung 2-35: C-Konversion getesteter Katalysatorproben bei 250 °C Synthesetemperatur, 20 bar Reaktordruck und 10.000 h⁻¹ Raumgeschwindigkeit

Eingehende Darstellung

Der Abbildung 2-35 ist zu entnehmen, dass Katalysatorproben 2, 5, 6 ähnliche Konversionsraten für Kohlenstoff von zwischen einem und zwei Prozent aufweisen. Obwohl die Proben 9 bis 13 ähnliche Katalysatorzusammensetzungen aufweisen wie Proben 2 bis 8 (der Unterschied lag hierbei lediglich in der basischen Aktivierung des Katalysatorträgers in der Produktion), wurden deutlich geringere Konversionsraten gemessen. Diese Abweichung konnte nicht erklärt werden. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil der Abweichung auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist.

Für alle Katalysatoren fällt zudem auf, dass für Lastfall 3, welcher kein CO im Eduktgas führt, in fast allen Fällen die niedrigste C-Konversion der untersuchten Lastfälle aufweist. Es ist daher anzunehmen, dass das Grundgitter der katalytisch aktiven Phase auf der Trägeroberfläche aus CuO und ZnO äußerst effektiv im Umsatz von CO zu MeOH ist. Trotz recht starker Additivierung dieses Metallgerüsts, scheint die Aktivität der CuO/ZnO Grenzflächen auch hier für einen guten Umsatz von CO zu MeOH zu sorgen. Insgesamt ist zu erkennen, dass Katalysatorprobe 8 für Lastfall 3 neben Katalysatorproben 9 und 4 die beste Konversion im CO₂-reichen Eduktgasstrom aufweist. Für die weitere Testung an der Versuchsanlage wurde deshalb Katalysator 8 ausgewählt. Um die Auswirkungen der Einzelmetalloxide auf die Aktivität des Methanolkatalysators zu bewerten, wurde Katalysator 8 in einer zusätzlichen Versuchsphase genauer untersucht.

2.1.1.2.3.7 Ergebnisse der eingehenden Katalysatorerprobung

Für die Erprobung des ausgewählten Methanolkatalysators (Katalysator 8) wurde eine stufenweise Additivierung eines festen molaren Verhältnisses von CuO und ZnO als aktive katalytische Basis auf basisch aktivierten Al₂O₃-Trägersphären geprüft. Ziel dessen ist die schrittweise Identifizierung der Auswirkungen eines neuen Katalysatoradditivs auf die zuvor festgesetzte Katalysatorzusammensetzung. Die Abwandlungen des Ausgangskatalysators werden im Folgenden als Evolutionen bezeichnet.

Übersicht der Katalysatorevolutionen

Im Zuge der Produktion neuer Katalysatorevolutionen wurde das molare Verhältnis zwischen CuO und ZnO stetig konstant gehalten. Bei Additivierung weiterer Metalloxe wurde der Anteil von CuO und ZnO an der gesamten aktiven Katalysatorphase immer im gleichen Verhältnis reduziert. In Tabelle 2-17 ist nachfolgend eine Zusammenstellung der geprüften Katalysatorevolutionen mit jeweiligen molaren Anteilen der Promotoren bei 20 m.-% der Gesamtmasse. Alle Katalysatormischungen wurden auf 800 µm Al₂O₃-Kugeln aufgebracht. Die Al₂O₃-Aluminiumträger wurden im Herstellungsverfahren basisch aktiviert, die Basizität der Trägeroberfläche damit erhöht.

Eingehende Darstellung

Weiterhin wurden die unterschiedlichen Additivierungsstufen des CeO₂-, ZrO₂- und CaO-additivierten Katalysators einem herkömmlichen Kupfer-Zink-Magnesium-Katalysator gegenübergestellt. Das hier geprüfte Material wurde durch Crushen und Filtern industrieller Katalysatorpellets gewonnen. Dabei wurde auf die gleichen Nenndurchmesser der 800 µm-Kugeln gesiebt.

Tabelle 2-17: Übersicht der geprüften Katalysatorevolutionen

	Zusammensetzung n(Cu+Zn)/(nMO)	CuO [m.-%]	ZnO [m.-%]	CeO₂ [m.-%]	ZrO₂ [m.-%]	CaO [m.-%]
Evo1	n(Cu/Zn) = 100	72	28	-	-	-
Evo2	n(Cu/Zn) = 90%mol n(CeO ₂) = 10%mol	58	23	19	-	-
Evo3	n(Cu/Zn) = 80%mol n(CeO ₂) = 10%mol n(ZrO ₂) = 10%mol	49	19	19	13	-
Evo4	n(Cu/Zn) = 75%mol n(CeO ₂) = 10%mol n(ZrO ₂) = 10%mol n(CaO) = 5%mol	47	18	19	13	3

Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit Raumgeschwindigkeiten zwischen 10.000 h⁻¹ und 12.000 h⁻¹, bei Reaktordrücken von 20 bis 50 bar sowie Temperaturen von 250 bis 275 °C durchgeführt. Es wurden vier unterschiedliche Gaszusammensetzungen getestet, die gemeinsam mit den weiteren geprüften Versuchsparametern in Tabelle 2-18 gegeben sind. Zu Beginn eines jeden Versuchs wurden die gewünschten Versuchsparameter eingestellt. Nachdem alle Parameter eingestellt waren, wurde das System mit einer Verweilzeit von 10 Minuten in einen stationären Betriebszustand versetzt. Anschließend wurde der Versuchslauf mit einer standardisierten Dauer von 20 Minuten gestartet. Eine Matrix der verschiedenen Versuchsparameter ist in Tabelle 2-18 gegeben.

Tabelle 2-18: Syntheseparameter für die jeweiligen Versuchskonfigurationen

Druck [MPa]	Temperatur [K]	Raumgeschwindigkeit [h⁻¹]	Molare Gaszusammensetzungen (H₂ – CO₂ – CO) [mol-%]
2	498,9	8000	80 – 20 – 0 (A)
3,5	523,9	10000	76 – 4 – 20 (D)
5	548,9	12000	78,5 – 14,3 – 7,2 (B)
			78,8 – 15,2 – 6 (C)

Eingehende Darstellung

Ergebnisse des Referenzkatalysators

Zunächst wurde eine Versuchsreihe mit dem Industriekatalysator von Hutton durchgeführt, um eine Vergleichsbasis für die additvierten Katalysatorproben zu schaffen. Abbildung 2-37 zeigt hierzu die Ergebnisse für den Referenzkatalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 10.000 h^{-1} , Gaszusammensetzung A und D, 250 °C Reaktortemperatur und Drücken von 20 bis 50 bar.

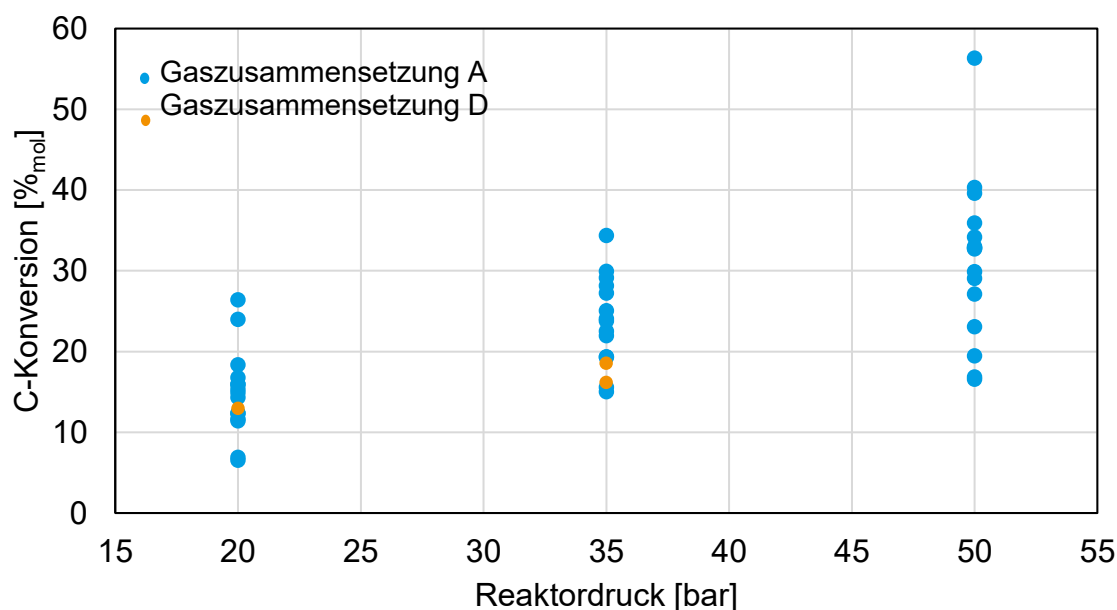


Abbildung 2-36: Referenz-Versuche mit dem Referenzkatalysator bei $GHSV = 10.000 \text{ h}^{-1}$ und 250 °C Reaktorinnentemperatur

Die Auswertung der hier gezeigten, ausgewählten Referenzversuche zeigen den Zusammenhang zwischen Reaktionsdruck und C-Konversion beim Einsatz industrieller Katalysatoren. Wie zu erwarten bewirkt eine Erhöhung des Drucks nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs bei einer Reaktion, welche wie die Methanolsynthese volumenverkleinernd abläuft, eine Erhöhung der Produktmenge. Für den Referenzkatalysator führt eine Druckerhöhung um 250 % im getesteten Parameterrahmen zu einer entsprechenden Erhöhung des C-Umsatzes von rund 251 %. Insgesamt sind die Umsatzraten von rund 30-35 % im Reaktoreinzeldurchlauf bei Reaktionsdrücken von 50 bar in guter Übereinstimmung mit der bestehenden Literatur bei vergleichbaren Versuchsbedingungen [68], [69], [70]. Die additvierten Katalysatoren wurden dem gesamten Versuchsraum der mit dem Referenzkatalysator erzielten Ergebnisse gegenübergestellt.

Ergebnisse der Katalysatorevolutionen

Eingehende Darstellung

Nachfolgend sind die Versuche für die unterschiedlich getesteten Gaszusammensetzungen/ CO_2 -Gehältern des Eduktgases getrennt voneinander behandelt. Abbildung 2-27 zeigt die Gegenüberstellung der C-Konversionen, die für alle getesteten Katalysatoren bei einer Raumgeschwindigkeit von 10.000 h^{-1} , 250 °C und Gaszusammensetzung A ($80 \text{ mol-\% H}_2$, $20 \text{ mol-\% CO}_2$) gemessen werden konnten.

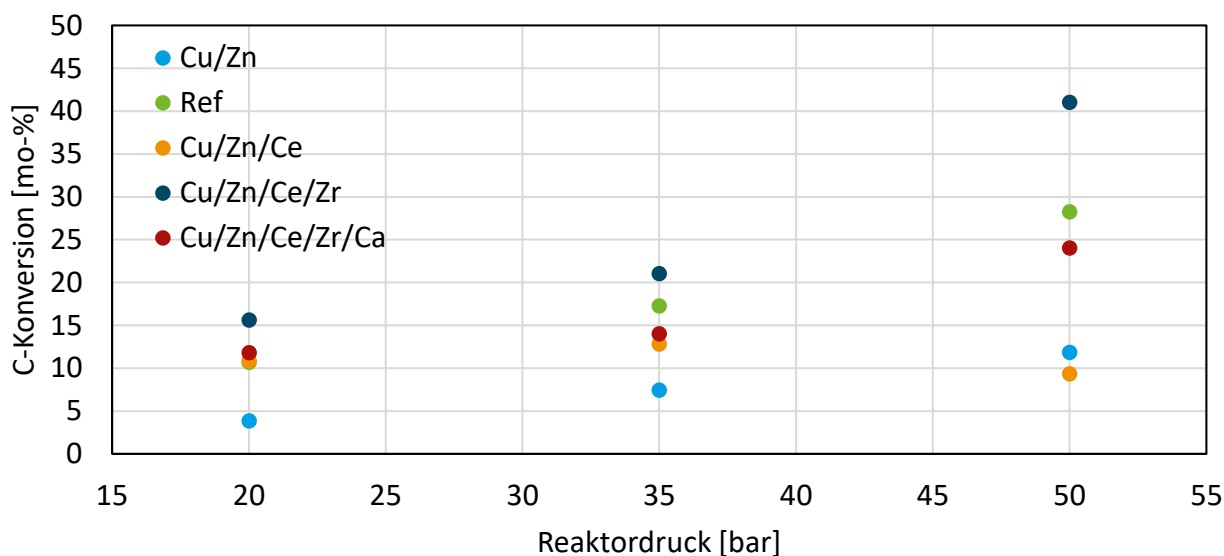


Abbildung 2-37: Gegenüberstellung der C-Konversion aller getesteter Katalysatorproben bei 250 °C Reaktortemperatur, einer GHSV von 10.000 h^{-1} und variierenden Drücken für Gaszusammensetzung A

Auffällig ist in dieser Auswertung zunächst, dass der industrielle Referenzkatalysator auch beim Einsatz für die direkte CO_2 -Hydrierung gut abschneidet. Bei 20 bar, dem niedrigsten getesteten Druck zeigen die mit CeO , ZrO und CaO additvierten Katalysatoren C-Konversionen. Bei höherem Druck wird dieser Vorteil jedoch nicht fortgeführt. Lediglich die Katalysatorevolution 3, die mit CeO und ZrO additiviert wurde, zeigt über den gesamten getesteten Druckbereich höhere Umsatzraten als der kommerziell verfügbare Referenzkatalysator. Der am stärksten additvierte Katalysator (Evo 4) bleibt hinter den Erwartungen zurück und zeigt nur bei niedrigem Druck vergleichbar hohe Umsatzraten. Die C-Konversion von Katalysator Evo 2 fällt bei 50 bar gegenüber dem analogen Versuch bei 35 bar Reaktionsdruck ab. Dies ist auf Messungenauigkeiten zurückzuführen, eine Verminderung des Umsatzes unter gesteigertem Reaktionsdruck ist physikalisch nicht sinnvoll.

Die Träger mit reiner Cu/Zn -Beladung zeigen derweil über den gesamten Druckbereich die niedrigste Aktivität im Umsatz von CO_2 . Während die Adsorption für Wasserstoff an die Katalysatoroberfläche die Grenzflächen der Kupferoxid/Zinkoxid-Spezies sind, werden die Kohlensäurestoffe primär an Sauerstoffdefekten adsorbiert [58, 71]. Während insgesamt demnach davon auszugehen ist, dass Wasserstoff mit ausreichend

Eingehende Darstellung

hoher Dispersivität auf der Katalysatoroberfläche des Cu/Zn-beladen Trägers adsorbiert, zeigen die Ergebnisse, dass keine ausreichende Verteilung entsprechender Sauerstoffdefekte zur gleichzeitigen Adsorption von CO und CO₂ vorhanden sind, um vergleichbare Umsatzraten zu ermöglichen. Diese These wird unterstützt durch die deutlich höher ausfallenden Umsatzraten bei den additvierten Katalysatoren sowie beim Referenzkatalysator, bei dem die Erzeugung entsprechender Adsorptionsmöglichkeiten für CO/CO₂ durch die katalytische Interaktion von Al₂O₃ und CuO/ZnO gegeben ist, die gleichzeitig die Kupferdispersion im katalytischen Gerüst verbessert, gleichzeitig jedoch auch die notwendigen Adsorptionszentren für CO und CO₂ bereitstellt [72].

Weiterhin von zentraler Bedeutung für die Gesamteffektivität der geprüften Katalysatoren ist die Performance unter Verwendung von Mischgasströmen aus CO, CO₂ und H₂. Für die Überprüfung dieser Anwendungsfälle wurden drei unterschiedliche Gaszusammensetzungen genutzt (B, C, D nach Tabelle 2-18), die unterschiedlichen Verhältnisse von CO und CO₂ aufweisen. Abbildung 2-28 zeigt die Gegenüberstellung der Ergebnisse für Katalysatorevolutionen 1 bis 3 sowie den Referenzkatalysator.

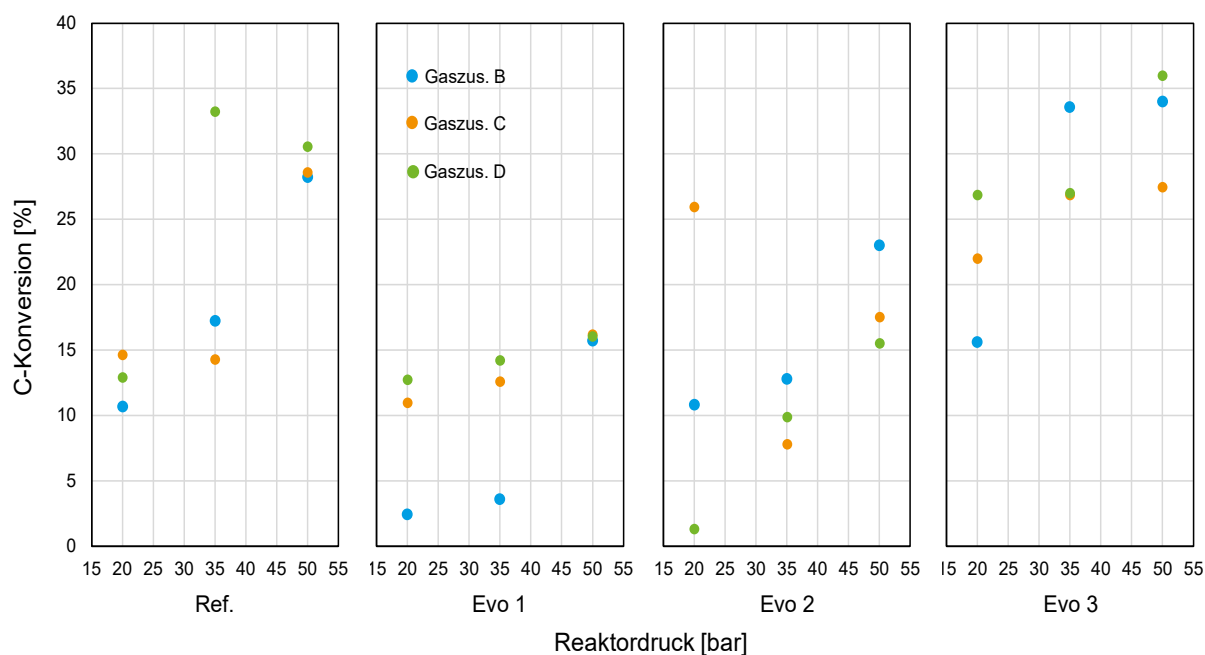


Abbildung 2-38: C-Konversionsraten des Referenzkatalysators sowie der ersten drei Katalysatoriterationen bei variierenden Reaktordrücken und bei unterschiedlichen Feedgaszusammensetzungen. Reaktortemperatur 250 °C, GHSV 10.000 h⁻¹

Der industrielle Referenzkatalysator zeigt gute C-Konversionsraten. Der Maximalwert für die C-Konversion von 33,2 % wird für Gaszusammensetzung C (78,8 mol-% H₂, 15,2 mol-% CO, 6 mol-% CO₂) bei 35 bar Reaktordruck erreicht. Dies entspricht nicht den Erwartungen der physikalischen Gegenebenheiten und lässt sich primär über

Eingehende Darstellung

anzunehmende Kondensation Teile des Produktes in der Zuleitung zum GC erklären. Der Maximalwert ist demnach insgesamt bei 50 bar anzusetzen und etwas höher als der Wert für 35 bar widerspiegelt.

Erneut zeigt der nur mit Cu/Zn-beladene Träger keine hohen Aktivitätsraten. Wieder ist hier auf die mangelnde Verfügbarkeit aktiver Zentren für die effektive Adsorption von CO und CO₂ zu verweisen. Sowohl die Additivierung von Ce, als auch die weitergehende Katalysatoradditivierung durch Zr erhöhen insgesamt die Dispersivität von CuO-Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Weiterhin schaffen beide Additive Sauerstoffleerstellen, die als effektive aktive Zentren für die Adsorption von CO und CO₂ gelten. Insgesamt lassen sich bei 50 bar Reaktionsdruck für den Katalysator 3 sowohl unter Testung von Gaszusammensetzung A und C C-Konversionsraten von 36,1 respektive 34,2 % erreichen. Dies entspricht weitestgehend industriellem Standard. Die mit Ce und Zr additivierte Katalysatorprobe zeigt somit nicht nur in der direkten Hydrierung von CO₂ verbesserte Umsatzraten als der Referenzkatalysator, auch bei Mischgasströmen/Synthesegas mit höheren Anteilen CO kann die Katalysatorprobe höhere Umsatzraten erreichen als der Referenzkatalysator.

Der Katalysator mit der höchsten C-Konversion ist ein Trägerkatalysator auf gamma-Aluminium-Trägerkugeln (Evo 3). Diese sind vor Beladung durch Behandlung in Lösungen veränderlichen pH-Wertes basisch aktiviert. Aufgetragen auf den Träger ist ein Katalysatorgerüst, das auf einer Kupfer-Zink-Mischung basiert. Dem hinzugefügt sind die Additive CeO₂, ZrO₂ und CaO, die auf Grundlage bestehender Literatur bereits zuvor als mögliche Kandidaten für die Steigerung des CO₂-Umsatzes in der Methanolsynthese genannt worden waren.

Die Ergebnisse des weiter mit CaO additivierten Katalysators (Evo 4) sind in Abbildung 2-38 nicht aufgeführt. Insbesondere bei CO-reichen Synthesegasströmen nahm die Performance der Katalysatorprobe gegenüber Katalysator Evo 3 und dem Referenzkatalysator stark ab. Während CaO durch die Erhöhung der Basizität der Katalysatoroberfläche zwar verspricht, die Adsorption von CO₂ zu begünstigen, ist davon auszugehen, dass dieser Effekt bereits durch die basische Aktivierung der Katalysatorträger sowie durch die Additivierung mit ZrO gegeben ist. Es ist davon auszugehen, dass ein inverser Effekt stattfindet, der die Bindung von CO und CO₂ auf der Katalysatoroberfläche durch Wechselwirkungen zwischen den weiteren Additiven inhibiert.

2.1.1.3 AP A.3 – Methanol Produktionsrückstände

2.1.1.3.1 Nebenprodukte der Methanolsynthese

Bei der Synthese von Methanol kommt es zumeist zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten. Diese lässt sich verfahrensseitig zum Beispiel durch die Erhöhung

Eingehende Darstellung

oder Verkürzung der Aufenthaltszeit des Synthesegases im Reaktor unterdrücken. Hierzu muss jedoch erstmal verstanden werden, welche Mechanismen hinter der Bildung von Nebenprodukten stehen.

Methan

Der Sabatier-Prozess (Methanisierung) sind Reaktionen, bei der CO und CO₂ durch Zugabe von H₂ in Methan (CH₄) und H₂O umgewandelt werden [73]. Diese Reaktionen sind stark exotherm und laufen nach den folgenden Gleichungen ab:



Optimale Bedingungen für den Sabatier-Prozess herrschen bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Sabatier-Prozess ist die Dissoziation von CO(s) in C(s) und O(s), auf die die Hydrierungsschritte des Reaktionsmechanismus folgen. Für diesen Schritt ist eine Mindesttemperatur von 270 °C erforderlich [73]. Methanol-Hydrierungskatalysatoren können Synthesegas in CH₄ umwandeln, insbesondere unter Bedingungen (200–300 °C und 50 bis 350 bar Nieder- Mittel-, oder Hochdruckverfahren), die bei der Methanolsynthese vorherrschen. Die Additiverung von konventionellen Methanol-Katalysatoren kann die dissoziative Adsorption von CO an der Katalysatoroberfläche erhöhen, wodurch die Hydrierung von CO zu CH₄ gefördert wird. Im Rahmen dieses Projektes wurde daher der Einfluss der genannten Additive auf die Produktselektivität der additivierten Katalysatoren für CH₄ geprüft.

