

Technische, ökonomische und ökologische Bewertung verschiedener Wege der energetischen und stofflichen Verwertung von Synthesegas aus der Biomassevergasung

H. Hofbauer, S. Fürnsinn, G. Bauer, C. Heilig, C. Aichernig

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

43/2009

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Technische, ökonomische und ökologische Bewertung verschiedener Wege der energetischen und stofflichen Verwertung von Synthesegas aus der Biomassevergasung

Univ.-Prof. Dr. Hermann Hofbauer, DI Gudrun Bauer,
DI Mag. Stefan Fürnsinn, Mag. Christina Heilig
Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

DI Christian Aichernig
Repotec Umwelttechnik GmbH

Wien, März 2007

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT. Sie wurde 2003 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT soll durch Forschung und Technologieentwicklung die Gesamteffizienz von zukünftigen Energiesystemen deutlich verbessert und eine Basis zur verstärkten Nutzung erneuerbarer Energieträger geschaffen werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und involvierten Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Mehrfache Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist, die Projektergebnisse – sei es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit leicht zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.ENERGIESYSTEMEderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula

Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

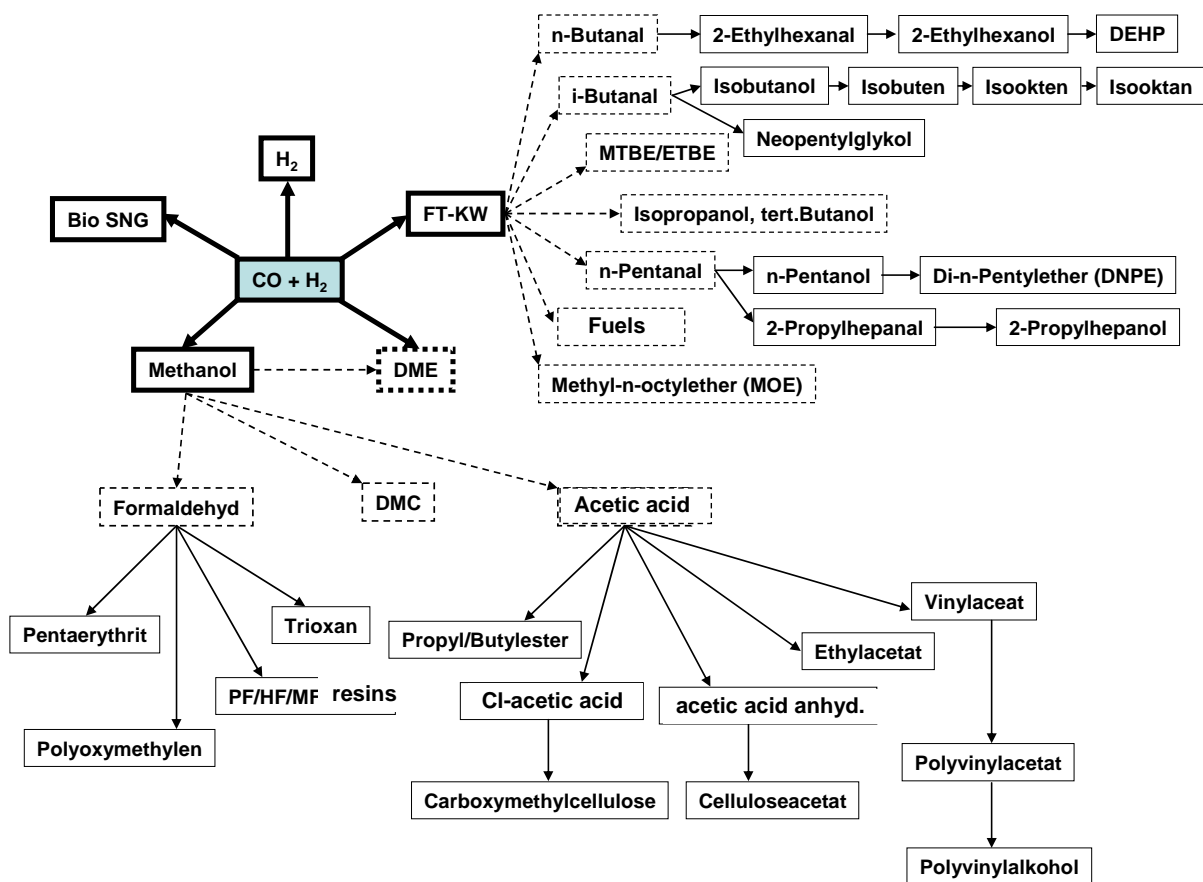
1	Einleitung	12
1.1	Bedeutung von erneuerbaren Rohstoffen	12
1.2	Vorarbeiten	13
1.2.1	Synthesegaserzeugung aus Biomasse	13
1.2.2	Erzeugung von synthetischen Produkten	14
1.3	Schwerpunkt der Arbeit und Projektziel	14
2	Wissenschaftliche Vorgehensweise	15
2.1	Systematische Vorgehensweise und Methodik	15
2.2	Aufbau des Endberichtes	17
3	Inhalte und Ergebnisse des Projekts	19
3.1	Grundlagen – Biomassevergasung	19
3.1.1	Biomassedampfvergasung	19
3.1.2	Gasreinigung	20
3.2	Festlegung der Verfahren, Erstellung der Fließbilder – Basisprodukte	21
3.2.1	Auswahl Basisprodukte	21
3.2.2	Darstellung des Standes der Technik zur Herstellung der Basisprodukte	21
3.2.2.1	Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe	21
3.2.2.2	Methanol	27
3.2.2.3	BioSNG (Synthetic Natural Gas)	32
3.2.3	Herstellungsverfahren Basisprodukte aus Biomasse	33
3.2.3.1	Allgemeine Gaskonditionierungsschritte	33
3.2.3.2	Wärmetechnische Verschaltung	35
3.2.3.3	„Polygeneration“-Strategie versus „Fuel-orientation“-Strategie im Bereich von Syntheseprodukten aus Biomasse	36
3.2.3.4	Verfahren zur Herstellung von Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe	37
3.2.3.5	Verfahren zur Herstellung von Methanol	39
3.2.3.6	Verfahren zur Herstellung von BioSNG	39
3.3	Prozesssimulation (Basisprodukte)	42
3.3.1	Grundlagen	42
3.3.2	Das Computersimulationsprogramm IPSEpro	43
3.3.3	Allgemeine Parameter und Einstellungen	45
3.3.4	Ergebnisse – Wirkungsgrade	47
3.4	Investitions- und Betriebskostenabschätzung	50
3.5	Wirtschaftlichkeit – Gesteungskosten für Syntheseprodukte	52
3.5.1	Berechnungsmethodik	52
3.5.2	Kostenträgerrechnung	53
3.5.2.1	Grundlagen	53
3.5.2.2	Kostenzuteilungen	53
3.5.2.3	Kostenverteilungsschlüssel	54