Dimethylether (DME)

Im Gegensatz zu Methan ist Dimethylether (DME) ein Folgeprodukt der Methanolsynthese. Die exotherme Bildung von DME erfolgt durch die Kondensation zweier Methanolmoleküle unter Abspaltung von Wasser. Diese Reaktion wird begünstigt durch niedrige Reaktionstemperaturen und moderate Drücke, wie sie in der Niederdruck-Synthese von Methanol vorliegen. Bei hohen Temperaturen und Drücken unterliegt sie jedoch konkurrierenden Reaktionen, wie z.B. der Olefinierung.



Die Umwandlung von MeOH in DME an der Oberfläche von Methanolkatalysatoren ist bei der industriellen Methanolsynthese üblich. Insbesondere eine verlängerte

Eingehende Darstellung

Verweilzeit der MeOH-Moleküle auf der Katalysatoroberfläche fördert die Dehydratisierungsreaktion der DME-Bildung. Einige industrielle Verfahren machen sich diesen Mechanismus zunutze und zielen auf die gleichzeitige Erzeugung von Methanol und DME in einem integrierten thermochemischen Prozess ab [74, 75].

Wasser

Bei der Synthese von Methanol ist Wasser bezogen auf die Masse das wichtigste Nebenprodukt. Industrielle Produktionsanlagen sind mittels innovativer Reaktorkonzepte darauf ausgelegt, Wasser als Nebenprodukt in-situ und im Downstream-Prozess abzutrennen. Während die Produktion von Wasser in CO-basiertem Synthesegas nicht signifikant ist, erfordert die CO₂-Hydratisierung von MeOH eine äquimolare Co-Produktion von Wasser. Ferner führen die meisten unerwünschten Nebenreaktionen der Methanolsynthese, insbesondere die Bildung von DME und CH₄, ebenfalls zur Bildung von Wasser auf der Katalysatoroberfläche. Dabei ist die Bildung von Wasser aus zwei Gründen unerwünscht. Erstens wirkt Wasser inhibierend auf die aktiven Zentren der Kupfer-Zink-Katalysatoren. Zweitens wird durch die Bildung von Wasser das gebildete Rohmethanol zunehmend verdünnt, was einen erhöhten energetischen Aufwand in der Abtrennung zur Folge hat.

Formaldehyd und Ethanol

Formaldehyd ist ein Intermediat in den Reaktionspfaden der Methanolsynthese (s. Abbildung 2-30). Hervorgerufen wird die Bildung von Formaldehyd durch die frühzeitige Absorption, was zu einer Unterbrechung des Reaktionspfades führt. Geringfügige Anteile von Formaldehyd können sich aufgrund der hohen Siedepunktdifferenz zu Methanol leicht via Destillation abtrennen.

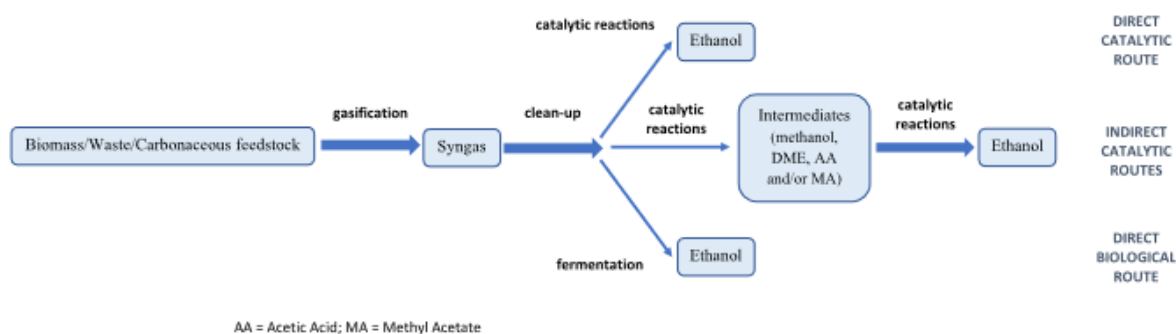


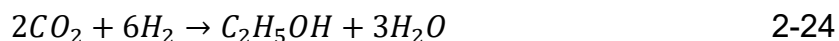
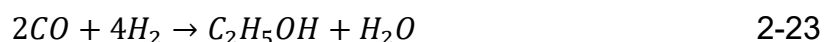
Abbildung 2-39: Übersicht direkter und indirekter Ethanolsyntheserouten basierend auf Synthesegas, entnommen aus Kennes-Veiga et al. [76]

Obwohl Ethanol kommerziell hauptsächlich durch Fermentationsprozesse gewonnen wird, existieren auch klassische thermochemischen Routen, welche auf der Nutzung

Eingehende Darstellung

von Synthesegas beruhen. Teil der indirekten Routen ist dabei der Pfad über Intermediate wie Methanol oder DME. Dieser Pfad spielt aber aufgrund der katalytischen Anforderungen sowie Reaktionsbedingungen keine Rolle in der Methanolsynthese.

Die indirekte Synthese aus CO und H₂ steht jedoch in direkter Konkurrenz zur Methanolbildung, da diese in unmittelbaren Temperaturbereichen zur Methanolsynthese mit 300–500 °C (Methanolsynthese 200–300 °C) und vergleichbaren Drücken von 10–50 bar stattfindet [76].



Zur Unterdrückung dieses Reaktionspfades ist daher genaue Kontrolle der Temperatur im Rahmen der exothermen Methanolsynthese notwendig.

2.1.1.3.2 Labortechnische Untersuchung: Analyse der anfallenden Nebenprodukte

Im Zuge der Versuche konnte beobachtet werden, dass für verschiedene Versuchszusammensetzungen sowie Temperaturen die Produktion von Nebenprodukten wie Methan begünstigt wurde. Aus diesem Grund wurde ebenfalls überprüft, welche Reaktionsbedingungen sowie welche Additivierung eine Bildung von Nebenprodukten nach den oben beschriebenen Reaktionsmechanismen fördern.

Versuchsdurchführung

Insgesamt wurden dafür Versuche bei 250 und 275 °C, unterschiedlichen Gaszusammensetzungen durchgeführt. Die Gaszusammensetzungen orientieren sich an Tabelle 2-18. Bewertet wurde dabei jeweils die Selektivität, die hier definiert worden ist als der Stoffmengenanteil des Nebenproduktes am Produkt.

Versuchsergebnisse

Die höchste Selektivität für die Bildung von Methan zeigt der Referenzkatalysator (1) bei 275 °C. Insbesondere die Gaszusammensetzungen B und D, die die höchsten Anteile an CO aufweisen, begünstigen die Bildung von Methan an der Katalysatoroberfläche. Mit einer Selektivität von über 0,3 % wurde in der Versuchsreihe

Eingehende Darstellung

unter Anwendung von Gaszusammensetzung B bei 275 °C am Referenzkatalysator der höchste molare Anteil Methan am Gesamtprodukt gebildet.

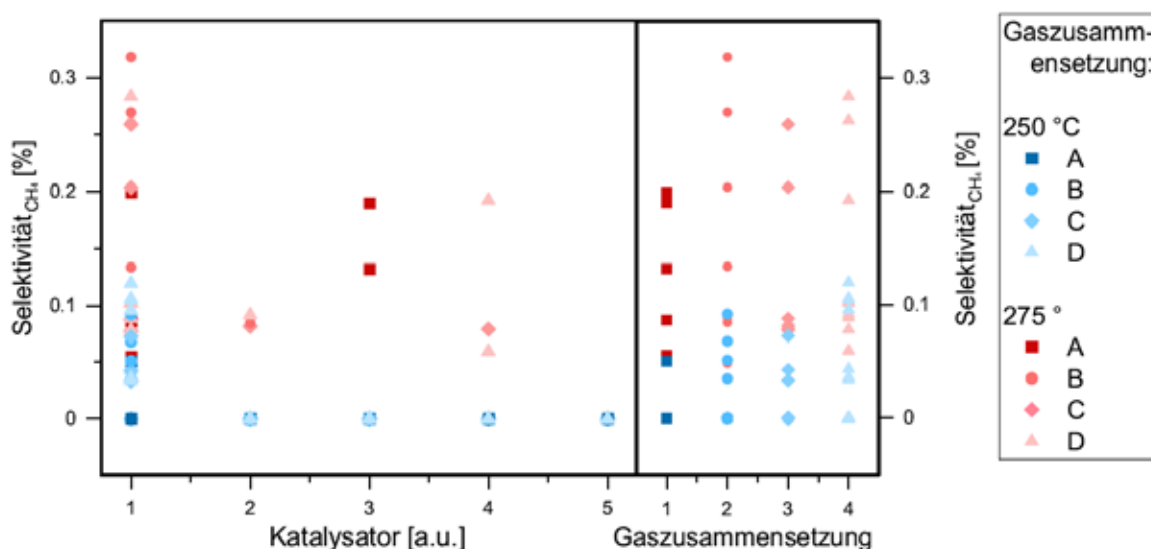


Abbildung 2-40: Selektivität für die Bildung von Methan bei 250 und 275 °C vier definierten Gaszusammensetzung A bis D für die verschiedenen Katalysatorevolutionen (1: Referenzkatalysator; 2: Evo 1; 3: Evo 2; 4: Evo 4; 5: Evo 4)

Der Abbildung ist weiterhin zu entnehmen, dass hohe Temperaturen die Reaktion begünstigen. Die Katalysatorevolutionen dieser Arbeit bildeten bei 250 °C alle kein Methan, lediglich bei der getesteten Reaktortemperatur von 275 °C konnten hier Messwerte für Methan aufgezeichnet werden. Dies deckt sich mit Grundlagen der Methanisierung, den Beginn der Methanisierungsreaktion nach dem Sabatier-Prozess bei 300 °C verortet.

DME gilt als das mengenmäßig bedeutsamste Nebenprodukt in der industriellen Methanolsynthese. Auch die Produktion von DME wird begünstigt durch höhere Synthesetemperaturen. Die DME-Synthese kann als unter direkter Nutzung von Methanol als Edukt erfolgen, oder aber als Nebenprodukt im Rahmen der eigentlichen Methanolsynthese.

Eingehende Darstellung

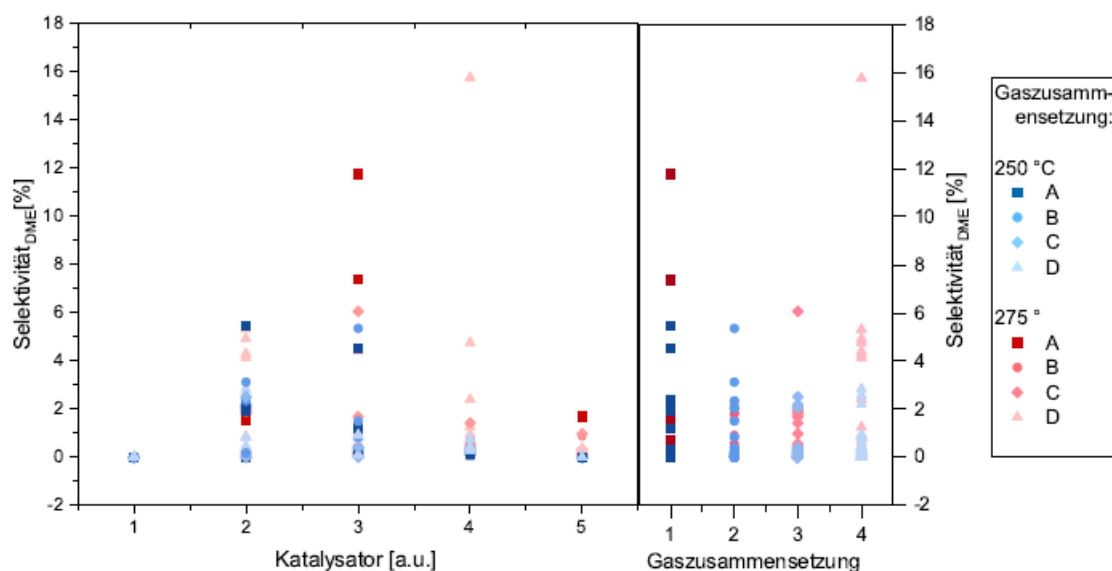


Abbildung 2-41: Selektivität für die Bildung von DME bei 250 und 275 °C vier definierten Gaszusammensetzung A bis D für die verschiedenen Katalysatorevolutionen (1: Referenzkatalysator; 2: Evo 1; 3: Evo 2; 4: Evo 4; 5: Evo 4)

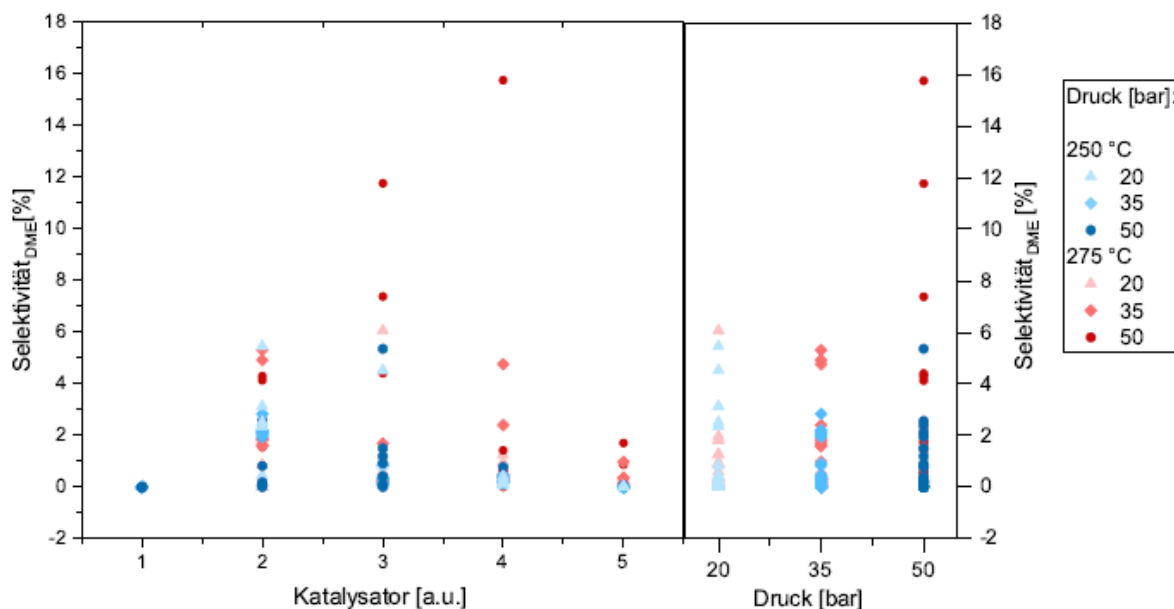


Abbildung 2-42: Selektivität für die Bildung von DME bei 250 und 275 °C drei verschiedenen Druckniveaus (20, 25 und 50 bar) für die verschiedenen Katalysatorevolutionen (1: Referenzkatalysator; 2: Evo 1; 3: Evo 2; 4: Evo 4; 5: Evo 4)

Eingehende Darstellung

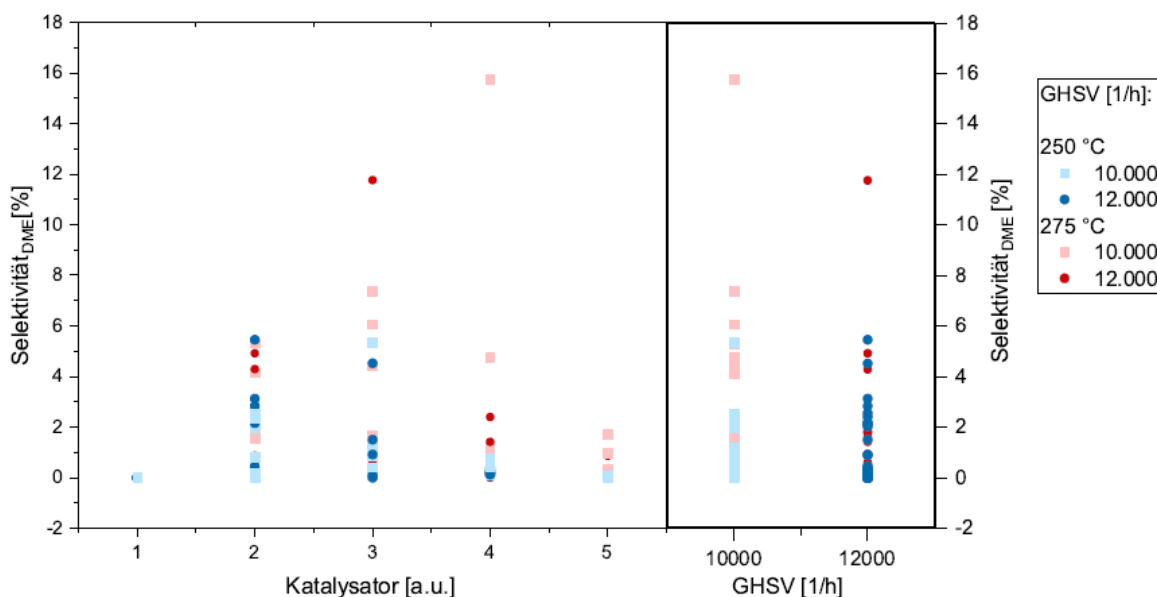


Abbildung 2-43: Selektivität für die Bildung von DME bei 250 und 275 °C zwei verschiedene Leerraumgeschwindigkeiten (10.000 und 12.000 h⁻¹) für die verschiedenen Katalysatorevolutionen (1: Referenzkatalysator; 2: Evo 1; 3: Evo 2; 4: Evo 4; 5: Evo 4)

Abbildung 2-41 ist zunächst zu entnehmen, dass der Referenzkatalysator die Bildung von DME sowohl bei 250 °C als auch bei 275 °C erfolgreich inhibiert. Katalysatoren 2, 3 und 4 zeigen alle hohe DME-Selektivitätsraten von bis zu 15,9%. Die Zugabe von CaO (Katalysator 5) sorgt im Gegensatz dazu für niedrigere DME-Produktionen.

Insgesamt gibt es weder einen klaren Einfluss der Gaszusammensetzung (Abbildung 2-41) auf die Selektivität der getesteten Katalysatoren für die Bildung von DME, noch spielt Raumgeschwindigkeit (Abbildung 2-43) eine entscheidende Rolle. Letztere wird sonst insofern oftmals als wesentlicher Faktor für die DME-Bildung genannt, als dass über die Raumgeschwindigkeit die Aufenthaltszeiten des Gases gesteuert werden können. Längere Aufenthaltszeiten durch niedrigere Raumgeschwindigkeiten begünstigen so oft die Bildung längererkettiger Nebenprodukte, die durch entsprechend lange Adsorptionsdauern auf der Katalysatoroberfläche erklärt werden können [77, 78].

2.1.1.4 Weder vom Reaktionsdruck, noch von den getesteten Raumgeschwindigkeiten lassen sich auf Grundlage der durchgeführten Versuche ergänzend hierzu klar einzuordnende Abhängigkeiten aufzeigen. Sowohl im getesteten Druckbereich als auch für beide Raumgeschwindigkeiten lassen sich keine klar einzuordnenden Trends erkennen. Lediglich in Zusammenhang mit Reaktionstemperatur lässt

Eingehende Darstellung

sich festhalten, dass höhere Temperaturen und höherer Reaktionsdruck im Zusammenspiel zu höheren AP A.4 – Kraftstoff-Infrastruktur

Methanol gilt als eine der wichtigsten und meisthergestellten, organischen Grundchemikalien. Die bestehende Infrastruktur ist geprägt durch sog. zentralen world-scale Methanolanlagen mit Produktionskapazitäten von mehreren tausend Tonnen pro Tag. Aufgrund seines flüssigen Aggregatzustandes wird Methanol vorrangig über den Schiffsweg kosteneffizient transportiert. Kenntnisse in der Handhabung und Verteilung gelten somit als vorhanden und für zukünftige Anwendungen gesichert.

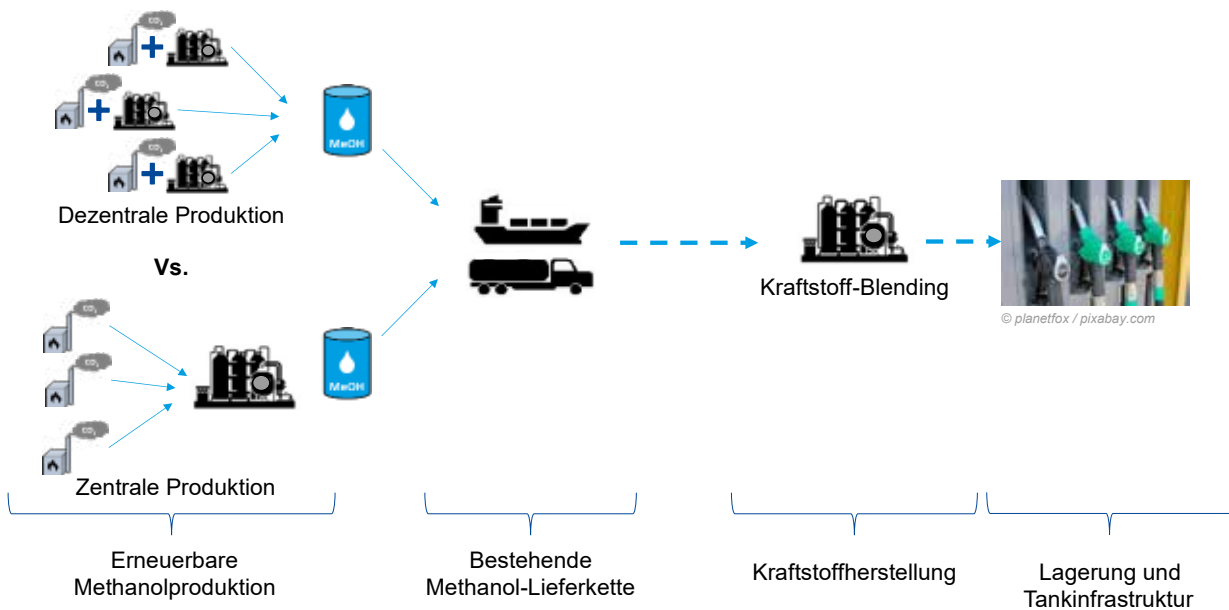


Abbildung 2-44: Schematische Darstellung einer methanolbasierten Kraftstofflieferkette

Fragestellungen ergeben sich insbesondere in dem Bedarf zur Umwandlung der Chemikalie Methanol in einen nutzbaren Kraftstoff. Während die notwendige Versorgungsinfrastruktur und Kenntnisse über die Handhabung für die Bereitstellung der Chemikalie Methanol zur Verfügung steht, bestehen nach wie vor Wissenslücken im Bereich des Kraftstoffblendings. Weiterhin ist noch keine Tankinfrastruktur verfügbar, die für Methanolkraftstoffe genutzt werden kann. Aus diesem Grund wurden vorhandene Methanol-Kraftstoffnormen sowie die bestehende Literatur gesichtet, um Aufschluss darüber zu geben, welche Verarbeitungsschritte zur Methanolkraftstoffherstellung anknüpfend notwendig sind.

Bestehende Methanol-Kraftstoffnormen

Insbesondere für zukünftige Kraftstoffe ist die Ausarbeitung einer neuen Kraftstoffnorm somit essenziell und stellt einen entscheidenden Meilenstein dar. Da das Potenzial von Methanol bereits in den 1970er Jahren erkannt worden ist, sind in verschiedenen Teilen

Eingehende Darstellung

der Welt unabhängig voneinander nationale Methanol-Kraftstoffnormen eingeführt worden. In der EU fehlen Normen, die sich auf reine Methanolkraftstoffe oder höherprozentige Methanolblends beziehen, jedoch gänzlich. Eine Visualisierung ist dabei in Abbildung 2-45 gegeben.

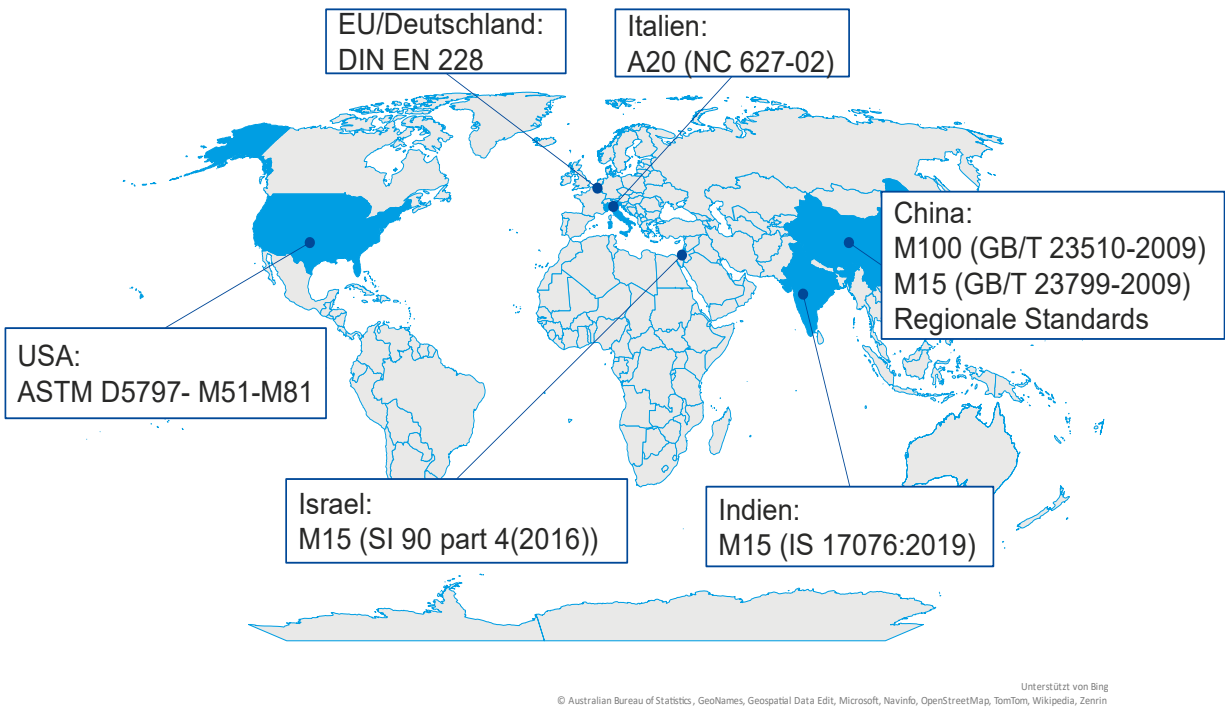


Abbildung 2-45: Visualisierung bestehender Standards verschiedener Methanolkraftstoffe [79–83]

Im Rahmen den Projekten wurden aktuell bestehende Kraftstoffnormen betrachtet und untersucht. Besonderer Fokus wurde dabei auch die höherprozentigen Kraftstoffnormen aus China und den USA gelegt, bei denen Beimischungen über 50 Vol.-% bis zu reinen Methanolkraftstoffen bereits genormt sind. Gegenübergestellt werden diese dann dem etablierten Handelsstandard der Chemikalie Methanol, dem sogenannten IMPCA-Standard. Zudem wird ein Vergleich zwischen der DIN EN 228 gezogen, welche als einzige Norm in Deutschland eine Beimischung von bis zu 3 Vol.-% Methanol zulässt.

Tabelle 2-19: Auszug verschiedener Methanolkraftstoff-Normen verglichen mit dem IMPCA-Standard und der DIN EN 228 [47, 79, 84, 85]

		Global	DE/EU	China	China	USA
		IMPCA	DIN EN 228	M100 GB/T 23510-2009	M85 GB/T 23799-2009	ASTM D5797- M51-M81
Methanolanteil	[Vol.-%]	> 99,85	< 3,0	> 99,5	84–86	51–85

Eingehende Darstellung

Wasseranteil	[Vol.-%]	< 0,1	k.A.	< 0,2	< 0,5	< 0,5
O ₂ -Gehalt	[m-%]	-	< 3,7	-	-	
Schwefelgehalt	[ppm]	< 0,005	< 0,01	< 1,0	< 0,08	< 0,08
Research Oktanzahl	[-]	-	> 95,0	-	-	
Dichte (15 °C)	[kg/m ³]	-	720,0-775,0	-	-	
Dichte (20 °C)	[kg/m ³]	791,0-793,0	-	791,0–793,0	791,0–793,0	

Bei Betrachtung der verschiedenen genormten Kraftstoffeigenschaften ist erkennbar, dass der IMPCA-Standard erwartungsgemäß mit den bestehenden Kraftstoffnormen vereinbar ist und als Grundlage für deren Entwicklung gedient hat. Jegliche Verunreinigung wie z.B. Schwefel haben im IMPCA-Standard niedrigere maximal zulässige Werte als in den untersuchten Kraftstoffnormen. Daraus kann abgeleitet werden, dass handelsübliches IMPCA-Methanol somit uneingeschränkt verwendet werden kann. Durch die Gewährleistung der Verträglichkeit mit dem IMPCA-Standard, ließe sich die bestehende Infrastruktur für erneuerbare Methanolkraftstoff somit zeitnah kosteneffizient nutzbar machen.

Bedarf an Additivierung

Untersuchungen aus vorangegangenen Projekten haben zudem gezeigt, dass als Additive insbesondere Korrosionsinhibitoren, Vergällungsmittel sowie Zusätze zur Flammfärbung zur sicheren Handhabung notwendig sind. In den untersuchten Kraftstoffnormen werden hier jedoch keine genauen Vorgaben gemacht. Nach Angaben in der Literatur sind Additive notwendig, um die Kompatibilität für bestimmte Materialien in Motoren sicherzustellen sowie eine sichere Handhabung zu ermöglichen:

- **Materialverträglichkeit:** Methanol ist aufgrund seiner Polarität ein korrosiver Stoff gegenüber Metallen, Legierungen und anderen Stoffen, die im Laufe des Kraftstoffverbrauchs eingesetzt werden. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass vorwiegend Metalle mit einer geringeren Dichte wie Zink und Aluminium, aber auch Polymere hiervon betroffen sind [83].
- **Schmierfähigkeit:** Methanol besitzt eine geringere Schmierfähigkeit als die bisherigen Kraftstoffe Benzin und Diesel. Dies führt zu einem höheren Verschleiß im Motor und in den Elementen des Kraftstoffsystems führen. Um dies verhindern zu können, müssen geeignete Schmieradditive dem Kraftstoff hinzugefügt werden. Im Rahmen des Projekts konnten in Prüfstandversuchen der Projektpartner der eindeutige Bedarf an Schmiermitteln zur Schonung der Motorenkomponenten nachgewiesen werden. Für eine detaillierte Beschreibung des Zusammenspiels

Eingehende Darstellung

zwischen Kraftstoffadditiven und den ottomotorischen Betriebsbedingungen wird auf die Teilarbeitspakete B und C verwiesen.

- **Flammenfärbung:** Durch seine nahezu rußfreie Verbrennung, ist die Flamme von Methanol während einer Verbrennung nicht sichtbar. Sicherheitstechnisch ist daher eine Additivierung empfohlen, welche durch Rußbildung die Flamme sichtbar macht [83].

Als Fazit ist festzuhalten, dass ein wesentlicher Bedarf an Additivierung für den Direkteinsatz von Methanol im Verbrennungsmotor besteht. Die Notwendigkeit weitere Verarbeitungsschritte, um die Chemikalie Methanol in einen anwendungsfähigen Kraftstoff zu überführen, ist daher imminent. Gleichzeitig gibt dies Aufschluss darüber, dass auch für Tankanlagen ein entsprechender Umrüstungsbedarf zu erwarten ist. Für weitere Informationen wird auf die Arbeitspakete B, C und E verwiesen.

Weiterer Forschungsbedarf

Die Verteilung und Lieferkette von reinem Methanol nach IMPCA-Standard ist bereits etablierter industrieller Standard. Im Gegensatz zu gasförmigen Energieträgern müssen hier nur geringfügige Investitionen getätigt werden. Dennoch ist die bestehende fossile Methanolinfrastruktur gezeichnet von zentralen Produktionsanlagen, welche den Marktpreis durch effizienzsteigernde Skalierungseffekte dominieren. Im Gegensatz dazu ist davon auszugehen, dass durch limitierte lokale Verfügbarkeit erneuerbarer Energien oder Kohlenstoffquellen, E- und Biomethanol-Standorte in ihrem Skalierungspotenzial limitiert sein werden. Inwiefern dezentrale Betriebsweise oder eine zentralisierte Betriebsweise, welche mit erhöhten Transportkosten der Edukte (H_2 , CO und CO_2) verbunden ist, effizient gestaltet werden kann, bleibt daher in Form einer Supply-Chain-Analyse zu bewerten [86]. Parallel dazu bedarf es für Produktionsstätten, welche Methanol durch Additivierung und Blending in Kraftstoffe verarbeiten, ebenfalls neuartige Standorte. Diese gilt es im Zusammenspiel mit den erneuerbaren, vornehmlich dezentralen Methanolanlagen zu optimieren.

2.1.1.5 AP A.5 – Handhabung von Methanol

Die Handhabung von Methanol wird bestimmt durch die Stoffeigenschaften. Dazu wurde eine Literaturrecherche durchgeführt und die wichtigsten Aspekte im Bezug auf einen sicheren Umgang mit Methanol ermittelt.

Stoffeigenschaften von Methanol

Methanol hat ein Molekulargewicht von 32,04 g/mol, wobei 50 % des Gewichts Sauerstoff, 37,5 % des Gewichts Kohlenstoff und 12,5 % des Gewichts Wasserstoff sind. Es ist vollständig löslich in Wasser und kann auch teilweise mit Kohlenwasserstoffen vermischt werden. Der erhöhte Sauerstoffgehalt des Methanols und der Alkohole im Allgemeinen ist der Hauptgrund für ihren geringeren Energiegehalt.

Eingehende Darstellung

Tabelle 2-20: Stoffeigenschaften von Methanol verglichen mit Benzin und angrenzenden Alkoholen [17, 80–83, 87, 88]

Eigenschaft	Einheit	Benzin	Methanol	Ethanol
Chemische Formel		C ₄ –C ₁₂	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Molekulargewicht	g/mol	95–120	32	46
Heizwert	MJ/kg	44	19,9	21,1
Dichte	kg/m ³	0,70–0,75	0,794	0,79
Siedepunkt	°C (bei 1 atm)	25–215	64,7	78
Selbstentzündungstemperatur	°C	300–400	500	420
Oktanzahl				
RON		90	110	106
MON		81–89	92	89
Kohlenstoffanteil	m.-%	85,5	37,5	52,2
Sauerstoffanteil	m.-%	14,5	50	34,8

Methanol besitzt eine Dichte von 0,794 g/cm³. Damit liegt es etwa im Bereich von Benzin mit 0,745 g/cm³ und etwas niedriger als Diesel. Der Siedepunkt von Methanol liegt bei 64,7 °C. Er liegt damit etwas unter dem Durchschnitt von Benzin. Die benötigte Menge an Brennstoffdampf ist bei Methanol zwischen 6 und 36 Vol.-% gegeben, bei einem Flammpunkt von 11 °C. Diese Menge an benötigtem Brennstoffdampf liegt über den Mengen für Diesel und Benzin. Auffällig ist außerdem die erhöhte Oktanzahl (RON), welche mit 110 weit über der von Benzin liegt, was zu einer höheren Klopfbarkeit in der Verbrennung führt.

Sicherheitsaspekte von Methanol

Trotz ihrer vielversprechenden, positiven Kraftstoffeigenschaften stößt die Verwendung leichter Alkohole aufgrund toxikologischer und brandschutztechnischer Bedenken auf allgemeinen Widerstand. Aus technischer Perspektive ist die Handhabung von Methanol vergleichbar mit der von Benzin. Die wesentlichen relevanten Sicherheitsaspekte von Methanol sind die Entflammbarkeit und die Humantoxizität:

Methanol kann aufgrund seiner hohen Entflammbarkeit durch eine einzelne Zündquelle entzündet werden und brennt mit unsichtbarer Flamme. Unter Zusatz von Aromaten kann die Flamme jedoch nachträglich eingefärbt werden. Ein Benzinzusatz, wie in M85-Kraftstoffen, reicht aus, um ausreichende Leuchtkraft zu gewährleisten. Für den normalen Fahrbetrieb bietet Methanol im Vergleich zu Benzin trotz der erhöhten

Eingehende Darstellung

Entflammbarkeit einige klare Vorteile. Diese liegen vorrangig in der geringeren Flüchtigkeit, Dampfdichte und Wärmefreisetzungsrate. Außerdem erfordert Methanol eine höhere Konzentration in der Luft, um ein brennbares Gemisch zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil besteht in der Löslichkeit von Methanol in Wasser. Dies bewirkt, dass Methanolbrände im Gegensatz zu Benzin mit Wasser gelöscht werden können [87].

Methanol ist sowohl für die Umwelt als auch den Menschen toxisch. Seine Exposition reizt Haut, Augen und Atemwege. Verhelst et al. [17] und Bromberg et al. [83] untersuchten die Sicherheitsaspekte von Methanol und Ethanol und kamen zu dem Schluss, dass beide Alkohole zwar gefährlich und giftig sind, dies aber für alle Kraftstoffe, die als Ersatz für Benzin und Diesel infrage kommen. Aus Literatursichtung kann insgesamt festgestellt werden, dass Methanol im Rahmen seiner Handhabung mit den aktuellen fossilen Kraftstoffen als vergleichbar einzustufen ist und deshalb ähnliche technische Herausforderungen an die Infrastruktur stellt. Ein erhöhtes Sicherheitsrisiko ist nicht zu erwarten und mit der vorhandenen Methanol-Infrastruktur wäre eine zeitnahe Kraftstoff-Infrastruktur nur mit geringen technischen Hürden möglich. Zu bewerten gilt abschließend, inwiefern sich dieser Vorteil im direkten Vergleich mit einer wasserstoffbasierten Energiewirtschaft finanziell und ökologisch niederschlägt.

Eingehende Darstellung

2.1.2 AP D – LCA (FiW)

Das Arbeitspaket D sollte Aufschluss darüber geben, wie Methanolkraftstoffe im Hinblick auf die Gesamtlebenszyklusemissionen mit konventionellen Kraftstoffen verglichen werden können. Dabei werden in AP D.1 zuerst die Grundlagen der Lebenszyklusanalyse kurz vorgestellt. Anschließend werden die Annahmen und einzelnen vorbereitenden Schritte der Lebenszyklusanalyse (Ziel- und Umfangsdefinition; Annahmen bei der Erstellung des LCA-Inventars (LCI) sowie die verwendete Bewertung der Umweltauswirkungen (LCIA)). In AP D.2 werden die Ergebnisse der Lebenszyklusanalyse vorgestellt und diskutiert.

2.1.2.1 AP D.1 – Untersuchung regenerativer Produktionspfade für Methanol

Das AP D.1 gliedert sich in der Beschreibung der theoretischen LCA-Grundlagen sowie der Beschreibung der spezifischen Umsetzung der LCA im Rahmen dieses Projektes für die Bewertung der erneuerbaren Methanolkraftstoffe.

2.1.2.1.1 Grundlagen des Life Cycle Assessment

Die Ökobilanz (englisch: Life Cycle Assessment, LCA) ist eine systematische Analyse­methode, um Umweltauswirkungen von Produkten und Prozessen über dessen gesamten Lebenszyklus ganzheitlich zu analysieren. Der Lebenszyklus umfasst dabei die Entnahme von Rohstoffen aus der Umwelt, die Aufbereitung, die Produktfertigung, die Nutzung des Produktes bis hin zum Recycling bzw. der endgültigen Entsorgung (Cradle-to-Grave; auf Deutsch: von der Wiege bis zur Bahre). Die Lebenszyklusanalyse beschreibt dabei ein methodisches Vorgehen zur Ermittlung aller Interaktionen in Form von Stoff- und Energieströmen zwischen dem Lebenszyklusbilanzraum und der Umwelt. Daraus werden anschließend Umweltwirkungskategorien berechnet, die zur Bewertung der Nachhaltigkeit eines Lebenszyklus genutzt werden.

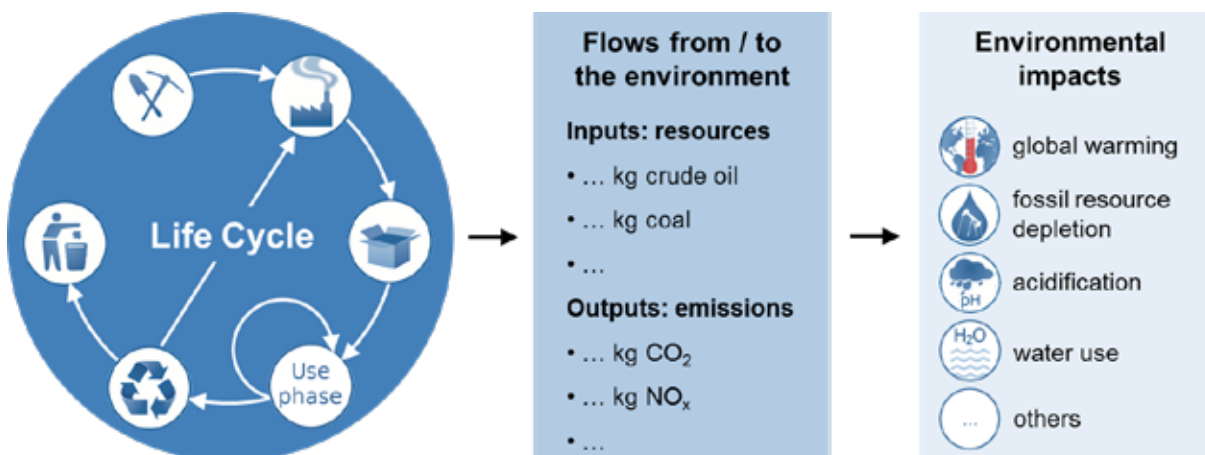


Abbildung 2-46: Beispielhafter Lebenszyklus mit Lebenszyklusanalyse eines Produktes oder Prozesses, entnommen aus Von der Assen et al. [89]

Eingehende Darstellung

Die Erstellung einer Ökobilanz ist in den internationalen Normen ISO 14040 und ISO 14044 beschrieben und kann darauf beruhend als weitgehendes standardisiertes Vorgehen durchgeführt werden [90, 91]. Die ISO-Normen unterteilen das Verfahren der Ökobilanz in die vier Phasen „Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens“, „Sachbilanz“, „Wirkungsabschätzung“ und „Auswertung“. Zudem ist die Ökobilanz als iterative Methode zu verstehen, in der die vier Phasen zwar nacheinander bearbeitet werden, jedoch in jeder Phase Anpassungen und Sprünge zu vorherigen Phasen vorgenommen werden sollten. Aus diesem Grund ist die Auswertung als kontinuierliche Aufgabe, parallel zu den ersten drei Phasen zu verstehen.

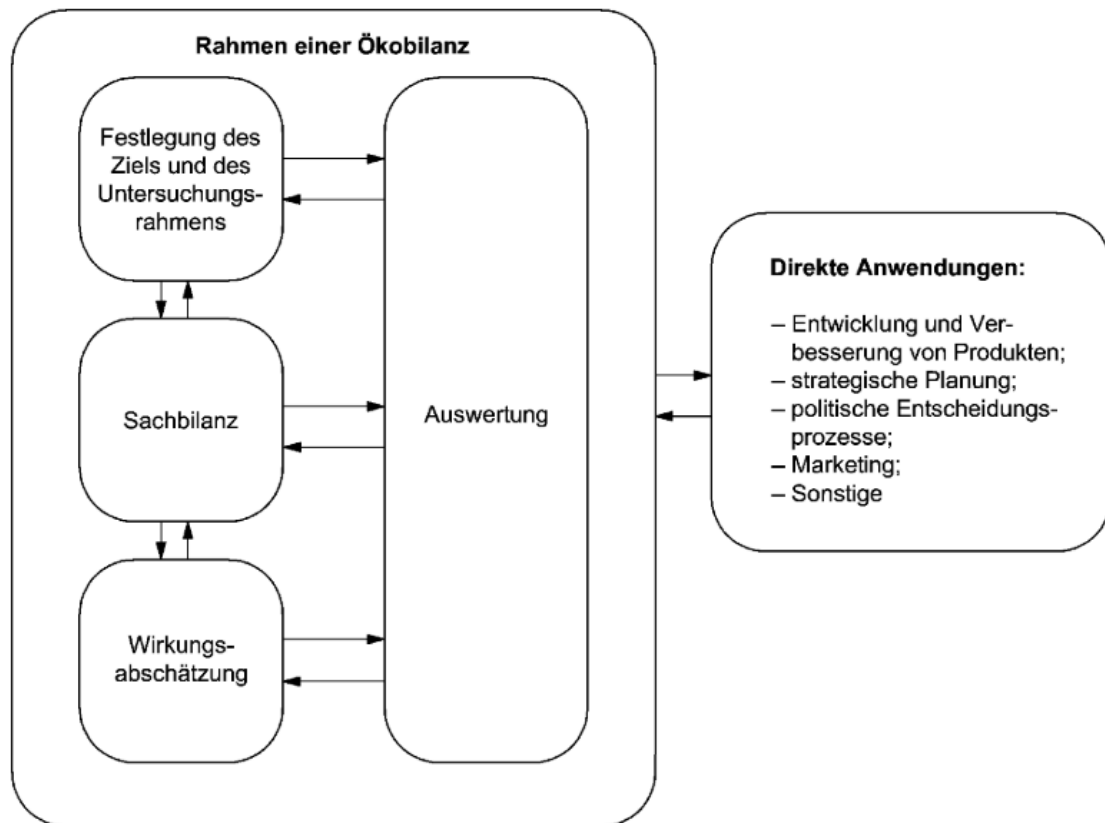


Abbildung 2-47: Die vier Phasen einer Ökobilanz nach ISO 14040, entnommen aus DIN EN ISO 14040:2021-02 [90]

Insgesamt gilt, dass die ISO 14040/44 als Grundregeln zu verstehen sind, wobei die Anwendung für gewöhnlich dem betrachteten Anwendungsfall angepasst und spezifiziert werden muss. Aufbauend auf den genannten Normen wurde zudem das ILCD Handbook als universaler Leitfaden zur regelgerechten Durchführung einer LCA eingeführt und dient als zentrales Nachschlagwerk [92].