3.5.3	Wirtschaftliche Parameter	55
3.5.4	Ergebnisse – Erfolgsrechnung Gesamtanlagen	55
3.5.5	Ergebnisse – Kostenträgerrechnung	60
3.6	Ökologische Bewertung – Basisprodukte	61
4	Potentialanalyse – Endprodukte der Synthesechemie aus Biomasse	62
4.1	Darstellung des Standes der Technik zur Herstellung der Endprodukte aus den Basisprodukten	63
4.1.1	Folgeprodukte der Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe	63
4.1.1.1	Übersicht	63
4.1.1.2	Oxosynthese (Hydroformylierung)	64
4.1.2	Folgeprodukte des Methanol (CH ₃ OH)	66
4.1.2.1	Dimethylether (CH ₃ OCH ₃)	66
4.1.2.2	Dimethylcarbonat - (CH ₃ O) ₂ CO	69
4.1.2.3	Essigsäure (CH ₃ COOH)	73
4.1.2.4	Formaldehyd - CH ₂ O	77
4.2	Ökologisch-toxikologische Aspekte	84
4.2.1	Dimethylether (CH ₃ OCH ₃)	84
4.2.2	Dimethylcarbonat ((CH ₃ O) ₂ CO)	85
4.2.3	Essigsäure und deren Nebenprodukte	86
4.2.3.1	Essigsäure (CH ₃ COOH)	86
4.2.3.2	Methyliodid (CH ₃ I)	87
4.2.3.3	Methylacetat (H ₃ C–COOCH ₃)	88
4.2.3.4	Ameisensäure (CHOOH)	89
4.2.3.5	Propionsäure (C ₂ H ₅ COOH)	90
4.2.4	Formaldehyd (CH ₂ O)	91
4.2.5	Fischer-Tropsch-Folgeprodukte	93
5	Schlussfolgerungen und Empfehlungen	94
6	Literatur	97