Eingehende Darstellung

2.1.2.1.1 Ziel- und Umfangsdefinition

Die erste Phase der Ökobilanzierung wird „Ziel und Untersuchungsrahmen“ (engl: Goal and Scope Definition) genannt. In der Zieldefinition (Goal Definition) der Studie die beabsichtigte Anwendung, die Gründe für die Durchführung der Studie sowie die angesprochene Zielgruppe der Studie zu nennen. In der anschließenden Festlegung des Untersuchungsrahmen (Scope Definition) sind unter anderem folgende Aspekte zu definieren: Die Art des Produkt- oder Prozesssystems, die Funktion des Produkt- oder Prozesssystems, die funktionelle Einheit, die Systemgrenzen, die Allokationsverfahren und die Methodik der Wirkungsabschätzung [90].

Definition der funktionellen Einheit

Um einen Vergleich verschiedener Produkte oder Dienstleistungen durchführen zu können, ist es erforderlich, deren Funktion eindeutig zu definieren, sodass die Nutzung der zu vergleichenden Produkte identisch ist. Der Nutzen von Produkt und Dienstleistung muss also quantitativ beschrieben sein, da die Ökobilanz die Umweltauswirkungen quantitativ erfasst. Die funktionelle Einheit stellt somit zum einen eine Referenzgröße dar, auf die alle Eingangs- und Ausgangsdaten bezogen werden und zum anderen eine Vergleichsgröße, mit der die Ergebnisse unterschiedlicher Ökobilanzierungen miteinander verglichen werden können. Beispiele für funktionelle Einheiten im Zusammenhang mit Methanol können zum Beispiel „1 Liter Methanolkraftstoff“, „1 Kilogramm Methanolkraftstoff“ oder „1 Megajoule Methanolkraftstoff sein“.

Definition des Bilanzrahmens

Nachdem die funktionelle Einheit für das System bestimmt worden ist, können die Systemgrenzen festgelegt werden. Es wird entschieden, welche Art der Lebenswegbetrachtung gewählt wird und welche Prozessmodule mit in die Bilanzierung aufgenommen werden. Sie trennen somit das analysierte System von der Umwelt, bzw. Ökosphäre. Hierbei kann zwischen verschiedenen Bilanzierungsansätzen unterschieden werden. Die Lebenswegbetrachtung Cradle-to-Grave beschreibt sämtliche Prozesse von-der-Wiege-bis-zur-Bahre. Das bedeutet, dass der gesamte Lebensweg eines Produktes betrachtet wird, von der Rohstoffgewinnung, der Erzeugung, der Energieversorgung und Materialherstellung bis zur Nutzung, der Abfallbehandlung und der abschließenden endgültigen Beseitigung des Produktes. Neben der vollständigen Cradle-to-Grave-Betrachtung, kann es bei der Herstellung von Produkten dienlich sein, lediglich die Umweltauswirkungen der Produktionskette zu untersuchen. Ein Beispiel für diesen partiellen Bilanzraum kann zum Beispiel der Cradle-to-Gate- oder der Gate-to-Gate-Bilanzraum sein. Für Kraftstoffe werden die Systemgrenzen angepasst an den Anwendungsfall Well-to-Wheel (WTW) genannt. Der gesamte Bilanzraum WTW entspricht dem Bilanzraum Cradle-to-Grave, da nach der

Eingehende Darstellung

Verbrennung des Kraftstoffes im Motor auch gleichzeitig das Ende des Lebenszyklus erreicht ist.

Handhabung von Multifunktionalitäten

Insbesondere bei chemischen Prozessen entstehen neben Abfällen in der Regel ebenfalls wertschöpfende Nebenprodukte. Infolgedessen besitzt der betrachtete Prozess meist mehrere Produktströme, bzw. Funktionen, was zu dem sogenannten Multifunktionalitätsproblem führt. Prioritär sollte immer versucht werden, Systeme mit mehreren Produkten in Untersystem mit jeweils einem Output zu trennen. Da diese aber in der Verfahrenstechnik nur selten möglich ist, existieren in der LCA-Methodik drei wesentliche Ansätze, die verursachten Umweltauswirkungen auf die erzeugten Produkte zu verteilen. Diese sind die Systemerweiterung, der Substitutionsansatz sowie die Allokation.

Bei der Systemerweiterung (auch Additionsmethode genannt) wird die Funktion des Systems neudefiniert, sodass die funktionelle Einheit jetzt die Produktion einer Einheit des Hauptproduktes als auch des Nebenproduktes beinhaltet. Somit wird der Bilanzraum des Systems erweitert und die Produktion des Nebenproduktes in das Referenzprodukt, bzw. der funktionellen Einheit miteinbezogen.

Der Substitutionsansatz (Englisch: Avoided burden approach) geht davon aus, dass durch Produktion und Verkauf des Nebenproduktes eine entsprechende Substitution im bestehenden Produktionsmix zu bewirken. Dies bewirkt, dass man sich theoretische vermiedene Emissionen gutschreiben kann, welche durch die Substitution des marktüblichen Produktes entstehen.

Bei der Allokation werden die entstandenen Emissionen mithilfe zu definierender Allokationsfaktoren zwischen den Produkten aufgeteilt. Die Allokationsfaktoren beziehen sich auf Eigenschaften der Produkte, wie zum Beispiel dem Marktpreis (ökonomische Allokation), der Masse oder Energiegehalt.

2.1.2.1.1.2 Sachbilanz

In der zweiten Phase der Ökobilanz werden die Daten für den in Phase 1 definierten Untersuchungsrahmen gesammelt. Alle Stoff- und Energieströme der Prozesse im gesamten Lebenszyklus werden quantifiziert. Unterschieden wird dabei zwischen Elementarflüssen, Produktflüssen und dem Referenzfluss (vgl. Abbildung 2-48). Weiterhin kann zwischen Vorder- und Hintergrund differenziert werden.

Eingehende Darstellung

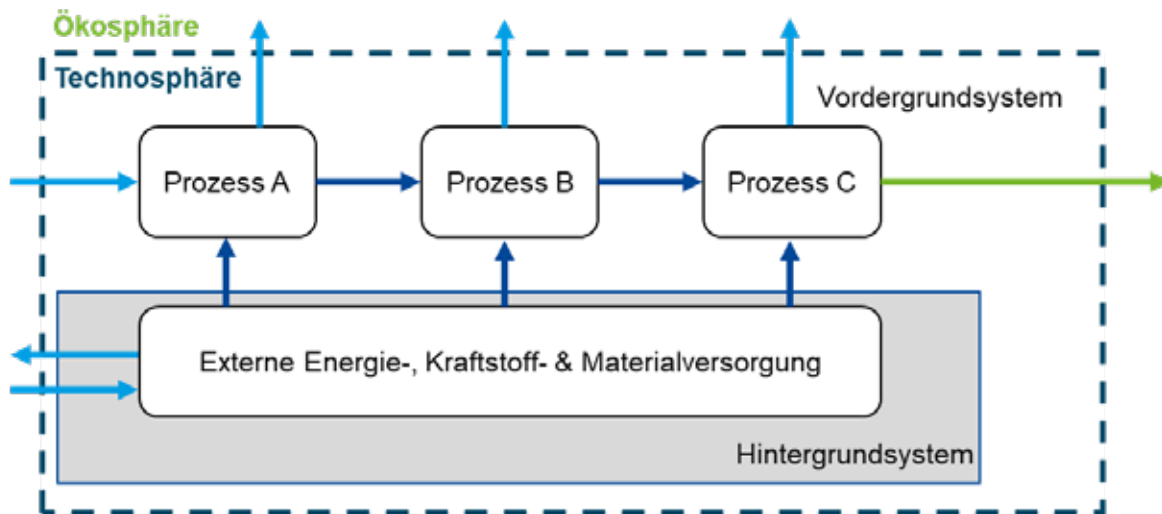


Abbildung 2-48: Unterteilung des Bilanzrahmens in Vorder- und Hintergrundsystem sowie Elementarflüsse (hellblau), Produktflüsse (blau) und dem Referenzfluss (hellgrün)

Elementarflüsse (grüne Pfeile in 2.6) sind Flüsse, welche von der Umwelt in die Technosphäre fließen oder andersherum. Entnommen aus der Umwelt werden dabei zumeist Ressourcen, während Abfälle und Emissionen an die Umwelt durch den betrachteten Prozess abgegeben werden. Die Elementarflüsse werden dem untersuchten System ohne menschliche Vor- bzw. Nachbehandlung zugeführt oder abgeführt. Im Gegensatz dazu sind Produktflüsse (blaue Pfeile) dann Flüsse innerhalb der Technosphäre, also zwischen den einzelnen Prozessen eines Untersuchungsrahmens und werden in wertschöpfende Produkte und Abfälle unterteilt. Für die Sammlung der Daten wird zwischen dem Vordergrund- und Hintergrundsystem unterschieden. Die Daten des Hintergrundsystems sind bereits bestehende marktübliche Prozesse, auf dessen Herstellung der LCA-Anwender keinen direkten Einfluss hat. Im Vordergrundsystem werden die spezifischen Prozessdaten gesammelt, die der Anwender beeinflussen kann und modellieren möchte. Diese Daten sind individuell an das zu untersuchende System anzupassen und darauf basierend kann dann für den Gesamtprozess ein „Life Cycle Inventory (LCI)“ erstellt werden. Diese Liste enthält dann auch alle Elementarflüsse, z.B. Emissionen und Ressourcen, die eine Interaktion mit der Umwelt haben und möglicherweise Umweltauswirkungen bewirken, was die Grundlage für die anschließende Wirkungsabschätzung bildet.

2.1.2.1.1.3 Wirkungsabschätzung

Die Wirkungsabschätzung als Methode dient der Beurteilung und dem tiefgreifenden Verständnis potenzieller Umweltwirkungen von Produktsystemen über den gesamten Lebenszyklus hinweg. Dabei werden die Ergebnisse aus der Sachbilanz übersetzt und Umweltwirkungskategorien zugeordnet. Die Berechnung der Wirkungskategorien

Eingehende Darstellung

erfolgt anhand definierter Charakterisierungsfaktoren, welche mit den Elementarströmen der LCI multipliziert werden.

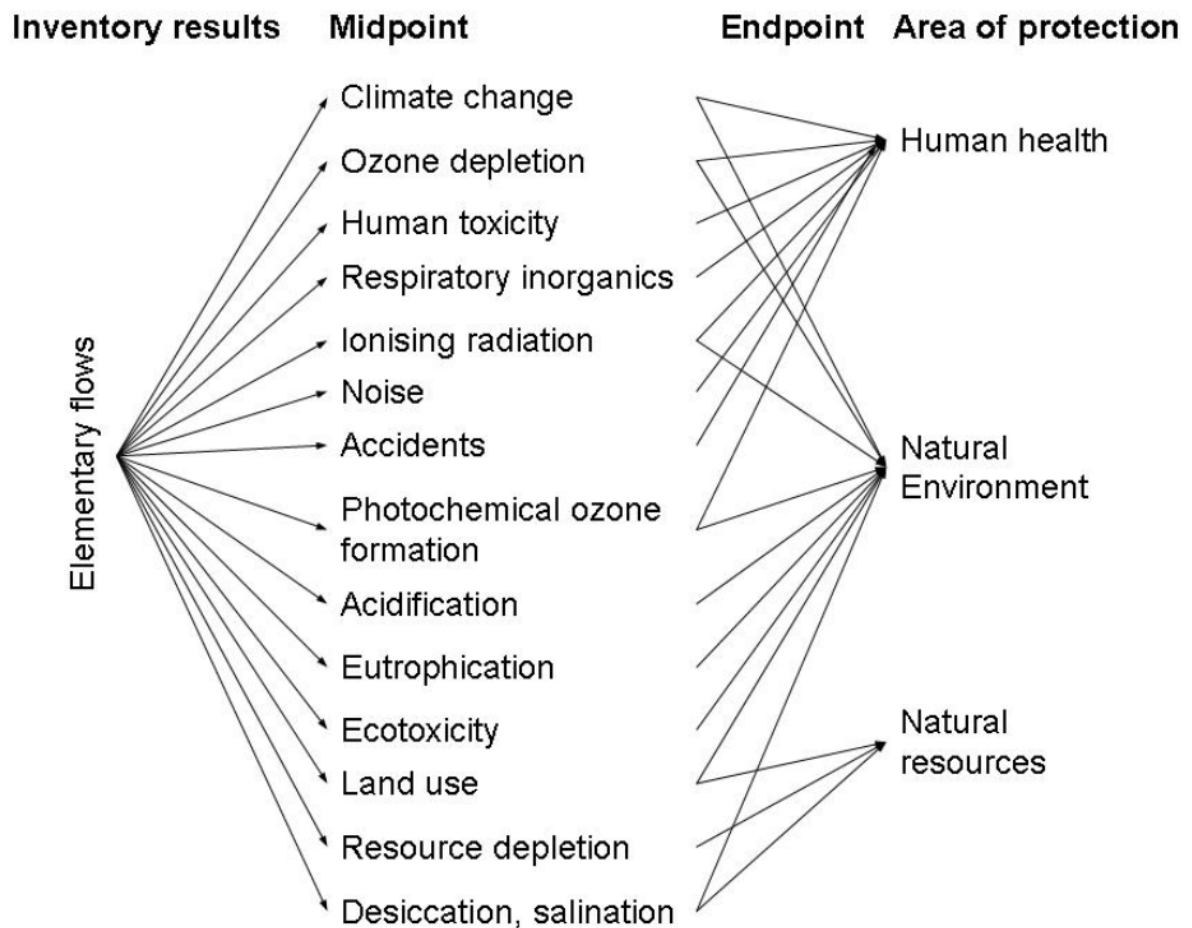


Abbildung 2-49: Berechnung Wirkungskategorien basierend auf den Elementarflüssen der Sachbilanz, entnommen aus dem ILCD Handbook „Framework and requirements for Life Cycle Impact Assessment models and indicators“ [93]

Zur Verfügung stehen dabei verschiedene Methoden, die unterschiedliche Wirkungskategorien und entsprechende Berechnungsvorschriften vorgeben. Zu den etablierten Methoden zählen dabei die Methodik CML, ReCiPe und der Environmental Footprint.

2.1.2.1.1.4 Lebenszyklusanalyse nach der RED II

Neben der ISO 14040/44 existieren noch weitere Methoden, um die Umweltauswirkungen eines Prozesses oder Produktes zu analysieren. Im Bereich der Energieträger und Kraftstoffe ist dabei insbesondere die Lebenszyklusanalyse nach der RED II als Referenz für zukünftige erneuerbare Kraftstoffe von Interesse. Durch die Einführung der 2018 überarbeiteten erneuerbaren Energien Richtlinie (RED II) wird den

Eingehende Darstellung

Mitgliedstaaten als Rahmenbedingungen vorgegeben, dass die im Verkehrssektor eingesetzten Energien bis 2030 zu 14 % aus erneuerbaren Energien bestehen müssen. Damit ein Kraftstoff zur Erreichung dieses Ziels angerechnet werden kann, muss er bestimmte THG-Minderungen gegenüber des fossilen Referenzwerts (94 g_{CO₂,äq}/MJ) erfüllen. Diese prozentualen THG-Minderungen richten sich nach der Art des emissionsarmen Kraftstoffs. In der RED II wird dabei unterschieden zwischen Biokraftstoffe, fortschrittlichen Biokraftstoffen und erneuerbaren Kraftstoffen nicht biologischen Ursprungs (RFNBO's). Fortschrittliche Biokraftstoffe zeichnen durch die Nutzung von Biomasse aus, welche nicht im Konflikt mit der Nahrungs- oder Futtermittelbiomasse steht, sowie kein Risiko für die Verdrängung von Flächen mit hoher Biodiversität darstellt [94].

Für Biokraftstoffe und fortschrittliche Biokraftstoffe betragen diese 65 %, während bei RFNBO's eine THG-Minderung von mindestens 70 % vorgeschrieben ist. Um diese THG-Minderungen zu berechnen, wird von der RED II eine Methodik vorgegeben, die von den Vorgaben der ISO 14040/44 abweicht und letztendlich zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann.

Tabelle 2-21: Gegenüberstellung der Unterschiede für Ökobilanzierungen nach DIN 14040 / 14044 und RED II [90, 91, 94]

Phase Ökobilanz		DIN ISO 14040 / 14044	RED II
Ziel und Untersuchungs- rahmen	Funktionelle Einheit	Frei wählbar	MJ Kraftstoff
	Systemgrenzen	Frei wählbar	Well-to-Wheel
Sachbilanz	Multifunktionalität	1) Unterteilung in monofunktionale Systeme	Immer: Allokation über Heizwert
		2) Systemerweiterung (Substitution und Addition)	
		3) Allokation a) physikalisch b) ökonomisch	
Wirkungskategorien		Frei wählbar	GWP exkl. biogenem Kohlenstoff

Eingehende Darstellung

Die wichtigsten Unterschiede liegen dabei in der Wahl der funktionellen Einheit sowie der Lösung des Multifunktionalitätsproblems. Die Nutzung der Einheit Megajoule ermöglicht einen Vergleich zwischen Kraftstoffe verschiedener Art, normiert auf den Heizwert. Durch die energetische Allokation der RED II wird der Fokus somit nur auf energetisch relevante Koppelprodukte gelegt. Herstellungsprozesse, die als Nebenprodukt zum Sauerstoff wie im Falle der Elektrolyse produzieren, wirken sich nicht emissionsmindernd auf die Bilanz aus.

2.1.2.1.2 Methodik des Life Cycle Assessments

Die Methodik der durchgeführten LCA wird im Folgenden von Ziel- und Umfangsdefinition über den Bilanzrahmen hin zur Erstellung der Sachbilanz und der verwendeten Methodik der Wirkungsabschätzung vorgestellt.

2.1.2.1.2.1 Ziel- und Umfangsdefinition der Well-to-Wheel-LCA

Anknüpfend zu den theoretischen Grundlagen wird nun die Anwendung der der Ziel- und Umfangsdefinition für die vorliegenden Studie vorgestellt.

Ziel und Umfang

Im Kontext des Projektes Methanolstandard sollte Methanol als Kraftstoff (M100) ökobilanziell bewertet werden. Ziel war es dabei, die ökobilanziell kritischen Anlagenkomponenten zu identifizieren, sowie Perspektiven aufzuzeigen, eine möglichst emissionsarme Methanolherstellung zu ermöglichen.

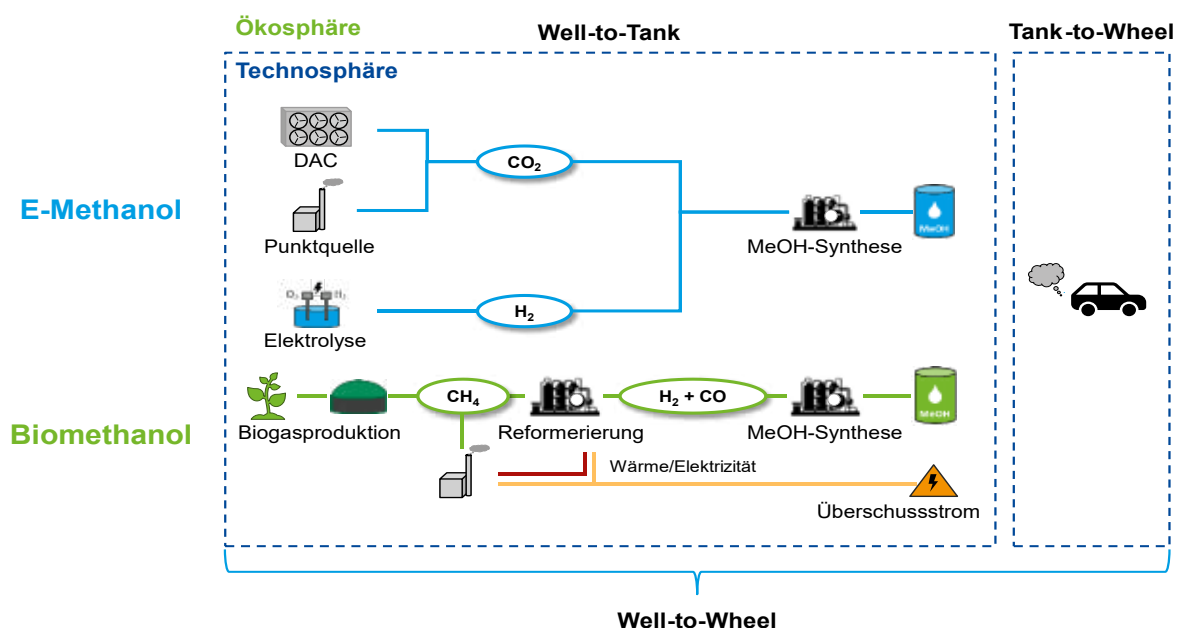


Abbildung 2-50: Darstellung des Well-to-Wheel-Bilanzraums für die Produktion von erneuerbarem Methanol

Eingehende Darstellung

Für Kraftstoffe wird dabei für gewöhnlich der sogenannten Well-to-Wheel-Bilanzrahmen verwendet, welcher den Lebenszyklus des Kraftstoffes von der Produktion hin zur finalen Anwendung beschreibt (vgl. Abbildung 2-50). Dieser kann aufgeteilt werden zwischen dem Teilabschnitt Well-to-Tank, welcher sich mit der Herstellung bis zur Lagerung beschäftigt sowie dem Tank-to-Wheel-Abschnitt, welcher die Kraftstoffnutzung beinhaltet. In der vorliegenden Analyse wird davon ausgegangen, dass das Methanol in Reinform im Verbrennungsmotor verwendet wird. Es werden keine Additive oder Blending-Komponenten berücksichtigt.

Funktionelle Einheit

Als funktionelle Einheit der Bilanz wird der Energiegehalt ($1 \text{ MJ}_{\text{Kraftstoff}}$) des Kraftstoffs, bezogen auf den Heizwert (Lower heating value; LHV) verwendet. Dies erlaubt einen direkten Vergleich zwischen verschiedenen Kraftstoffarten.

Bilanzraum

Der Bilanzraum der E-Methanolsynthese (vgl. Abbildung 2-51) umfasst jegliche Aktivitäten, welche mit dem Bau und Betrieb der E-Methanolsyntheseanlage verbunden sind. In der Darstellung des Bilanzraums wird zwischen Flüssen unterschieden, welche eine Interaktion zwischen Umwelt (Ökosphäre) und der Technosphäre darstellen und jenen, die innerhalb der Technosphäre stattfinden. Flüsse innerhalb der Technosphäre sind zu unterteilen zwischen Flüssen zwischen den eingezeichneten Prozesseinheiten sowie Produktflüsse aus dem Hintergrundsystem. Produktflüsse aus dem Hintergrundsystem repräsentieren den Bezug von externen Produkten und Dienstleistungen aus dem bestehenden Markt. Diese Datensätze werden direkt aus den Datenbanken von GaBi (Sphera) und Ecoinvent bezogen.

Die E-Methanolsynthese besteht aus den Teilkomponenten (analog zu Abbildung 2-12) der CO_2 -Gewinnung, der Elektrolyse, der CO_2 -basierten Methanolsynthese, dem Methanoltransport sowie der Kraftstoffnutzung.

Ergänzend zur techno-ökonomischen Bewertung aus Abschnitt 2.1.1.2.2 wird für die LCA die Möglichkeit der CO_2 -Gewinnung via Direct Air Capture (DAC) betrachtet. Die CO_2 -Quelle selbst ist nicht Teil der Bilanzierung. So soll ausschließlich der zusätzlich apparative und energetische Aufwand, der sich durch den Bau der E-MeOH-Anlage ergibt, beleuchtet werden. Sofern CO_2 aus einer Punktquelle bezogen wird, wird von einer chemischen Absorption mit MEA als Absorbens ausgegangen. Diese operiert nach dem „End-of-Pipe“-Prinzip und hat keine Interaktionen mit der CO_2 -Punktquelle. Die restlichen Anlagenkomponenten verhalten sich entsprechend den Massenbeziehungsweise Energiebilanzen aus Abschnitt 2.1.1.2.2.1.

Eingehende Darstellung

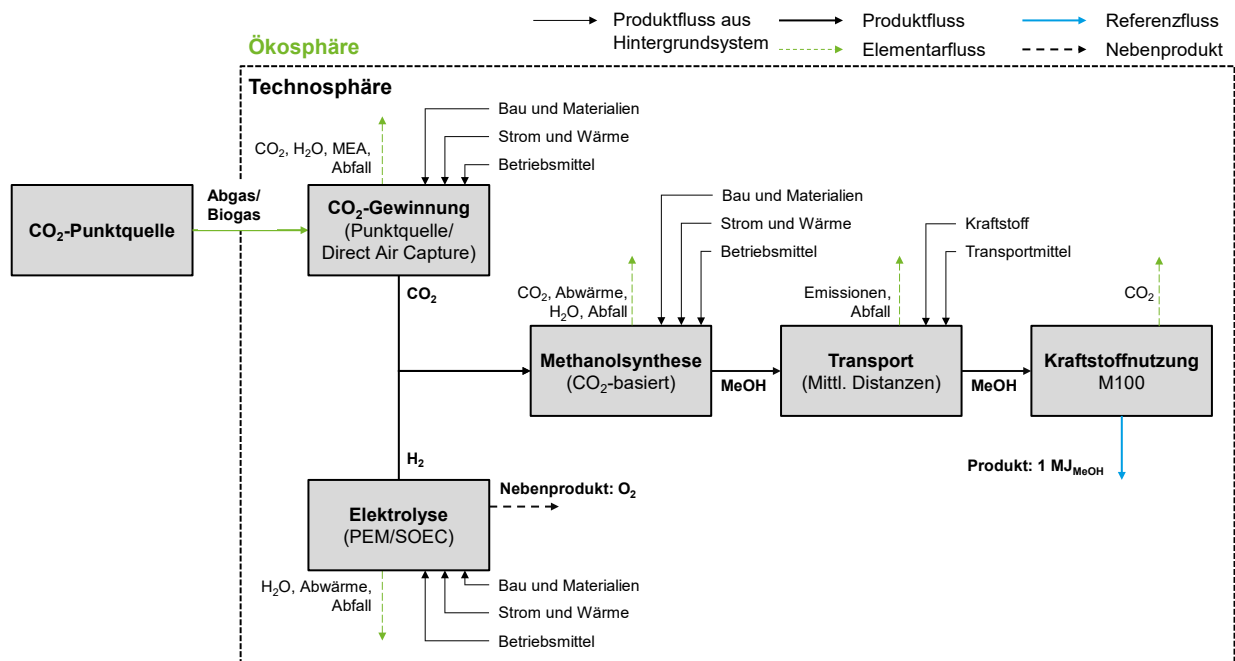


Abbildung 2-51: Well-to-Wheel-Bilanzraum der LCA für die E-Methanolsynthese

Der Bilanzraum der Biomethanolsynthese, unterteilt in die einzelnen Prozesskomponenten und Flüsse ist in Abbildung 2-52 gezeigt. Die Synthese von Biomethanol beginnt bei der Produktion der Biomasse über die Herstellung von Biogas, Biomethan sowie Biomethanol und mündet in der Kraftstoffnutzungsphase.

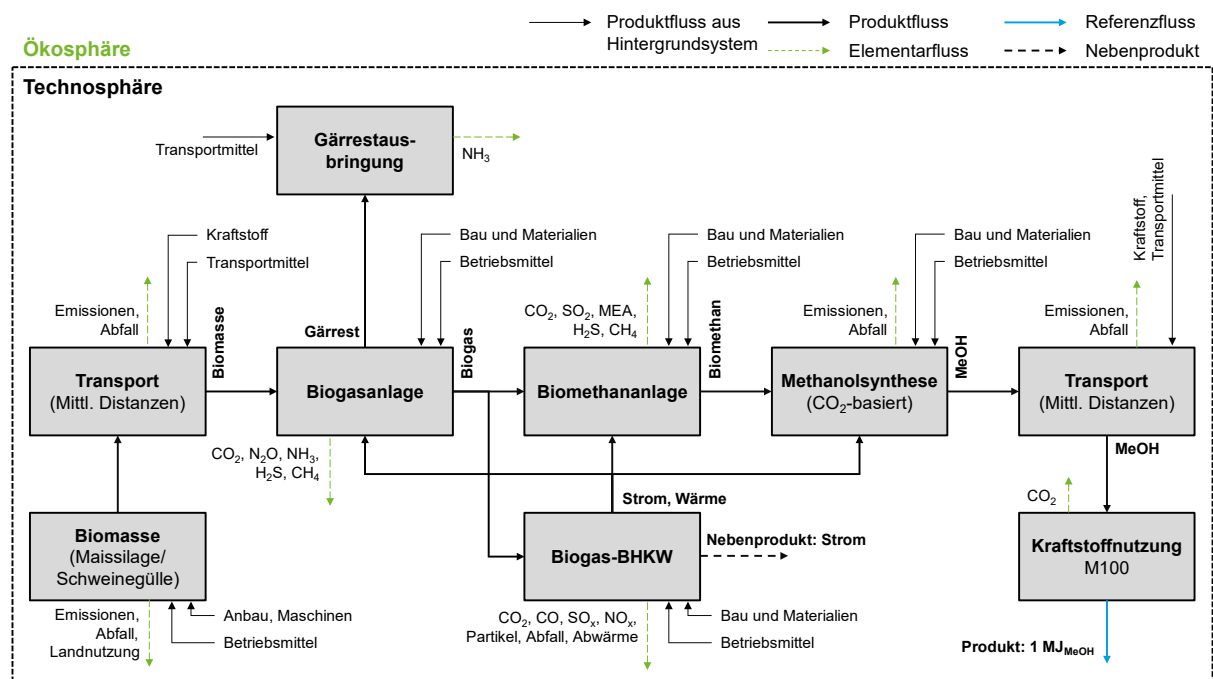


Abbildung 2-52: Well-to-Wheel-Bilanzraum der LCA für die Biomethanolsynthese

Eingehende Darstellung

Allokationsmethodik

Die wichtigsten Nebenprodukte der Methanolsynthese sind für E-Methanol der Reinsauerstoff und für Biomethanol der generierte Überschussstrom. Die Aufteilung der Emissionen zwischen den Produkten hat direkten Einfluss auf die Ergebnisse und ist daher als essentiell für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Im Rahmen des Projektes wurden dafür zum einen die Auswahl der Allokationsmethodik nach der ISO 14040/44 (ISO-Methodik), zum andern nach der Methodik der RED II durchgeführt. Der Unterschied der beiden Methoden ist in Tabelle 2-21 gegeben.

Da für die ISO-Methodik eine Unterteilung in Subsysteme nicht möglich ist, wird die Systemerweiterung in Form der Substitutionsmethodik durchgeführt. Für E-Methanol bedeutet dies, dass die Produktion des anfallenden Sauerstoffs dazu führt, dass Sauerstoff am Markt verdrängt wird. Gleiches gilt für die Produktion von Überschussstrom für das Biomethanol. Die Substitution wird durchgeführt, indem die theoretisch anfallenden Emissionen des bestehenden Markt-Marktes von Sauerstoff und Netzstrom für das Jahr 2020 als negative Emissionen angerechnet werden. Für E-Methanol ergibt sich dabei bei einer Sauerstoffproduktion von $8 \text{ kgO}_2/\text{kgH}_2$ und einer THG-Intensität von $126 \text{ gCO}_2, \text{äq}/\text{kgO}_2$ eine Gutschrift von $-10,1 \text{ gCO}_2, \text{äq}/\text{MJ}$. Die Gutschrift beim Biomethanol fällt durch die Produktion von $0,14 \text{ MJ}_{\text{el}}/\text{MJ}$ (BioMeOH (Maissilage)) und $0,2 \text{ MJ}_{\text{el}}/\text{MJ}$ (BioMeOH (Schweinegülle)) bei einer THG-Intensität des deutschen Strommix (2020) von $399,6 \text{ gCO}_2, \text{äq}/\text{kWh}_{\text{el}}$ in Höhe von $15,4 \text{ gCO}_2, \text{äq}/\text{MJ}$, bzw. $22,1 \text{ gCO}_2, \text{äq}/\text{MJ}$ aus.

Die Methodik der RED II verfolgt den Ansatz, dass THG-Reduktionen nur für Nebenprodukte, welche einen Energiegehalt aufweisen, angerechnet werden können. Die Verteilung der THG auf die anfallenden Energieträger soll dabei in Form einer energetischen prozentualen Allokation, bezogen auf den unteren Heizwert durchgeführt werden. Bei einer Überschussstromproduktion von $0,14 \text{ MJ}_{\text{el}}/\text{MJ}$ für BioMeOH (Maissilage) und $0,2 \text{ MJ}_{\text{el}}/\text{MJ}$ für BioMeOH (Schweinegülle) ergeben sich Allokationsfaktoren von 87,8 %, bzw. 83,3 % für das produzierte Methanol.

2.1.2.1.2.2 Sachbilanz der betrachteten Methanolfade

Die Sachbilanz der LCA basiert auf den Massen- und Energiebilanzen der einzelnen Prozesskomponenten. Zuerst wird der Prozess der E-Methanolsynthese und anschließend der Biomethanolsynthese mit den relevanten Annahmen beschrieben.

2.1.2.1.2.2.1 Sachbilanz für E-Methanol aus Wasserstoff und CO₂

Die Sachbilanzen für die E-Methanolsynthese basieren auf den Bilanzen, welche bereits in Abschnitt 2.1.1.2.2.2.1 vorgestellt worden sind. Im Folgenden werden die Bilanzen der Teilkomponenten sowie die verwendeten Annahmen kurz beschrieben.

Eingehende Darstellung

Wasserelektrolyse

Ergänzend zu den Massen- und Energiebilanzen aus Abschnitt 2.1.1.2.2.1, werden im Rahmen der Ökobilanz ebenfalls die benötigten Materialien zur Errichtung der Anlage betrachtet. Diese wurden aus der Studie von Gerloff et al. für beide Arten der Elektrolyse entnommen [45]. Bei der Elektrolyse wird zudem unterschieden zwischen Kühlwasser und Speisewasser, welches direkt zur elektrochemischen Umwandlung genutzt wird. Direkte Emissionen in die Umwelt fallen bei der Elektrolyse nicht an.

Tabelle 2-22: Inventar der Wasserelektrolyse, für die AEL und die SOEC (Flüsse bezogen auf 1 kg H₂)

	Position	Art des Flusses	Datensatz Ecoinvent	Einheit	Wert	Quelle
Input (AEL)	Wasser (Kühlwasser)	Produktfluss	DE: Water (tap water from surface water) [Sphera]	kg	89,20	[45]
	Wasser (Speisewasser)	Produktfluss	DE: Water (deslinated, deionized) [Sphera]	kg	9,00	
	Polysulfone	Produktfluss	GLO: Market for polysulfone [Ecoinvent]	kg	3,35 E-5	[45]
	Zirkoniumoxid	Produktfluss	GLO: Market for Zirkonium Oxide [Ecoinvent]	kg	5,04 E-5	[45]
	Nickel	Produktfluss	GLO: Nickel mix [Sphera]	g	1,99	[45]
	Kaliumhydroxid	Produktfluss	GLO: Market for potassium hydroxide [Ecoinvent]	g	3,60	[45]
	Gerollter Chromstahl	Produktfluss	GLO: Market for sheet rolling, chromium steel [Ecoinvent]	g	14,00	[45]
	Strom	Produktfluss	Variabel [Sphera]	MJ	186,00	
Output (AEL)	Wasserstoff	Produktfluss		kg	1,00	
	Sauerstoff	Produktfluss		kg	8,00	
	Abwasser	Produktfluss	DE: Municipal waste water treatment (mix) [Sphera]	kg	89,20	
Input (SOEC)	Wasser (Kühlwasser)	Produktfluss	DE: Water (tap water from surface water) [Sphera]	kg	650,00	[45]
	Wasser (Speisewasser)	Produktfluss	DE: Water (deslinated, deionized) [Sphera]	kg	9,00	
	Polysulfone	Produktfluss	GLO: Market for polysulfone [Ecoinvent]	kg	3,35 E-5	[45]
	Zirkonium Oxide	Produktfluss	GLO: Market for Zirkonium Oxide [Ecoinvent]	g	0,14	[45]
	Nickel	Produktfluss	GLO: Nickel mix [Sphera]	g	6,35 E-3	[45]
	Gerollter Chromstahl	Produktfluss	GLO: Market for sheet rolling, chromium steel [Ecoinvent]	g	7,59	[45]
	Strom	Produktfluss	Variabel [Sphera]	MJ	153,00	

Eingehende Darstellung

	Wärme	Produktfluss	DE: Process steam from natural gas 95 % DE: Process steam from biogas 95 % [Sphera]	MJ	18,90	[45]
Output (SOE C)	Wasserstoff	Produktfluss		kg	1,00	
	Sauerstoff	Produktfluss		kg	8,00	
	Abwasser	Produktfluss	DE: Municipal waste water treatment (mix) [Sphera]	kg	650,00	

CO₂-Gewinnung

Die Inventardaten der CO₂-Gewinnung für die MEA-basierte Carbon-Capture-Anlage sind zusammengestellt im Zuge einer Sichtung diverser Quellen. Der Energiebedarf wurde dabei als mittlere Schätzung zur Abtrennung von CO₂ mit einem Wärmebedarf von 2,9 MJ/kg_{CO2} sowie einem Strombedarf von 0,36 MJ/kg_{CO2} angenommen. Die Bilanzierung der DAC-Anlage basierte auf der Studie von Deutz et al [15].

Tabelle 2-23: Inventar der CO₂-Gewinnung, unterteilt in CCU (Carbon-Capture mittels MEA-basierter chemischer Absorption) und DAC (Flüsse bezogen auf 1 kg CO₂)

	Position	Art des Flusses	Datensatz Ecoinvent	Einheit	Wert	Quelle
Input (CCU)	CO ₂ (biogen)	Elementarfluss		kg	1,11	
	Wasser	Produktfluss	DE: Water (deslinated, deionized) [Sphera]	kg	6,00	[51]
	MEA	Produktfluss	GLO: Market for monoethanolamin [Ecoinvent]			
	Strom	Produktfluss	Variabel [Sphera]	MJ	0,36	[9, 95, 96]
	Wärme	Produktfluss	DE: Process steam from natural gas 95 % DE: Process steam from biogas 95 % [Sphera]	MJ	2,90	[9, 95, 96]
	Infrastruktur	Produktfluss	GLO: Market for chemical factory, organics [Ecoinvent]	St.	4,00 E-10	[51]
Output (CCU)	CO ₂ (biogen)	Produktfluss		kg	1,00	
	CO ₂ -Verlust (biogen)	Emissionen (Luft)		kg	0,11	
	MEA	Emissionen (Luft)		g	0,50	[95]
	Wasser- dampf	Emissionen (Luft)		kg	6,00	[51]
Input (DAC)	Amine auf Aluminium- oxid	Produktfluss		g	7,50	[15]

Eingehende Darstellung

	Luft	Elementarfluss		kg	17,2	
	Strom	Produktfluss	Variabel [Sphera]	MJ	2,52	[15]
	Wärme (Dampf)	Produktfluss	DE: Process steam from natural gas 95 % DE: Process steam from biogas 95 % [Sphera]	MJ	11,90	[15]
	Wärme (Wärme-pumpe)	Produktfluss			4,70	[15]
	Infrastruktur	Produktfluss	GLO: Market for chemical factory, organics [Ecoinvent]	St.	4,00 E-10	
Output (DAC)	CO ₂ (biogen)	Produktfluss		kg	1,00	

Methanolsynthese aus CO₂ und H₂

Die Daten der Methanolsynthese für die grundlegenden Massen- und Energiebilanzen entstammen aus Perez-Fortez et al [24]. Ergänzt wird der Datensatz durch den Ecoinvent-Datensatz „GLO: Market for methanol“, aus welchem die Zahlenwerte für den Bedarf von Infrastruktur und Katalysatoren entnommen wurden [51].

Tabelle 2-24: Inventar der CO₂-basierten Methanolsynthese, (Flüsse bezogen auf 1 kg Methanol)

	Position	Art des Flusses	Datensatz Ecoinvent	Einheit	Wert	Quelle
Input	CO ₂ (biogen)	Produktfluss		kg	1,46	[24]
	H ₂	Produktfluss		kg	0,19	[24]
	Kupferoxid	Produktfluss	RER: Market for copper oxide [Ecoinvent]	kg	7,98 E-8	[51]
	Zinkoxid	Produktfluss	DE: Zinc oxide [Sphera]	kg	3,99 E-8	[51]
	Aluminium-oxid	Produktfluss	EU-28: Alumina production [Sphera]	kg	1,33 E-8	[51]
	Strom	Produktfluss	Variabel [Sphera]	MJ	0,61	[24]
	Wärme	Produktfluss	DE: Process steam from natural gas 95 % DE: Process steam from biogas 95 % [Sphera]	MJ	1,58	[24]
	Infrastruktur	Produktfluss	GLO: Market for chemical factory, organics [Ecoinvent]	St.	3,72 E-11	[51]
Output	Methanol	Produktfluss		MJ	1,00	
	Abwärme	Emissionen (Luft)		MJ	3,10	[24]
	CO ₂ -Verlust (biogen)	Emissionen (Luft)		kg	0,09	[24]
	Wasser-dampf	Emissionen (Luft)		kg	0,09	

Eingehende Darstellung

2.1.2.1.2.2.2 Sachbilanz für Biomethanol

Ähnlich wie bei der E-Methanolsynthese stützen sich die verwendeten Datensätze auf den Massen- und Energieströmen aus Abschnitt 2.1.1.2.2.2.2.

Biogasproduktion

Die Produktion von Biogas ist mit verschiedenen Emissionen verbunden. Nach der Studie von Stucki et al., orientieren diese sich an der Zusammensetzung und der Masse des verwendeten Substrats [50]. Daraus lassen sich für die die Ammoniak-, N_2O - und H_2S -Emissionen in die Luft die Werte, $0,029 \text{ kg}_{\text{NH}_3}/\text{kg}_{\text{NH}_4, \text{Frischmasse}}$, $0,025 \text{ kg}_{\text{N}_2\text{O}}/\text{t}_{\text{Frischmasse}}$ und $700 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{t}_{\text{Substrattrockenmasse}}$ entnehmen. Es wurde dabei ein Massenanteil von Ammonium von 0,23 m.-% (Maissilage) und 0,18 m.-% (Schweinegülle) anteilig der verwendeten Frischmasse genutzt [42]. Die direkten Luftemissionen von Methan und CO_2 wurden mit 0,1 % der produzierten Masse der jeweiligen Komponente abgeschätzt.

Tabelle 2-25: Inventar der Biogasproduktion aus Maissilage und Schweinegülle, (Flüsse bezogen auf 1 m³ Biogas)

	Position	Art des Flusses	Datensatz Ecoinvent	Einheit	Wert	Quelle
Input (Mais-silage)	Maissilage	Produktfluss	CH: Market for maize silage [Ecoinvent]	kg	5,81	[48, 50]
	Strom	Produktfluss		MJ	0,27	[50]
	Wärme	Produktfluss		MJ	1,09	[50]
	Infrastruktur	Produktfluss	GLO: Market for anaerobic digestion plant [Ecoinvent]	St.	2,33 E-8	
Output (Mais-silage)	Biogas (54 Vol.-% CH_4)	Produktfluss		m ³	1,00	[42, 49]
	Gärrest	Emissionen (Luft)		kg	4,15	[42, 49]
	Ammoniak	Emissionen (Luft)		mg	313,32	[50]
	CO_2 (biogen)	Emissionen (Luft)		g	0,85	
	N_2O	Emissionen (Luft)		mg	113,90	[50]
	H_2S	Emissionen (Luft)		g	1,12	[50]
	CH_4	Emissionen (Luft)		mg	387,18	
Input (Schweinegülle)	Schweinegülle	Produktfluss		kg	12,20	[48–50]
	Strom	Produktfluss		MJ	0,57	[50]

Eingehende Darstellung

	Wärme	Produktfluss		MJ	2,29	[50]
	Infrastruktur	Produktfluss	GLO: Market for anaerobic digestion plant [Ecoinvent]	St.	4,88	
					E-8	
Output (Schw eingülle)	Biogas (60 Vol.-% CH ₄)	Produktfluss		m ³	1,00	[42, 49]
	Gärrest	Emissionen (Luft)		kg	11,00	[42, 49]
	Ammoniak	Emissionen (Luft)		mg	663,19	[50]
	CO ₂ (biogen)	Emissionen (Luft)		g	0,73	
	N ₂ O	Emissionen (Luft)		mg	304,87	[50]
	H ₂ S	Emissionen (Luft)		g	2,13	[50]
	CH ₄	Emissionen (Luft)		mg	430,20	

Tabelle 2-26: Inventar der Gärrestausbringung (Flüsse bezogen auf 1 kg Gärrest)

	Position	Art des Flusses	Datensatz Ecoinvent	Einheit	Wert	Quelle
Input (Mais-silage)	Gärrest	Produktfluss		kg	1,00	
	Aktivität: Gärrest-ausbring-ung	Produktfluss	GLO: Market for liquid manure spreading [Ecoinven]	m ³	0,001	[50]
	Transport	Produktfluss	CH: Market for transport, tractor and trailer [Ecoinvent]	tkm	0,01	[50]
Output (Mais-silage)	Ammoniak	Emissionen (Luft)		g	1,14	[50]
Input (Schw eingülle)	Gärrest	Produktfluss		kg	1,00	
	Aktivität: Gärrest-ausbring-ung	Produktfluss	GLO: Market for liquid manure spreading [Ecoinven]	m ³	0,001	[50]
	Transport	Produktfluss	CH: Market for transport, tractor and trailer [Ecoinvent]	tkm	0,01	[50]
Output (Schw eingülle)	Ammoniak	Emissionen (Luft)		g	0,71	[50]

Eingehende Darstellung

Biomethananlage

Die Darstellung der Biomethangestehung mittels MEA-basierter chemische CO₂-Absorption wurde mit dem Datensatz „Biogas purification, to methane, 99 vol-%, amino washing process“ von Stucki et al (Seite 83; Tabelle 12.4) beschrieben [50]. Lediglich der Bedarf an Biogas wurde abgeändert, sodass die Massenbilanz des eintretenden und austretenden Methans erfüllt ist.

Methanolsynthese aus Biogas

Emissionsdaten der CO-basierten Methanolsynthese sind bereits in ausreichender Qualität im Rahmen von Erhebungen zur Produktion von erdgasbasiertem Methanol vorhanden. Da die Synthese von Methanol aus Biogas gleichsam auf der Herstellung von Synthesegas beruht und somit vergleichbar abläuft, wurde der Datensatz von Althaus et al. „GLO: Methanol, at plant“ (Seite 446; Tabelle 53,14) übernommen [51]. Dabei wurden jegliche CO₂-Emissionen, welche durch die Verbrennung oder Nutzung von Methan verursacht werden, für den vorliegenden Fall der Nutzung von Biomethan als biogen betrachtet.