Kurzfassung

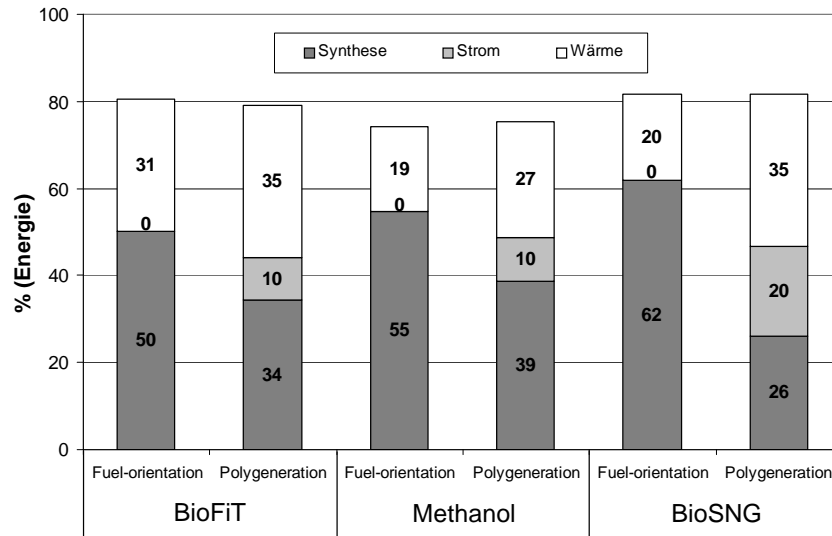
In vielen Regionen und Industriebereichen fällt Biomasse in teils erheblichen Mengen als Roh- und Reststoff an. Aufgrund des hohen Energieinhalts kann diese für die Bereitstellung erneuerbarer Energie genutzt werden. Darüber hinaus enthält Biomasse aber auch Kohlenstoff als einen Hauptbestandteil, sodass auch eine Nutzung als petrochemischer Rohstoff möglich ist. Voraussetzung dafür ist die Entwicklung und Optimierung geeigneter Konversionstechnologien, um eine Herstellung hochqualitativer Produkte mit hohen Ausbeuten zu ermöglichen. Hauptbestandteil derartiger Verfahren ist die Biomassevergasung, wo ein Synthesegas erhalten wird, das hauptsächlich aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht. Diese beiden Komponenten können sodann in unterschiedlichste Syntheseprodukte umgewandelt werden.

Ziel dieses Projekts war es, diese möglichen Synthesewege zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst eine Einteilung in sogenannte „Basisprodukte“, d.h. Produkt, die mittels eines einzigen Syntheseschrittes erhalten werden können, und „Folge- bzw. Endprodukte“ vorgenommen. Letztere entstehen durch weitere Umwandelungsschritte aus den Basisprodukten. Folgende Graphik veranschaulicht die im Zuge dieser Studie untersuchten Produkte:

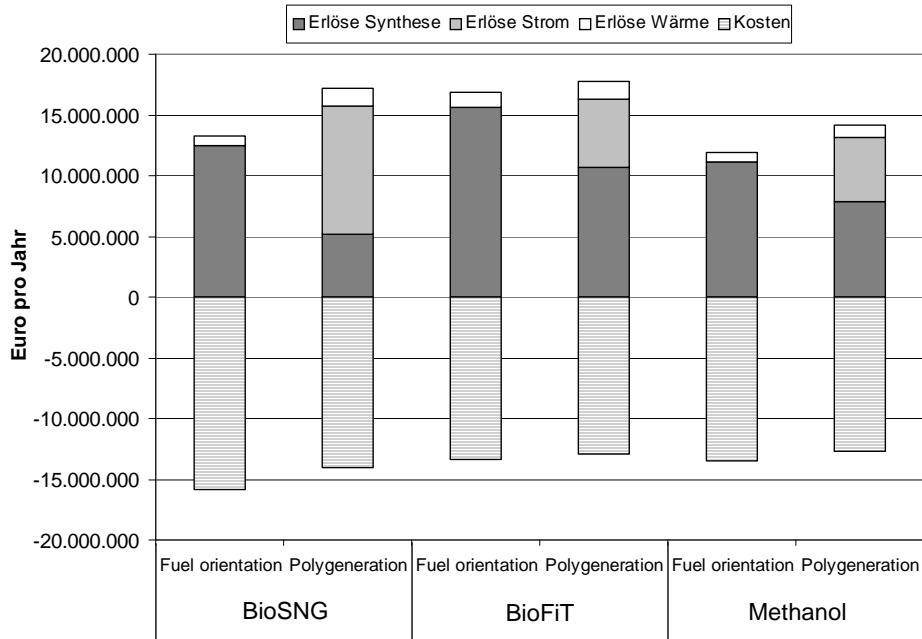


Zusammenstellung möglicher Syntheseprodukte aus dem Produktgas der Biomassevergasung.