Biogas-BHKW

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die emissionsarme Biomethanolherstellung ist die Bereitstellung von erneuerbarer Energie. Im Falle der vorliegenden Studie wird dies über eine Teil-Verbrennung des produzierten Biogases in einem BHKW realisiert. Um die Emissionen, welche dabei anfallen abzubilden, wurde der Datensatz „CH: Operation, biogas combustion in cogen with biogas engine“ von Stucki et al. (Seite 65; Tabelle 10.1) genutzt [50]. Dieser bezieht sich auf die Verbrennung von einem Megajoule an Biogas. Zur Abschätzung des Emissionsaufkommens sowie der Rohstoffbedarfs für den Bau des Biogas-BHKWs, wurde der Datensatz ergänzt durch 8,99E-10 St./MJ_{LHV,Biogas} eines Biogas-BKWHs. Quantifiziert wurde dies durch den Datensatz „GLO: market for heat and power co-generation unit, 1MW electrical“ aus der Ecoinvent-Datenbank.

2.1.2.1.2.2.3 Transport und Nutzung des Methanols

Der Transport des Methanols wird vereinfacht durch mittlere Distanzen angenähert. Genutzt wird dabei der Datensatz von Ecoinvent „CH: Methnol, at regional storage“ von Ecoinvent (Althaus et al. [51]; Seite 447; Tabelle 53.15).

Die Endnutzung von Methanol wird in Form einer stöchiometrischen Verbrennung angenommen, woraus CO₂-Emissionen von 69 gCO₂/MJ_{MeOH} freiwerden. Weitere Emissionen werden im Rahmen der vorliegenden Studie aufgrund der unzureichenden Verfügbarkeit von Daten nicht berücksichtigt.

Eingehende Darstellung

2.1.2.1.2.3 Methodik der Wirkungsabschätzung

Die Auswirkungen auf den Lebenszyklus (Life Cycle Impact Assessment (LCIA)) wurden über das Charakterisierungsmodell CML 2001 evaluiert. Dabei wurden die folgenden Umweltwirkungskategorien untersucht:

- Treibhausgaspotenzial exklusive biogenem Kohlenstoff und inklusive Landnutzungsänderungen (GWP 100, excl. biogenic C, incl. LUC) [$\text{kg}_{\text{CO}_2, \text{äq}}$]
- Versauerungspotenzial (AP) [$\text{kg}_{\text{SO}_2, \text{äq}}$]
- Eutrophierungspotenzial (EP) [$\text{kg}_{\text{PO}_4, \text{äq}}$]
- Abiotischer Ressourcenverbrauch (ADPe) [$\text{kg}_{\text{Sb}, \text{äq}}$]
- Abiotischer Ressourcenverbrauch (fossil) (ADPf) [MJ]

Das THG-Potenzial berücksichtigt ausschließlich CO_2 fossilen Ursprungs. Jegliches CO_2 , welches für die Herstellung des erneuerbaren Methanols verwendet wird, stammt aus biogenen Quellen, weshalb die Nutzung von erneuerbarem Methanol ohne Emissionen in die Bilanz eingeht.

2.1.2.2 AP D.2 – LCA Untersuchung der erneuerbaren Methanol-Produktionspfade

2.1.2.2.1 THG-Emissionen der Referenzfälle

Als Grundlage für die weiteren Betrachtungen werden zuerst die Bedingungen für die Referenzfälle erläutert. Relevant ist für die E-Methanolsynthese dabei insbesondere der Bedarf an Energie (Tabelle 2-27) der jeweiligen Anlagenkomponenten:

Tabelle 2-27: Beschreibung der Annahmen für die Referenzfälle der E-Methanolsynthese

Anlagenkomponente	Kennzahl	Einheit	Wert
Elektrolyse (AEL)	Strombedarf (System)	$\text{MJ}_{\text{el}}/\text{MJ}_{\text{H}_2}$	1,53
Elektrolyse (SOEC)	Strombedarf (System)	$\text{MJ}_{\text{el}}/\text{MJ}_{\text{H}_2}$	1,25
Carbon-Capture-Anlage	Spezifischer Wärmebedarf	$\text{MJ}_{\text{th}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$	2,9
Direct-Air-Capture-Anlage	Strombedarf	$\text{kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$	0,7
	Spezifischer Wärmebedarf	$\text{MJ}_{\text{th}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$	11,9
	Spezifischer Wärmebedarf aus Wärmepumpe	$\text{MJ}_{\text{th}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$	4,7

Die Gegenüberstellung der THG-Emissionen (Ohne Berücksichtigung von biogenem CO_2) für den Impact der jeweiligen Anlagenkomponenten der E-Methanol- und Biomethanolsynthese ist in Abbildung 2-53 gegeben. Weiterhin sind zum Vergleich die THG-Emissionen für graues Methanol und Benzin gegeben. Für alle erneuerbaren Methanolfade ist zu erkennen, dass der wesentliche Vorteil der Herstellung in der

Eingehende Darstellung

Nutzung von biogenem CO₂ liegt. Während die Produktion (Well-to-Tank) von grauem Methanol und Benzin mit 41,3 gCO_{2,äq}/MJ, bzw. 16,9 gCO_{2,äq}/MJ vergleichsweise niedrigen Emissionen verbunden ist, fällt die Freisetzung von 69,9 gCO_{2,äq}/MJ und 73,7 gCO_{2,äq}/MJ an fossilen CO₂ während der Nutzungsphase (Tank-to-Wheel) besonders ins Gewicht.

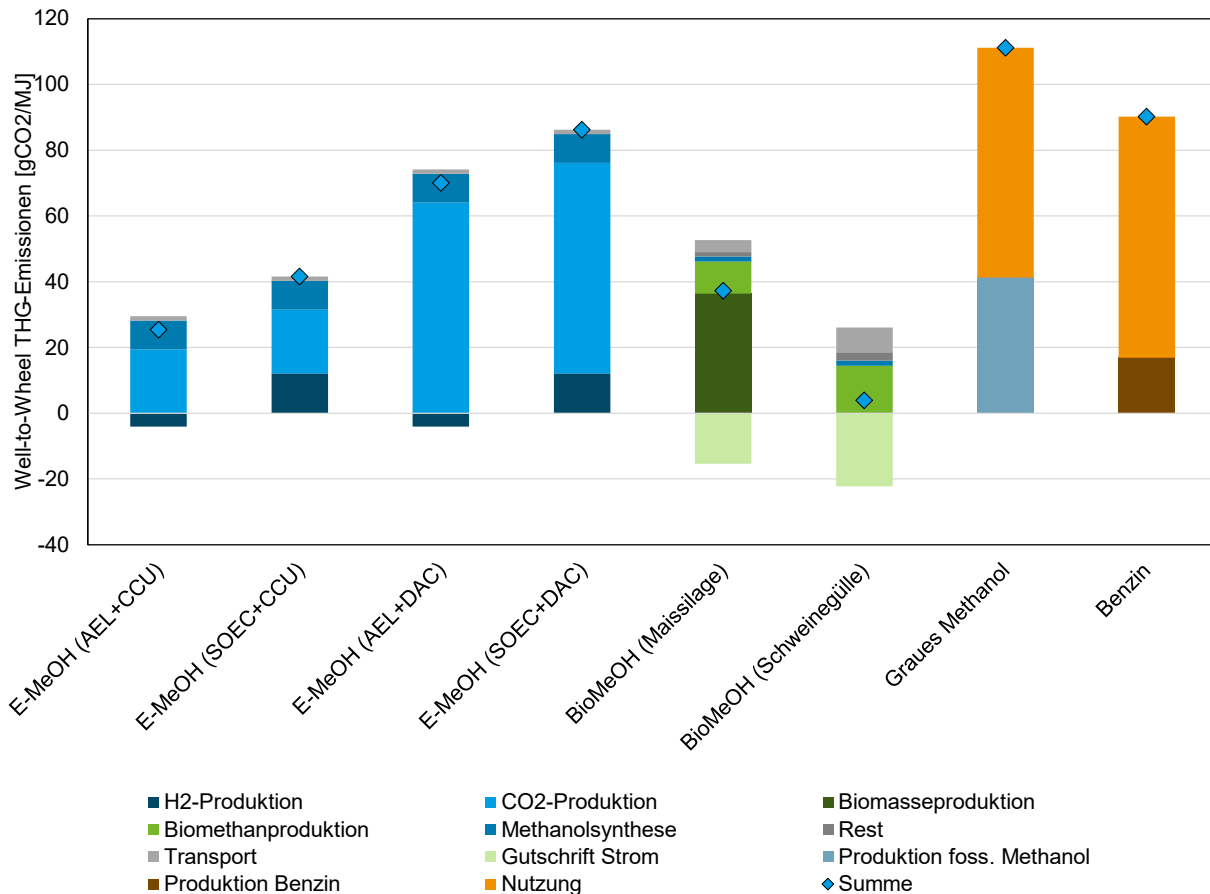


Abbildung 2-53: Well-to-Wheel THG-Emissionen der betrachteten Methanolsynthesepfade differenziert nach Anlagenkomponenten (Strom E-MeOH: Windkraft; Wärme E-MeOH: Erdgas; Methode: ISO-Norm)

Unter den betrachteten Pfaden der E-Methanolsynthese zeigt E-MeOH (AEL+CCU) mit 25,4 gCO_{2,äq}/MJ die niedrigsten THG-Emissionen. Auffällig ist dabei, dass die H₂-Produktion mit -4,1 gCO_{2,äq}/MJ sogar mit negativen Emissionen in die THG-Bilanz eingeht. Erklärt werden kann dies durch die Gutschrift, welche sich aus der Veräußerung des Nebenprodukts Sauerstoff (8 kgO₂/kgH₂) ergibt. Berechnet wird die Gutschrift daher aus der erzeugten Masse an Reinsauerstoff, multipliziert mit dem den aktuellen mittleren THG-Emissionen von marktverfügbarem Sauerstoff (126 gCO_{2,äq}/kgO₂). Daraus ergibt sich eine Gesamtgutschrift von -10,1 gCO_{2,äq}/MJ. Im

Eingehende Darstellung

Fälle der AEL bewirkt dies, dass die H₂-Produktion in Summe negative Emissionen aufweist.

Zudem ist zu erkennen, dass die THG-Emissionen der Pfade E-MeOH (AEL+DAC) und E-MEOH (SOEC+DAC) im Wesentlichen von der CO₂-Produktion abhängen. Die Ursache dafür ist der hohe Wärmebedarf von 11,9 MJ_{th}/kgCO₂, was bei Nutzung von Erdgas als Quelle thermischer Energie zu hohen Emissionen führt. Gleiches gilt für die H₂-Produktion via SOEC, bei welcher der Bedarf von 0,87 MJ_{th}/MJ zu einer hohen ökologischen Abhängigkeit der Wärmeversorgung führt. Die Pfade, welche DAC zur CO₂-Gewinnung nutzen, sind mit 70,1 gCO_{2,äq}/MJ (E-MeOH (AEL+DAC)) und 86,3 gCO_{2,äq}/MJ nur um 22,2 respektive 4,1 % emissionsärmer als Benzin.

Für beide Pfade der Biomethanolsynthese weisen die Produktion von Biomethan sowie die Biomethanolsynthese selbst in Summe ähnlich hohe Emissionen von 11,19 gCO_{2,äq}/MJ für BioMeOH (Maissilage) und 16,06 gCO_{2,äq}/MJ BioMeOH (Schweinegülle) auf. Der entscheidende Unterschied wird hervorgerufen durch die Produktion der Biomasse, welche für Maissilage 36,4 gCO_{2,äq}/MJ und für Schweinegülle 0 gCO_{2,äq}/MJ beträgt. Da es sich bei Schweinegülle um einen Abfallstoff handelt, wird dessen Produktion als emissionsfrei angenommen. Im Gegensatz dazu spiegelt der Emissionsfaktor für Maissilage einen Mittelwert des Markt-Mixes dar, weshalb davon auszugehen ist, dass auch der Bezug von Mais mit geringeren THG-Emissionen möglich ist. Dennoch zeigt diese Betrachtung, dass die Nutzung von Energiepflanzen im Vergleich zur Nutzung von Abfall- und Reststoffen mit potenziell wesentlich höheren Emissionen verbunden ist, was die THG-Einsparungen erheblich mindern kann.

Ein weiterer Aspekt für die Entstehung von THG-Emissionen für die Biomethanolfpade sind Methan-Emissionen, welche während Vergärungsprozessen oder in Biomethananlagen anfallen können. Berücksichtigt werden diese für gewöhnlich mit Faktoren im Bereich zwischen 0,1 bis 5 % des produzierten Methans. Eine Reduktion der Methan-Emissionen auf 0 % würde für den betrachteten Fall zu Reduktion von der THG-Emissionen für BioMeOH (Maissilage) um rund 10 gCO_{2,äq}/MJ und für BioMeOH (Schweinegülle) um ca. 15 gCO_{2,äq}/MJ führen. Die Biomethanolsynthese besitzt folglich eine hohe Sensitivität für die Leckagen von Methan.

Ebenfalls relevant für die THG-Bilanz ist die Produktion von Überschussstrom während der Biomethanolsynthese, welche zu Gutschriften in Höhe von 15,4 und 22,1 gCO_{2,äq}/MJ für BioMeOH (Maissilage), bzw. BioMeOH (Schweinegülle) führt. Analog zu den Gutschriften, welche bereits bei der Berechnung der Sauerstoff-Gutschrift beim E-MeOH genutzt worden sind, wird der spezifische Emissionsfaktor des deutschen Netzstroms mit 399,6 gCO_{2,äq}/kWh_{el} verwendet. Für BioMeOH (Schweinegülle) führt dies dazu, dass dieses mit 3,8 gCO_{2,äq}/MJ nahezu klimaneutral produziert werden kann. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Berechnung der Gutschrift immer vom

Eingehende Darstellung

substituierten Produkt abhängig ist. Es ist davon auszugehen, dass das Ausmaß der Gutschrift bereits kurz- bis mittelfristig sinken wird, da im Rahmen der Energiewende die nachhaltige Transformation des Netzstroms weiter voranschreiten wird.

2.1.2.2.2 Effekt der Energieversorgung die THG-Emissionen

Bei der Betrachtung der Referenzfälle konnte bereits geschlussfolgert werden, dass eine emissionsarme Wärmeversorgung einen erheblichen Stellenwert in Bezug auf die THG-Bilanz hat. Um den Einfluss der Energieversorgung auf die Produktion von E-Methanol klarer herauszuarbeiten, wurde nun in Abbildung 2-54 die THG-Emissionen geclustert in Energie (Wärme und Strom), Rest (Betriebsmittel und Infrastruktur) und Transport dargestellt. Für die vier untersuchten Pfade der E-Methanolsynthese wurde weiterhin differenziert zwischen einer Wärmeversorgung mit Erdgas und Biogas.

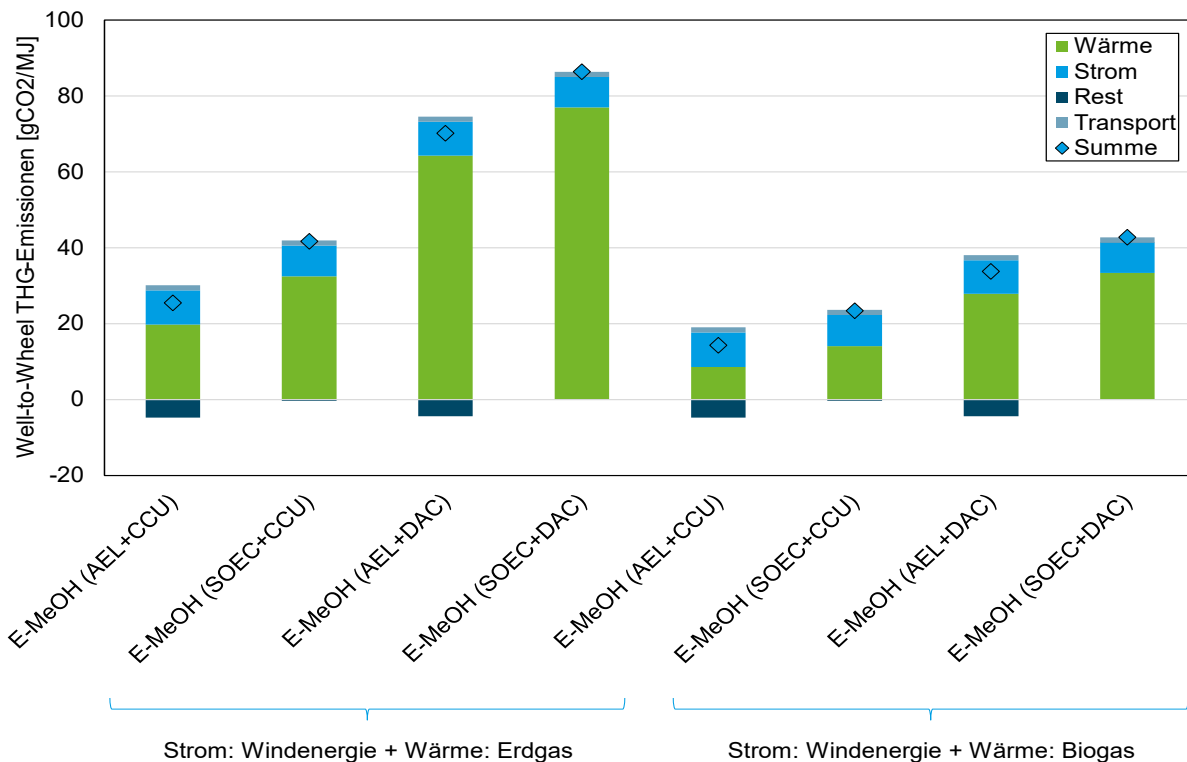


Abbildung 2-54: Well-to-Wheel THG-Emissionen der betrachteten E-Methanolsynthesepfade differenziert nach Energie (Wärme und Strom), Rest (Infrastruktur und Betriebsmittel) und Transport (Strom: Windkraft; Methode: ISO-Norm)

Der direkte Vergleich zwischen Erdgas und Biogas getriebener Wärmeversorgung zeigt, dass eine Reduktion der wärmebezogenen THG-Emissionen von knapp mehr als 50 % für Pfade unter der Nutzung von Biogas möglich ist. Für DAC-basierte Pfade sind sogar Reduktion von 56 bis 59 % möglich. Die THG-Emissionen bei der Nutzung von Biogas sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass es sich hierbei um einen

Eingehende Darstellung

Datensatz handelt, welcher den aktuellen Markt-Mix der Biogasproduktion in Deutschland widerspiegelt. Dieser stützt sich nach Angaben der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. zu rund 47 m.-% auf die Nutzung von Energiepflanzen, was mit entsprechend hohen THG-Emissionen verbunden ist [97].

Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Position „Rest“ insgesamt bei allen Pfaden zwischen $-4,72$ und $-0,01$ $\text{gCO}_2, \text{äq}/\text{MJ}$ ausmacht, was bei einer THG-Gutschrift von $-10,1$ $\text{gCO}_2, \text{äq}/\text{MJ}$ für den produzierten Sauerstoff zu summierten THG-Emissionen von $5,38$ bis $10,1$ $\text{gCO}_2, \text{äq}/\text{MJ}$ führt. Diese Position beinhaltet jegliche THG-Emissionen, welche durch den Aufbau der Infrastruktur sowie dem Bedarf an Betriebsmitteln erzeugt werden. Die Beeinflussbarkeit dieser Position ist zukünftig als gering einzuschätzen. Die Betrachtung zeigt ferner, dass die THG-Emissionen für die Produktion von E-Methanol durch den Bezug von Energie dominiert werden, weshalb hier das höchste Potenzial für THG-Einsparungen liegt.

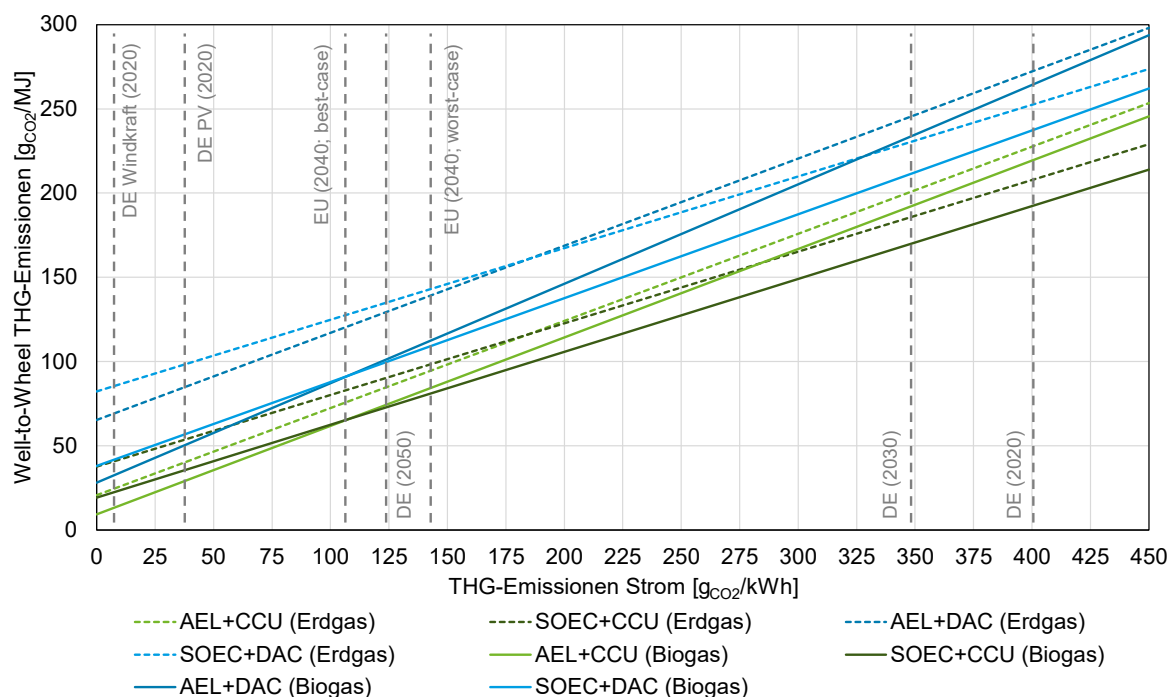


Abbildung 2-55: Well-to-Wheel THG-Emissionen in Abhängigkeit der THG-Intensität der Stromgestehung für die betrachteten E-Methanolsynthesepfade (Methode: ISO-Norm)

Neben der Variation der Wärmeversorgung wurde anschließend der Effekt der Emissionsintensität der Stromversorgung (vgl. Abbildung 2-55) genauer untersucht. Für alle betrachteten Pfade wurde gezeigt, dass die Versorgung mit Netzstrom zu THG-Emissionen zwischen 180 und 270 $\text{gCO}_2, \text{äq}/\text{MJ}$ führt. Dies entspricht dem 2 bis 2,5-fachen verglichen mit den THG-Emissionen von Benzin.

Eingehende Darstellung

Mittels Prognosen von GaBi wurden zudem der Strombezug für die Jahre 2020 bis 2050 für Deutschland und der EU bewertet. Dabei zeigen alle Pfade, dass THG-Emissionen oberhalb von 70 g_{CO₂,äq}/MJ zu erwarten sind, was einer THG-Emissionsreduktion gegenüber Benzin von maximal 22,2 % entspricht. Auch wenn es sich hierbei um unsicherheitsbehaftete Prognosen der Stromnetze-Entwicklung handelt, untermauern dies, dass signifikante THG-Reduktion nur unter direkter Nutzung erneuerbarer Energien zu bewerkstelligen sind. Die unterschiedliche Steigerung der Geraden zeigt die Sensitivität für die THG-Intensität von Strom auf die THG-Emissionen der Methanolherstellung. Die höchste Sensitivität weisen dabei die AEL-basierten Pfade kombiniert mit DAC auf, da hier der höchste Strombedarf besteht.