Zunächst wurden drei vielversprechende Syntheseprodukte, nämlich Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe, Methanol und BioSNG ausgewählt und der Stand der Technik der Synthesen aus der Literatur bzw. aus der laufenden Forschung zusammengetragen. Daraus erfolgte sodann die Entwicklung von Anlagenkonzepten im Leistungsbereich von 50 MW Brennstoffwärmeleistung. Diese Konzepte wurden danach im Zuge einer umfassenden techno-ökonomischen Analyse evaluiert. Die Ergebnisse der technischen Bewertung sowie die Kosten und Erträge, die der Wirtschaftlichkeitsrechnung entstammen, sind in den folgenden Abbildungen zusammenfassend dargestellt:



Energetische Wirkungsgrade der evaluierten Anlagenkonzepte zur Herstellung von Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffen, Methanol und BioSNG [Fürnsinn 2007].



Jährliche Kosten und Erlöse der evaluierten Anlagenkonzepte zur Herstellung von BioSNG, Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffen und Methanol aus Biomasse [Fürnsinn 2007].

Zu beachten ist, dass für den Fall der „Polygeneration“ Anlagen neben dem Syntheseprodukt auch elektrischer Strom erzeugt wird, während bei „fuel-orientation“ ausschließlich das Syntheseprodukt maximiert wird. In allen Fällen konnte aufgrund der gewählten Anlagengröße die Auskopplung von Fernwärme erreicht werden.

Insgesamt zeigt sich, dass profitable Anlagen möglich sind. Besonders vorteilhaft erweist sich jedoch insbesondere die Kombination mit der Stromerzeugung in Polygeneration-Anlagen.

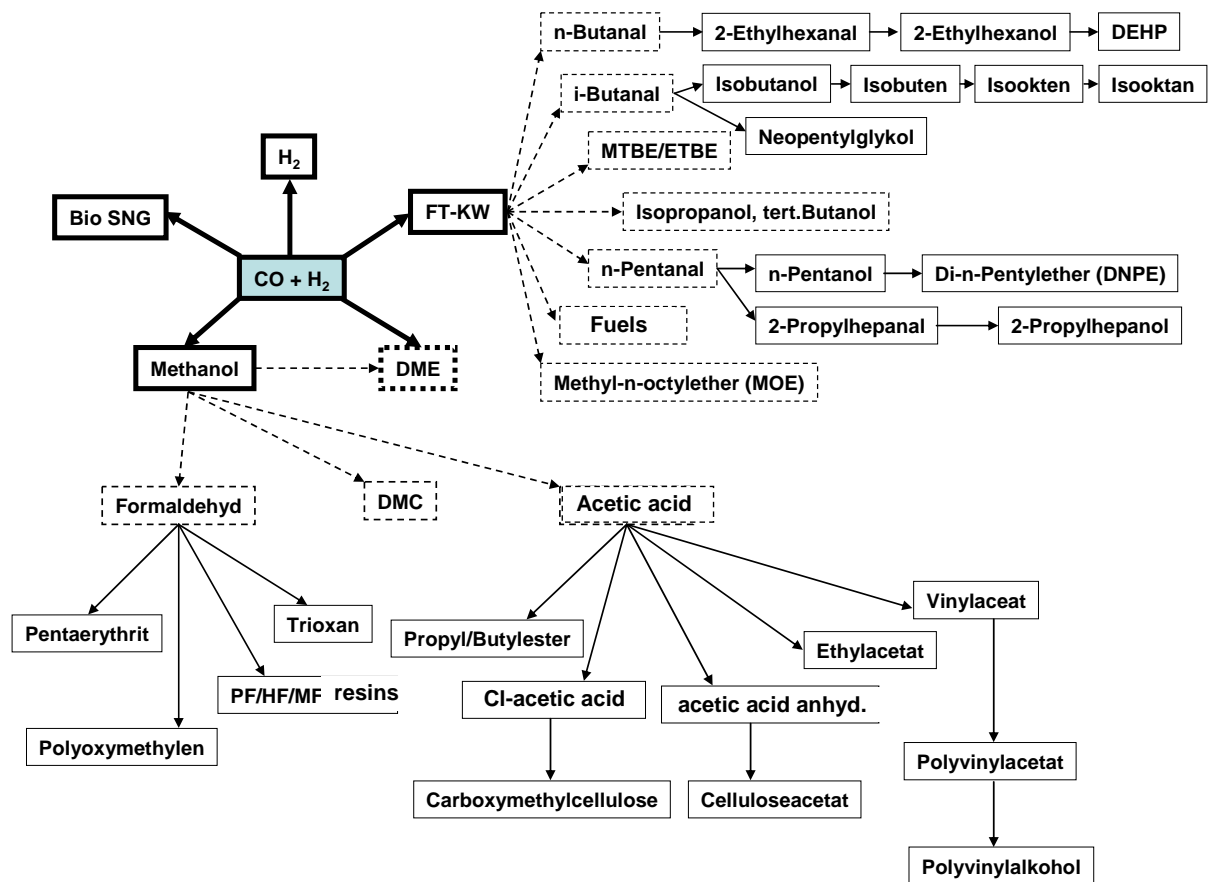
Hinsichtlich der Folgeprodukte wurde im Zuge des Projektes der Stand der Technik der weiterführenden Synthesen umfassend erhoben. Damit ist die Basis für zukünftige Forschungsanstrengungen gelegt, und zwar nicht nur hinsichtlich der technologischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen, sondern auch hinsichtlich der ökologischen Parameter, die im Projekt ebenfalls diskutiert wurden.

Summary

In many regions various types and qualities of biogeneus raw and waste materials are available in substantial amounts. More often than not, these materials are rich in energy and can thus be used for energy supply, or, they can be utilized because of their high carbon content which is fundamental for applications in the petrochemical industry. However, appropriate technologies are yet to be developed.

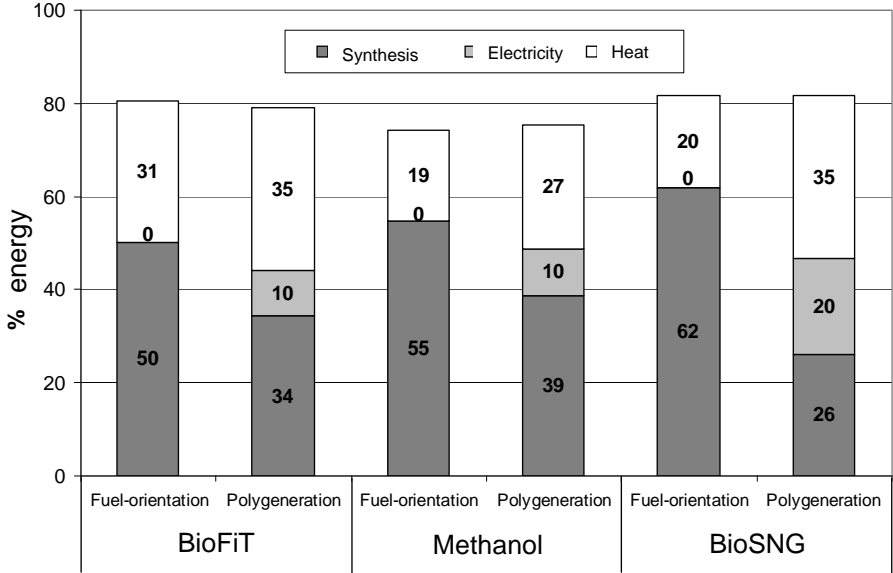
To this end, biomass gasification represents one key element, as it is possible to convert solid biomass into a synthesis gas, which can subsequently be converted to valuable synthesis products, such as transportation fuels or other chemicals, following different reaction paths.