2.1.2.2.3 Bewertung weiterer Umweltwirkungskategorien der Referenzfälle

Das Ausmaß der THG-Emissionen gilt als wichtigster Parameter zur Evaluation neuer Kraftstoffkonzepte. Gleichzeitig bewirkt jedoch jeglicher Verbrauch von Ressourcen sowie der Ausstoß von Emissionen und Abfällen eine zusätzliche Beeinflussung der Umwelt, welche nicht einzig durch eine monovalente Betrachtung des THG-Potenzials ausgedrückt werden kann. Erfahrungsgemäß sollten speziell bei der Handhabung von Biomasse weitere Umweltkategorien wie das Versauerungs- oder das Eutrophierungspotenzial betrachtet werden.

Die Darstellung des Versauerungspotenzials, der Eutrophierung sowie der Ressourcennutzung ist in Abbildung 2-56 gegeben. Aufgetragen ist dort der relative Einfluss der untersuchten Kraftstoffpfade für jede der einzelnen Kategorien im prozentualen Verhältnis zum Kraftstoff mit dem höchsten Impact. Der Kraftstoff mit dem höchsten Impact repräsentiert dabei jeweils 100 %.

Beim Versauerungspotenzial und in der Eutrophierung stechen vornehmlich die Pfade der Biomasseherstellung heraus. Die Versauerung wird in SO₂-Äquivalenten ausgedrückt. Im Falle von Biomethanol wird die Versauerung verursacht durch die Emissionen von Ammoniak in die Luft während der Gärrestlagerung sowie Schwefelwasserstoffen und Schwefeldioxyden im Zuge der Biomethanproduktion. Eine Eutrophierung wird verursacht durch die Ausbringung des Gärrests, wobei Stickstoff in Form von Ammonium in die Böden eingetragen wird. Diese Emissionen werden direkt durch den Prozess der Biomethanolherstellung verursacht. Im Gegensatz dazu nehmen Versauerungspotenzial und die Eutrophierung für die E-Methanolherstellung zu, sobald mehr externe thermische Energie durch Biogas bezogen wird. Die Emissionen werden in diesem Fall indirekt verursacht und sind vergleichsweise hoch für DAC- und SOEC-basiertes E-Methanol. Die fossilen Referenzpfade weisen im Vergleich mit den erneuerbaren Methanolfaden ein bis zwei Zehnerpotenzen niedrigere Versauerungs- und Eutrophierungspotenziale auf.

Eingehende Darstellung

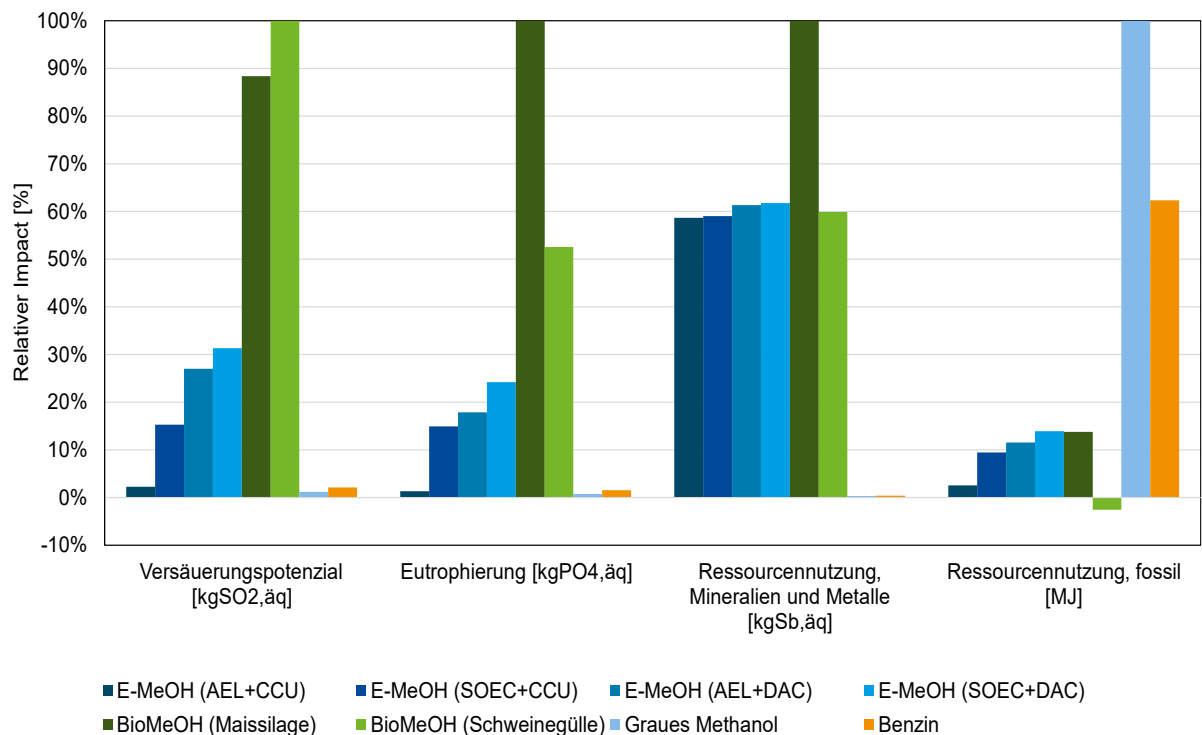


Abbildung 2-56: Relativer Well-to-Wheel-Impact diverser Umweltwirkungskategorien nach der CML-Methode (Strom E-MeOH: Windkraft; Wärme E-MeOH: Biogas; Methode: ISO-Norm)

Die Betrachtung der abiotischen Ressourcennutzung der Elemente (ADPe) wird bestimmt durch die Ressourcen wie Edelmetalle und Mineralien, welche für den Bau von Infrastruktur sowie den Einsatz von zum Beispiel Katalysatoren aufgewendet werden. Bis auf BioMeOH (Maissilage) weisen alle erneuerbaren Pfade eine ähnliches ADPe auf. Die Detailbetrachtung der einzelnen Anlagenkomponenten zeigt, dass das ADPe vornehmlich über den Bau der Infrastruktur verursacht wird. Eine Beeinflussung durch Betriebsmittel fällt vernachlässigbar gering aus. Interessant ist, dass alle erneuerbaren Pfade einen ADPe aufweisen, welche mindestens zwei Zehnerpotenzen über den fossilen Vergleichspfaden liegt.

Die Nutzung energetischer fossiler Ressourcen (ADPf) fällt erwartungsgemäß für die erneuerbaren Pfade verglichen mit grauem Methanol 87 bis 104 % und für Benzin 75 bis 100 % niedriger aus. Die negativen Emissionen von BioMeOH (Schweinegülle) ergeben sich durch die Gutschrift des Überschussstroms, welche den fossilen Energiebedarf in geringem Maße überkompensiert. Da für sowohl E-Methanol als auch Biomethanol kein fossiler Energiebezug vorliegt, sind die beiden Hauptquellen für das ADPf der Transport von Rohstoffen sowie Methanol und der Bau von Infrastruktur. Transportdistanzen sind im Allgemeinen als gut beeinflussbar anzusehen und stehen im direkten Zusammenhang mit dem Standort der Methanol-Anlage sowie der Erzeugungsanlagen jeglicher Edukte (Biogas, H₂ und CO₂). Für die vorliegende Studie

Eingehende Darstellung

wurden lediglich gemittelte, standortunabhängige Distanzen angenommen. Eine Detailbetrachtung für eine spezifische Methanol-Supply-Chain sollte daher in anknüpfenden Untersuchungen bewertet werden, um die Vorteile verschiedener Standorte dem Transport-Aufwand gegenüberzustellen. Abschließend zeigt die Betrachtung, dass einer Optimierung einer spezifischen anthropogenen Umweltauswirkung wie dem THG-Potenzial im Zielkonflikt mit anderen Einflussfaktoren stehen kann und eine ganzheitliche Bewertung somit prinzipiell notwendig ist.

2.1.2.2.4 Bewertung der THG-Emissionen zukünftiger E-MeOH-Szenarien

Die Synthese von erneuerbaren E-Methanol fußt mit der Elektrolyse und der CO₂-Gewinnung auf zwei Technologien, welche trotz der hohen Technologiereife ihr energetisches Optimierungspotenzial noch nicht vollständig ausgeschöpft haben. Um auch zukünftige Entwicklungsperspektiven abzubilden, wurden daher für die CO₂- und H₂-Gewinnung ein optimierter, gesenkter Energiebedarf angenommen (vgl. Tabelle 2-28).

Tabelle 2-28: Beschreibung der Annahmen für die perspektivisch-optimierten Pfade der E-Methanolsynthese

Anlagenkomponente	Kennzahl	Einheit	Wert
Elektrolyse (AEL)	Strombedarf (System)	MJ _{el} /MJ _{H2}	1,42
Elektrolyse (SOEC)	Strombedarf (System)	MJ _{el} /MJ _{H2}	1,11
Carbon-Capture-Anlage	Spezifischer Wärmebedarf	MJ _{th} /kg _{CO2}	1,5
Direct-Air-Capture-Anlage	Strombedarf	kWh _{el} /kg _{CO2}	0,5
	Spezifischer Wärmebedarf	MJ _{th} /kg _{CO2}	5,4
	Spezifischer Wärmebedarf aus Wärmepumpe	MJ _{th} /kg _{CO2}	2,2

Daraus wurden anschließend die THG-Emissionen bestimmt und in Abhängigkeit der THG-Intensität des Strombezugs in Abbildung 2-57 aufgetragen.

Eingehende Darstellung

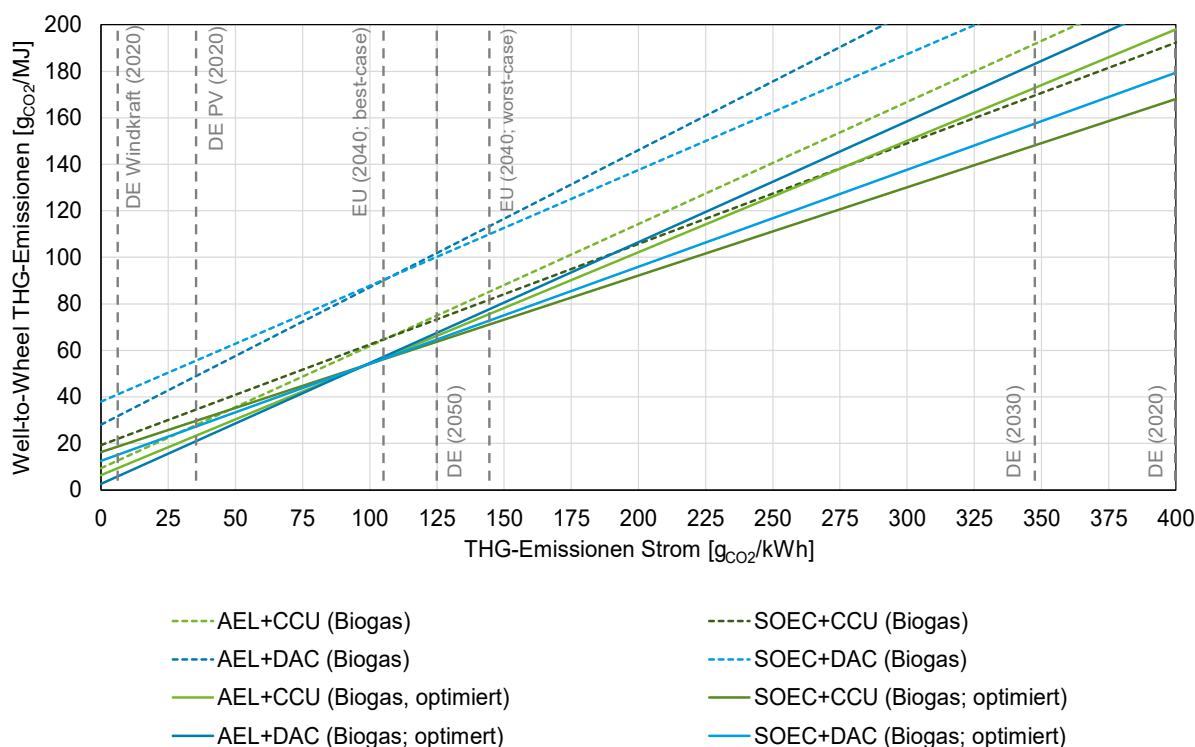


Abbildung 2-57: Well-to-Wheel THG-Emissionen in Abhängigkeit der THG-Intensität der Stromgestehung für die betrachteten optimierten E-Methanolsynthesepfade (Wärme E-MeOH: Biogas; Methode: ISO-Norm)

Insgesamt ist zu erkennen, dass für alle optimierten Pfade bei strombezogenen THG-Emissionen von kleiner als 30 gCO_{2,äq}/kWh, THG-Emissionen von unter 37,5 gCO_{2,äq}/MJ erreicht werden können. Da dieses Szenario die THG-Emissionen durch Energiebezug auf ein mögliches Minimum reduziert, gewinnen die unveränderten THG-Emissionen für Transport und Infrastruktur zunehmend an Relevanz. Da sich die Emissionen von Transport sich im Bereich 5 bis 10 gCO_{2,äq}/MJ bewegen, sollte perspektivisch auch ein ökologisch optimierte Lieferkette entworfen werden.

Trotz der optimistischen Annahmen gilt analog zu Abbildung 2-55, dass der Bezug von Netzstrom auch in Zukunft verglichen mit Benzin (90,2 gCO_{2,äq}/MJ) nur THG-Einsparungen von 20 bis 40 % für den zukünftigen Strommix in Deutschland zum Jahr 2050 zu erwarten sind. Die ausschließliche Nutzung von Windenergie ermöglicht jedoch eine vergleichbar emissionsarme Produktion von E-Methanol mit Emissionen von 7 bis 18 gCO_{2,äq}/MJ, was THG-Emissionsminderungen 75 bis über 90 % gegenüber Benzin entspricht.

2.1.2.2.5 THG-Emissionen durch Anwendung der RED II-Methodik

Die Annahmen in der Methodik gelten in der Anwendung von Ökobilanzen als entscheidend für die Vergleichbarkeit sowie die resultierenden Ergebnisse. Im Rahmen

Eingehende Darstellung

der RED II ist zur Bewertung von Energieträgern eine Methodik zur Erfassung der Well-to-Wheel-Emissionen erstellt worden, welche einen Vergleich verschiedener Energieträger zulässt (vgl. Tabelle 2-21). Diese stellt einen energiefokussierten Spezialfall der Anwendung der ISO-Normen 14040 bis 14044 dar. Um den direkten Vergleich zwischen der standardmäßigen Anwendung der ISO-Norm sowie der spezialisierten RED II-Methodik darzustellen, sind die THG-Emissionen aufgeschlüsselt auf die verschiedenen Anlagenkomponenten in Abbildung 2-58 aufgetragen.

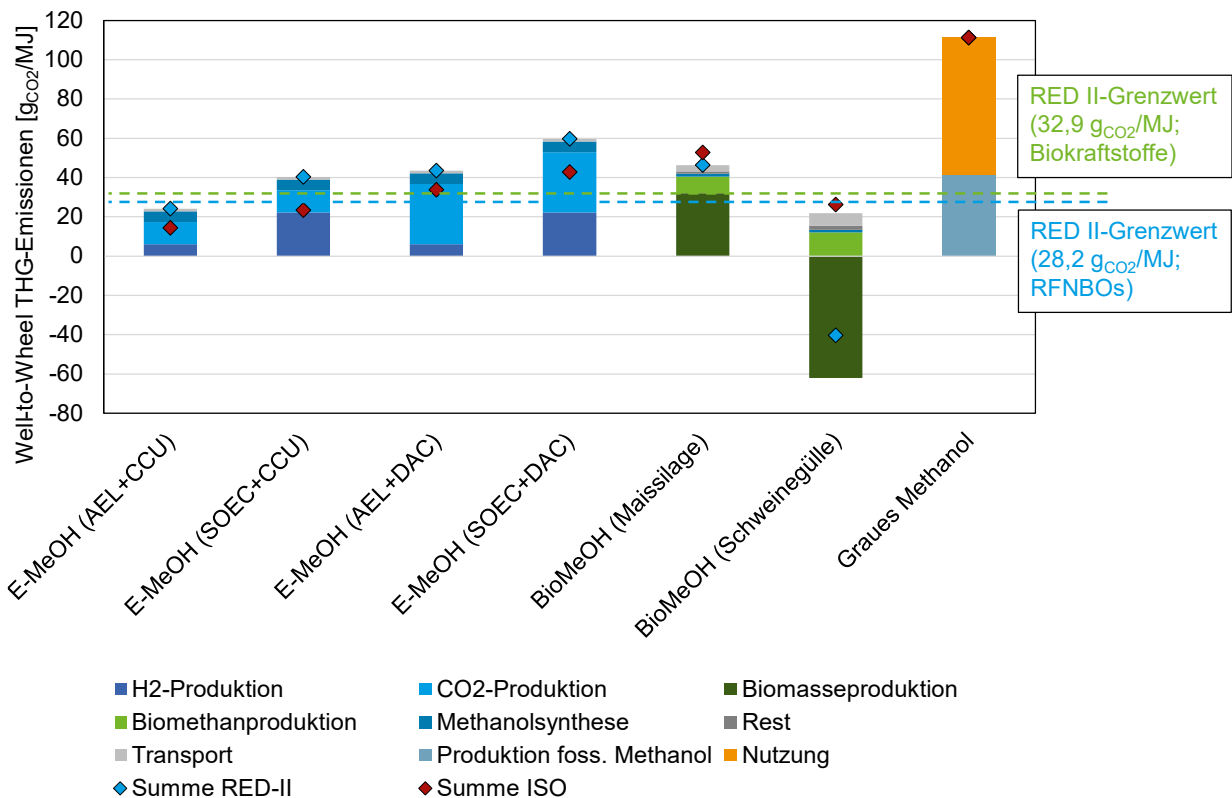


Abbildung 2-58: Well-to-Wheel THG-Emissionen der betrachteten Methanolsynthesepfade differenziert nach Anlagenkomponenten unter Nutzung der RED II-Methodik (Strom E-MeOH: Windkraft; Wärme E-MeOH: Biogas)

Für alle E-Methanolfpade gilt, dass die Summe der THG-Emissionen unter Nutzung der RED II-Methodik zunimmt. Hauptursache ist, dass bei der Anwendung der RED II-Methodik, ausschließlich Nebenprodukte ökobilanziell berücksichtigt werden dürfen, welche selbst einen Energiegehalt haben. Folglich dürfen weder Gutschriften noch Allokationen durchgeführt werden, welche Produktion des Nebenproduktes Sauerstoff betreffen, durchgeführt werden.

Für die Produktion von Biomethanol ist das einzig relevante Nebenprodukt der erzeugte Überschussstrom. Im Falle von energiehaltigen Nebenprodukten ist nach der RED II-Methodik eine energiebezogene Allokation durchzuführen. Für BioMeOH (Maissilage)

Eingehende Darstellung

wurden daher 87,8 % und bei BioMeOH (Schweinegülle) 83,3 % der verursachten THG-Emissionen dem erneuerbaren Methanol zugeschrieben. Für BioMeOH (Maissilage) liegt daher eine Reduktion der THG-Emissionen 12,1 % vor. Die methodenbedingten THG-Einsparungen fallen für BioMeOH (Schweinegülle) noch höher aus. Dies liegt durch die Vorgabe der RED II daran, dass für die Nutzung von Gülle eine Gutschrift von $54 \text{ g}_{\text{CO}_2, \text{äq}}/\text{kg}_{\text{Frischmasse}}$ angesetzt werden kann. Da für Methanol insgesamt $1,38 \text{ kg}_{\text{Frischmasse}}/\text{MJ}$ genutzt werden, ergibt sich daraus eine allokationsbereinigte Gutschrift von $-62,1 \text{ g}_{\text{CO}_2, \text{äq}}/\text{MJ}$. Dies führt dazu, dass die Produktion von BioMeOH (Schweinegülle) in Summe $-40,35 \text{ g}_{\text{CO}_2, \text{äq}}/\text{MJ}$ anfallen. Begründet wird die Gutschrift durch vermiedene Methan-Emissionen, welche bei der Lagerung von Gülle sonst emittiert worden wären. Die Auswirkungen der RED II-Methodik zwischen den einzelnen Pfaden von E-MeOH und BioMeOH zeigt eindrücklich den Einfluss der verwendeten Methodik auf die Interpretation der Ergebnisse und deren Vergleichbarkeit.

Kern der RED II ist außerdem der Vergleich mit dem fossilen Referenzwert, welcher bei $94 \text{ g}_{\text{CO}_2, \text{äq}}/\text{MJ}$. Damit ein Kraftstoff anrechenbar für die Emissionsminderungsquoten im Rahme der RED II ist, müssen Biokraftstoffe sowie RFNBOs THG-Einsparungen von mindestens 65 %, bzw. 70 % aufweisen. Für die betrachteten Pfade erreichen unter den gegebenen Annahmen nur die Pfade E-MeOH (AEL+CCU) und BioMeOH (Schweinegülle) dieses Ziel. Wie jedoch bereits in Abschnitt 2.1.2.2.4 gezeigt worden konnte, ist davon auszugehen, dass durch weitere Entwicklung der Technologien für alle Pfade eine Unterschreitung der RED II-Grenzwerte möglich ist.

Eingehende Darstellung

2.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Eine kommerzielle Nutzung der Projektergebnisse ist seitens des FiW nicht geplant. Die im Projekt erzielten Forschungsergebnisse werden als Grundlage für weiterführende Entwicklungen und Kooperationen genutzt.

Über Praktika, Master und Promotionsarbeiten ermöglicht das Projekt im Bereich der Wissenschaft die anwendungsorientierte Ausbildung qualifizierter Fachkräfte, welche ihr Wissen und ihre gewonnene Erfahrung nach Studienabschluss in Wissenschaft und/oder Wirtschaft einbringen. Seitens des FiW wurden im Rahmen des Projekts vier studentische Arbeiten durchgeführt:

- Bachelorarbeit: „Potenzialanalyse bestehender Standards methanolbasierter Kraftstoffe zur flächendeckenden Einführung im deutschen Transportsektor“
- Bachelorarbeit: „Literaturbasierte Potenzialanalyse erneuerbarer Entstehungspfade von grünem Methanol in Deutschland“
- Masterarbeit: „Ökologische Gegenüberstellung der Nutzung konventioneller, fossiler Kraftstoffe und emissionsarmer, Methanol-basierter Kraftstoffe“
- Masterarbeit: „Ökologische Bewertung von Biomassebasiertem Methanol als flüssige Kraftstoffalternative“

Die erzielten Forschungsergebnisse sollen in Form von Artikeln in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und als Konferenzbeiträge dem Fachpublikum öffentlich zugänglich gemacht werden.

Ferner wurden die Ergebnisse und Erkenntnisse zur Entwicklung eines Nachfolgeprojektes „E-Bo2t“ genutzt, welches aktuell auf die Bewilligung durch den Projektträger wartet. Kern des Vorhabens ist der Transfer und Integration der Power-to-Methanol-Technologie in den bisher unerprobten Standort einer Abwasserreinigungsanlage (CO₂-Quelle). Die Pilotierung und theoretischen Untersuchungen der neuartigen Sektorenkopplung zwischen Verkehr und Abwasser soll das Potenzial für einen zukünftigen Markthochlauf erneuerbarer Kraftstoffe unter Beweise stellen.

2.3 Fortschritte anderer Stellen auf dem Gebiet des Vorhabens

Das Power-to-X-Verfahren besitzt zum aktuellen Zeitpunkt, getrieben durch nationale und internationale Wasserstoffstrategien eine hohe Nachfrage und Publikationsaktivität in der Forschungslandschaft. Über Methanol hin zu weiteren Kraftstofflösungen wie den Methanolderivaten DME und OME aber auch biomassebasierte Energieträger sind eine Vielzahl diverser Veröffentlichungen erschienen. Aus den Artikeln lässt sich der rapide

Eingehende Darstellung

voranschreitende Technologiereifegrad der Wasserstoff- und der Power-to-Methanol-Technologie ableiten. Gleiches gilt für den Bau diverser P2X-Demonstratoren. Die reine H₂- und CO₂-basierte Methanolsynthese gilt inzwischen als weitestgehend technisch ausgereift (TRL 8-9). Hürden für eine Skalierung bestehenden weniger in den technischen Herausforderungen als in dem begrenzten Nachweis für eine ökonomische Konkurrenzfähigkeit. Das Commercial Readiness Level ist nur unter speziellen Rahmenbedingungen und unter optimaler Nutzung synergiereicher Standortvorteile als ausreichend anzusehen.

Zudem existiert inzwischen eine kontroverse Debatte über die Sinnhaftigkeit der Anwendung von insbesondere E-Fuels in verschiedenen Bereichen des Verkehrssektors, da diese eine vergleichsweise niedrige energetische Lebenszykluseffizienz aufweisen. Die undurchsichtige Gemengelage aus uneindeutiger wirtschaftlicher Konkurrenzfähigkeit, wechselnden politischen Rahmenbedingungen sowie einer polarisierten Meinung der Bevölkerung haben dafür gesorgt, dass im europäischen Raum nur eine geringe Anzahl an Abnehmern für die erneuerbaren Methanolkraftstoffe zur Verfügung stehen. Direkt mit Methanol betriebene Fahrzeuge sind aktuell im europäischen Raum kommerziell nicht in Serie verfügbar. Die Direktnutzung von Methanol im Straßenverkehr ist abgeleitet von den aktuellen Entwicklungen zeitnah nicht zu erwarten. Aus diesem Grund sind inzwischen direkt nutzbare Methanolderivate wie Biodiesel oder der Methanol-to-Gasoline-Prozess in den Vordergrund der Forschung gerückt, die eine zeitnahe Einbindung des Methanols im Transportsektor ermöglichen. Als sehr wahrscheinlich gilt dahingegen die Direktnutzung von Methanol in der Schifffahrt.

Eingehende Darstellung

2.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Erfolge Veröffentlichungen

2021

Voit, F., Lenis, A., Fritsch, C., Sobiech, J., Ooms, K. (2021): E-Methanol, der Kraftstoff von morgen? Eine techno-ökonomische und ökologische Potenzialanalyse (Vortrag), 28. REGWA Energie-Symposium, Stralsund, 03.-06.11.2021.

2022

Voit, F., Fritsch, C., Sobiech, J., Ooms, K. (2022): E-Methanol Fuels based on green Hydrogen: An ecological and economic Well-to-Wheel Analysis (Poster), Aachen Hydrogen Colloquium, 03.-04.05.2022.

Voit, F., Sobiech, J., Ooms, K. (2022): Biomassebasiertes Methanol als Kraftstoff einer emissionsarmen Mobilität? Eine ökologische und ökonomische Well-to-Wheel-Analyse (Vortrag und Tagungsbandbeitrag), 16. Rostocker Bioenergieforum, Rostock 303-316, 15.-16.06.2022.

2023

Voit, F., Ooms, K. (2023): Holistic techno-economic and life cycle assessment: well-to-wheel analysis of renewable methanol fuels, 20. Internationaler Fachkongress für Erneuerbare Mobilität "Kraftstoffe der Zukunft 2023", 23.-24.01.2023, Berlin.

Voit, F., Göbel, C. (2023): Comparative Well-to-Wheel LCA of green Methanol Fuels based on WLTP Drive Cycle Simulations (Poster), 2. Aachen Hydrogen Colloquium, 03.-04.05.2022., 18.-19.04.2023, Aachen. (FiW+TME)

Geplante Veröffentlichungen

Sustainable Energies & fuels (FiW + TME), "Comparative Well-to-Wheel Life Cycle Assessment of renewable Methanol fuels produced from CO₂ and biomass"

Eingehende Darstellung

Literatur

- [1] International Renewable Energy Agency (IRENA) and the Methanol Institute. 2021. Innovation Outlook: Renewable Methanol.
- [2] Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M., and Basile, A. 2017. Methanol Production and Applications: An Overview. In *Methanol: Science and Engineering*, A. Basile and F. Dalena, Eds. ELSEVIER, 3–28. DOI=10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
- [3] Carbon Recycling International. 2023. *Projects: Emissions-to-Liquids Technology — CRI - Carbon Recycling International*. <https://www.carbonrecycling.is/projects>. Accessed 5 Juni 2023.
- [4] Hobson, C. and Marquez, C. 2018. *Renewable Methanol Report*.
- [5] Ganesh, I. 2014. Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 221–257.
- [6] Assen, N. von der, Müller, L. J., Steingrube, A., Voll, P., and Bardow, A. 2016. Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves. *Environmental science & technology* 50, 3, 1093–1101.
- [7] Fishedick, M., Görner, K., and Thomeczek, M. 2015. *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [8] Leeson, D., Mac Dowell, N., Shah, N., Petit, C., and Fennell, P. S. 2017. A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 61, 71–84.
- [9] Viebahn, P., Horst, J., Scholz, A., and Zelt, O. 2018. *Technologiebericht 4.4 Verfahren der CO₂-Abtrennung aus Faulgasen und Umgebungsluft. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)*., Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken.
- [10] Fröhlich, T., Blömer, S., Münter, D., and Brischke, L.-A. 2019. *CO₂-Quellen für die PtX-Herstellung in Deutschland - Technologien, Umweltwirkung, Verfügbarkeit*. ifeu paper 03/2019, Heidelberg.
- [11] Abu-Zahra, M. R., Niederer, J. P., Feron, P. H., and Versteeg, G. F. 2007. CO₂ capture from power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, 2, 135–142.
- [12] Kapetaki, Z. 2020. *Carbon Capture Utilisation and Storage Technology Development Report 2020. EUR 30506 EN*. Europäische Gemeinschaften, Luxembourg. DOI=10.2760/082813.
- [13] Kearns, D., Liu, H., and Consoli, C. 2021. *Technology Readiness and Costs of CCS*.

Eingehende Darstellung

- [14] Kárászová, M., Zach, B., Petrusová, Z., Červenka, V., Bobák, M., Šyc, M., and Izák, P. 2020. Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review. *Separation and Purification Technology* 238, 116448.
- [15] Deutz, S. and Bardow, A. 2021. Life-cycle assessment of an industrial direct air capture process based on temperature–vacuum swing adsorption. *Nat Energy* 6, 2, 203–213.
- [16] Wagemann, K. and Ausfelder, F. 2017. *E-Fuels – Mehr als eine Option*.
- [17] Verhelst, S., Turner, J. W. G., Sileghem, L., and Vancoillie, J. 2019. Methanol as a fuel for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 70, 43–88.
- [18] Zhen, X. 2017. Methanol As An Internal Combustion on Engine Fuel. In *Methanol: Science and Engineering*, A. Basile and F. Dalena, Eds. ELSEVIER, 313–337. DOI=10.1016/B978-0-444-63903-5.00011-X.
- [19] Zhen, X. and Wang, Y. 2015. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52, 477–493.
- [20] Qin, Z., Zhai, G., Wu, X., Yu, Y., and Zhang, Z. 2016. Carbon footprint evaluation of coal-to-methanol chain with the hierarchical attribution management and life cycle assessment. *Energy Conversion and Management* 124, 168–179.
- [21] Ghosh, S., Uday, V., Giri, A., and Srinivas, S. 2019. Biogas to methanol: A comparison of conversion processes involving direct carbon dioxide hydrogenation and via reverse water gas shift reaction. *Journal of Cleaner Production* 217, 615–626.
- [22] Blumberg, T., Morosuk, T., and Tsatsaronis, G. 2017. A Comparative Exergoeconomic Evaluation of the Synthesis Routes for Methanol Production from Natural Gas. *Applied Sciences* 7, 12, 1213.
- [23] Chen, Y.-H., Wong, D. S.-H., Chen, Y.-C., Chang, C.-M., and Chang, H. 2019. Design and Performance Comparison of Methanol Production Processes with Carbon Dioxide Utilization. *Energies* 12, 22, 4322.
- [24] Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A., and Tzimas, E. 2016. Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy* 161, 718–732.
- [25] Pontzen, F., Liebner, W., Gronemann, V., Rothaemel, M., and Ahlers, B. 2011. CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production. *Catalysis Today* 171, 1, 242–250.
- [26] Cordero-Lanzac, T., Ramirez, A., Navajas, A., Gevers, L., Bruniati, S., Gandía, L. M., Aguayo, A. T., Mani Sarathy, S., and Gascon, J. 2022. A techno-economic and life cycle assessment for the production of green methanol from CO₂: catalyst and process bottlenecks. *Journal of Energy Chemistry* 68, 255–266.
- [27] Joo, O.-S., Jung, K.-D., Moon, I., Rozovskii, A. Y., Lin, G. I., Han, S.-H., and Uhm, S.-J. 1999. Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a

Eingehende Darstellung

- Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process). *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 5, 1808–1812.
- [28] Jarvis, S. M. and Samsatli, S. 2018. Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: A comprehensive review and comparative analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 85, 46–68.
- [29] Joo, O.-S., Jung, K.-D., Moon, I., Rozovskii, A. Y., Lin, G. I., Han, S.-H., and Uhm, S.-J. 1999. Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process). *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 5, 1808–1812.
- [30] Anicic, B., Trop, P., and Goricanec, D. 2014. Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide. *Energy* 77, 279–289.
- [31] Müller, L. J., Kätelhön, A., Bringezu, S., McCoy, S., Suh, S., Edwards, R., Sick, V., Kaiser, S., Cuéllar-Franca, R., El Khamlichi, A., Lee, J. H., Assen, N. von der, and Bardow, A. 2020. The carbon footprint of the carbon feedstock CO₂. *Energy Environ. Sci.* 13, 9, 2979–2992.
- [32] Harris, K., Grim, R. G., Huang, Z., and Tao, L. 2021. A comparative techno-economic analysis of renewable methanol synthesis from biomass and CO₂: Opportunities and barriers to commercialization. *Applied Energy* 303, 117637.
- [33] International Energy Agency. 2019. *The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities*.
- [34] IRENA, Taibi, E., Blanco, H., Miranda, R., and Carmo, M. 2020. Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5C climate goal.
- [35] Kougias, P. G. and Angelidaki, I. 2018. Biogas and its opportunities—A review. *Front. Environ. Sci. Eng.* 12, 3.
- [36] Herout, M., Malaťák, J., Kučera, L., and Dlabaja, T. 2011. Biogas composition depending on the type of plant biomass used. *Res. Agr. Eng.* 57, No. 4, 137–143.
- [37] Kasinath, A., Fudala-Ksiazek, S., Szopinska, M., Bylinski, H., Artichowicz, W., Remiszewska-Skwarek, A., and Luczkiewicz, A. 2021. Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 150, 111509.
- [38] Keith, D. W., Holmes, G., St. Angelo, D., and Heidel, K. 2018. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. *Joule* 2, 8, 1573–1594.
- [39] Kuckshinrichs, W., Ketelaer, T., and Koj, J. C. 2017. Economic Analysis of Improved Alkaline Water Electrolysis. *Front. Energy Res.* 5.
- [40] Verein Deutscher Ingenieure. *Betriebswirtschaftliche Berechnungen für Investitionsgüter und Anlagen*, 6025.
- [41] Towler, G. P. and Sinnott, R. K. 2008. *Chemical engineering design. Principles, practice and economics of plant and process design*. Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Boston.

Eingehende Darstellung

- [42] KTBL e.V. *Wirtschaftlichkeitsrechner Biogas*. <https://daten.ktbl.de/biogas/startseite.do>.
- [43] Horst, S., Höfer, J., Kleine-Möllhoff, P., Wennagel, F., Wiech, N., Pfof, M., Atmaca, B., Gries, J., and Eppe, R. 2020. Kostenkalkulation im Anlagenbau: Modell zur Bewertung der Konkurrenzfähigkeit im Entwicklungsstadium. *Chemie Ingenieur Technik* 92, 8, 1033–1043.
- [44] Kunysz, D. O. 2020. *Kostenschätzung im chemischen Anlagenbau*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden.
- [45] Gerloff, N. 2021. Comparative Life-Cycle Assessment Analysis of Power-to-Methane Plants Including Different Water Electrolysis Technologies and CO₂ Sources While Applying Various Energy Scenarios. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9, 30, 10123–10141.
- [46] IRENA. 2020. *Green Hydrogen Cost Reduction. Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [47] IMPCA International Methanol Producers & Consumers Association. 2015. *IMPCA Methanol Reference Specifications*.
- [48] Dandikas, V., Herrmann, C., Hülsemann, B., and Oechsner, H., Eds. 2021. *Gasaussbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Potenziale, Erträge, Einflussfaktoren*. KTBL-Schrift 526. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt.
- [49] Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft. 2023. *Biogasrechner*. <https://www.lfl.bayern.de/biogasrechner>. Accessed 6 Juni 2023.
- [50] Stucki, M. Life Cycle Assessment of Biogas Production from Different Substrates.
- [51] Althaus, H.-J., Chudacoff, M., Hirsch, R., Jungbluth, N., Osses, M., and Primas, A. *Life Cycle Inventories of Chemicals. Final report ecoinvent data v2.0 No. 8*. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH.
- [52] Jungbluth, N., Chudacoff, M., Dauriat, A., Dinkel, F., Doka, G., Faist Emmenegger. 2007. *Life Cycle Inventories of Bioenergy. ecoinvent report No. 17*. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH.
- [53] Methanex. 2023. *Pricing - Methanex*. <https://www.methanex.com/about-methanol/pricing/>. Accessed 6 Juni 2023.
- [54] Fasihi, M. and Breyer, C. 2020. Baseload electricity and hydrogen supply based on hybrid PV-wind power plants. *Journal of Cleaner Production* 243, 118466.
- [55] International Energy Agency. 2022. *Global Hydrogen Review 2022*. International Energy Agency (IEA).
- [56] International Energy Agency. 2023. *Is carbon capture too expensive? – Analysis - IEA*. <https://www.iea.org/commentaries/is-carbon-capture-too-expensive>. Accessed 6 Juni 2023.

Eingehende Darstellung

- [57] Giuliano, A., Catizzone, E., Barisano, D., Nanna, F., Villone, A., Bari, I. de, Cornacchia, G., and Braccio, G. 2019. Towards Methanol Economy: A Techno-environmental Assessment for a Bio-methanol OFMSW/Biomass/Carbon Capture-based Integrated Plant. *International Journal of Heat and Technology* 37, 3, 665–674.
- [58] Angelo, L., Kobl, K., Tejada, L. M. M., Zimmermann, Y., Parkhomenko, K., and Roger, A.-C. 2015. Study of CuZnMO_x oxides (M=Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol. *Comptes Rendus Chimie* 18, 3, 250–260.
- [59] Dieterich, V., Buttler, A., Hanel, A., Spliethoff, H., and Fendt, S. 2020. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy Environ. Sci.* 13, 10, 3207–3252.
- [60] Bussche, K. and Froment, G. F. 1996. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃Catalyst. *Journal of Catalysis* 161, 1, 1–10.
- [61] Guil-López, R., Mota, N., Llorente, J., Millán, E., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., and Navarro, R. M. 2019. Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials* 12, 23, 1–24.
- [62] Liu, C., Guo, X., Guo, Q., Mao, D., Yu, J., and Lu, G. 2016. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper catalysts supported on MgO-modified TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 425, 86–93.
- [63] Guo, J., Luo, Z., Hu, G., and Wang, Z. 2021. Synthesis of oxygen vacancies enriched Cu/ZnO/CeO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol. *Greenhouse Gas Sci Technol*, 0, 1–9.
- [64] Attada, Y., Velisoju, V. K., Mohamed, H. O., Ramirez, A., and Castaño, P. 2022. Dual experimental and computational approach to elucidate the effect of Ga on Cu/CeO₂–ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization* 65, 102251.
- [65] Zhu, J., Ciolca, D., Liu, L., Parastaev, A., Kosinov, N., and Hensen, E. J. M. 2021. Flame Synthesis of Cu/ZnO–CeO₂ Catalysts: Synergistic Metal-Support Interactions Promote CH₃OH Selectivity in CO₂ Hydrogenation. *ACS catalysis* 11, 8, 4880–4892.
- [66] Li, K. and Chen, J. 2019. CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. *ACS Catal.*, 9, 7840–7861.
- [67] Lee, Y.-L., Mnoyan, A., Na, H.-S., and Ahn, S.-Y. 2020. Comparison of the effects of the catalyst preparation method and CeO₂ morphology on the catalytic activity of Pt/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Catalyst Science and Technology* 10, 18, 6299–6308.
- [68] Seidel, C., Jörke, A., Vollbrecht, B., Seidel-Morgenstern, A., and Kienle, A. 2018. Kinetic Modeling of Methanol Synthesis - Impact of Catalyst Deactivation. In *28th*

Eingehende Darstellung

- European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, S. Radl, J. Klemes, P. Varbanov and T. Wallek, Eds. Computer Aided Chemical Engineering. ELSEVIER, 85–90. DOI=10.1016/B978-0-444-64235-6.50017-6.
- [69] Bowker, M. 2019. Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *ChemCatChem* 11, 17, 4238–4246.
- [70] Graaf, G. H., Stamhuis, E. J., and Beenackers, A. 1988. Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science* 43, 12, 3185–3195.
- [71] Zou, T., Araújo, T. P., Krumeich, F., Mondelli, C., and Pérez-Ramírez, J. 2022. ZnO-Promoted Inverse ZrO₂–Cu Catalysts for CO₂-Based Methanol Synthesis under Mild Conditions. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 10, 1, 81–90.
- [72] Saito, M., Fujitani, T., and Takahara, I. 1995. Development of Cu/ZnO-Based High Performance Catalysts for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Energy Conversion and Management*, 577–580.
- [73] Schmider, D., Maier, L., and Deutschmann, O. 2021. Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation over Nickel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 16, 5792–5805.
- [74] Bakhtyari, A. and Rahimpour, M. R. 2017. Methanol to Dimethyl Ether. In *Methanol: Science and Engineering*, A. Basile and F. Dalena, Eds. ELSEVIER, 281–311. DOI=10.1016/B978-0-444-63903-5.00010-8.
- [75] Falco, M. de and Capocelli, M. 2017. Direct Synthesis of Methanol and Dimethyl Ether From a CO₂-Rich Feedstock: Thermodynamic Analysis and Selective Membrane Application. In *Methanol: Science and Engineering*, A. Basile and F. Dalena, Eds. ELSEVIER, 113–128. DOI=10.1016/B978-0-444-63903-5.00005-4.
- [76] Kennes-Veiga, D. M., Fernández-Blanco, C., Veiga, M. C., and Kennes, C. 2023. Chapter 6 - Ethanol production from syngas. In *Advances in Synthesis Gas. Syngas Products and Usages*, M. R. Rahimpour, Ed. ELSEVIER, San Diego, 147–171. DOI=10.1016/B978-0-323-91878-7.00013-7.
- [77] Graaf, G. H. and Winkelman, J. G. M. 2016. Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water–Gas Shift Reaction: A Critical Reassessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 20, 5854–5864.
- [78] Genger, T. 2000. *Mikrokinetische Untersuchungen zur Methanol-Synthese an Cu-Trägerkatalysatoren*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.
- [79] Zhao, K. 2019. *Methanol Fuel Blending in China*.
- [80] Bechtold, R., Goodman, M., and Timbario, T. 2007. *Use of Methanol as a Transportation Fuel*. Alliance Technical Services Inc; Methanol Institute (MI).
- [81] IEA Advanced Motor Fuels. 2020. *Methanol as Motor Fuel Summary Report. Annex 56: A Report from the Advanced Motor Fuels Technology Collaboration*.
- [82] Klein, T. 2020. *Methanol: A Future-Proof Fuel. A Primer Prepared for the Methanol Institute*. Future Fuel Strategies.

Eingehende Darstellung

- [83] Bromberg, L., Cheng, W. K. 2019. *Methanol as an alternative transportation fuel in the U.S. Options for sustainable and/or energy-secure transportation*. Sloan Automotive Laboratory.
- [84] ASTM. *Specification for Fuel Methanol (M70-M85) for Automotive Spark-Ignition Engines*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [85] Deutsches Institut für Normung e.V. 2017. *DIN EN 228. Kraftstoffe - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 228:2012+A1:2017*. ; Deutsche Fassung EN 228:2012+A1:2017. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [86] Schorn, F., Breuer, J. L., Samsun, R. C., Schnorbus, T., Heuser, B., Peters, R., and Stolten, D. 2021. Methanol as a renewable energy carrier: An assessment of production and transportation costs for selected global locations. *Advances in Applied Energy* 3, 100050.
- [87] Yadav, O., Valera, H., Dulani, D., Krishnan, U., and Agarwal, A. K. 2021. Safety Aspects of Methanol as Fuel. In *Methanol*. Springer, Singapore, 117–138. DOI=10.1007/978-981-16-1280-0_5.
- [88] Qi, D. H., Liu, S. Q., Zhang, C. H., and Bian, Y. Z. 2005. Properties, performance, and emissions of methanol-gasoline blends in a spark ignition engine. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* 219, 3, 405–412.
- [89] Assen, N. von der, Voll, P., Peters, M., and Bardow, A. 2014. Life cycle assessment of CO₂ capture and utilization: a tutorial review. *Chemical Society reviews* 43, 23, 7982–7994.
- [90] Deutsches Institut für Normung e.V. 2006. *DIN EN ISO 14040. Umweltmanagement - Ökobilanz - Grundsätze und Rahmenbedingungen (ISO_14040:2006_ + Amd_1:2020); Deutsche Fassung EN ISO 14040:2006_ + A1:2020*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [91] Deutsches Institut für Normung e.V. 2018. *DIN EN ISO 14044. Umweltmanagement – Ökobilanz – Anforderungen und Anleitungen (ISO 14044:2006 + Amd 1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 14044:2006 + A1:2018*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [92] European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability. 2010. *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook. General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance*. Publications Office of the European Union, Luxembourg.
- [93] European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability. 2010. *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook. Framework and Requirements for Life Cycle Impact Assessment Models and Indicators*. Publications Office of the European Union, Luxembourg.

Eingehende Darstellung

- [94] 2023. *Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast) (Text with EEA relevance.)*. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2018.328.01.0082.01.ENG&toc=OJ:L:2018:328:TOC. Accessed 6 Juni 2023.
- [95] Bellotti, D., Rivarolo, M., and Magistri, L. 2019. Economic feasibility of methanol synthesis as a method for CO₂ reduction and energy storage. *Energy Procedia* 158, 4721–4728.
- [96] Husebye, J., Brunsvold, A. L., Roussanaly, S., and Zhang, X. 2012. Techno Economic Evaluation of Amine based CO₂ Capture: Impact of CO₂ Concentration and Steam Supply. *Energy Procedia* 23, 381–390.
- [97] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. 2020. *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2020. Festbrennstoffe Biokraftstoffe Biogas*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR).



Verbundpartner



Foto © fiw e. V.



METHANOL
STANDARD

Untersuchung der technischen Grundlagen zur Standardisierung
von Methanolkraftstoffen in Europa