In this project, the aim was placed on the manufacturing of synthesis products that are obtained from a catalytic conversion of the producer gas of biomass steam gasification. Looking at the conversion chain from biomass, two main product stages can be identified: so-called “base products” result from a first synthesis step. These include Fischer-Tropsch hydrocarbons, SNG, or methanol. Thereafter, FT-liquids and methanol can be further converted to fine chemicals, such as acetic acid, formaldehyde or various long-chain alcohols or aldehydes:

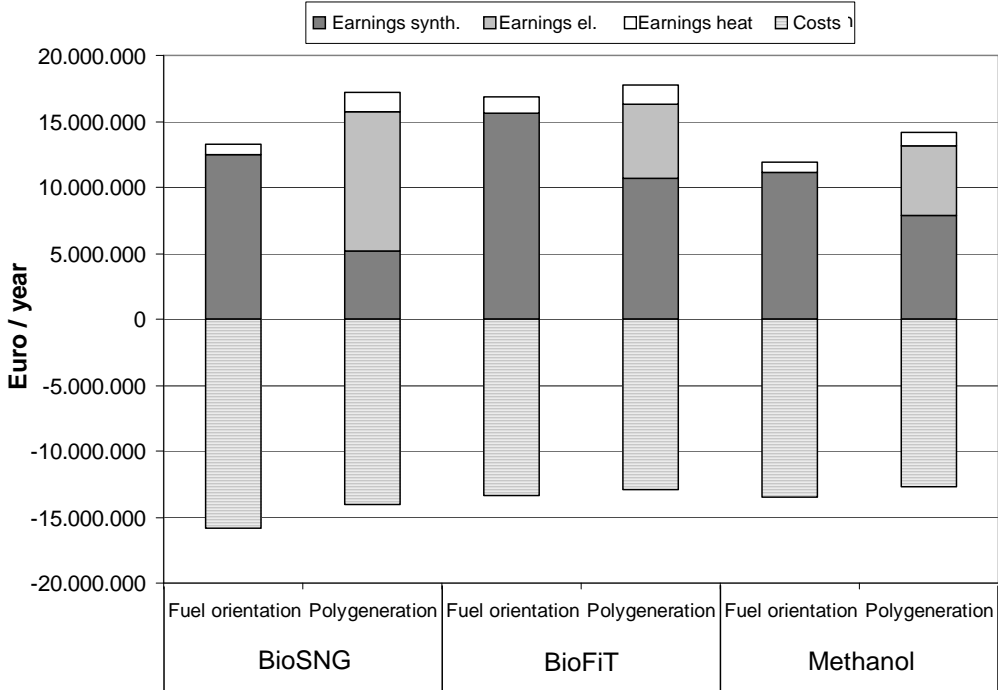


Products obtained from biomass-derived synthesis gas.

In the course of this project, both base products and final products were investigated. For the base chemicals FT-liquids, SNG and methanol a techno-economic assessment of different prospective process concepts was carried out, yielding not only optimized process design and mass and energy balances, but also allowing for an extensive economic analysis. The thus derived energetic efficiencies as well as annual earnings and costs for the analyzed process concepts are summarized below:



Energetic efficiencies of the production of the synthesis products Fischer-Tropsch liquids, methanol and BioSNG from biomass [Fürnsinn 2007].



Annual costs and earnings of the evaluated process concepts for the production of BioSNG, Fischer-Tropsch liquids and methanol from biomass [Fürnsinn 2007].

Note that in a “polygeneration plant”, electricity is co-generated, while in “fuel orientation plants” the fuel yield is the optimization goal, and only district heat is recovered as a by-product.

From the above data it can be concluded that even in a small scale that is typically beneficial for recovered wood or for co-processing in the wood industry, acceptable product costs are achievable.

With respect to fine chemicals that may be derived from various fractions of the Fischer-Tropsch crude or from methanol, a comprehensive compilation of possible process routes and the corresponding chemical engineering details were established. Thus, much data is available for further research and development efforts to expand the use of biomass as a resource in the chemical industry.

Finally, an ecological assessment of the process concepts as well as of the main chemicals involved was carried out, so as to set the basis for a secure operation of future production facilities in this field.

1 Einleitung

1.1 Bedeutung von erneuerbaren Rohstoffen

Die weltweite Versorgung mit Energieservices und auch vielen chemischen Grundstoffen beruht heute zu mehr als 80 % auf fossiler Basis. Die wichtigsten Rohstoffe sind Erdöl, Erdgas und Kohle, die aufgrund von endlichen Reserven bzw. Ressourcen ein Ablaufdatum besitzen, das nicht in allzu ferner Zukunft liegen wird. Die vielerorts geforderte Nachhaltigkeit unseres Handelns steht im krassen Widerspruch zur Realität der derzeitigen Energieversorgung auf dieser fossilen Basis. Die Auswirkungen dieses nicht auf nachhaltigen Prinzipien aufgebauten Wirtschaftssystems werden immer stärker spürbar. Unabhängig davon, ob man

- den gemessenen Anstieg der Treibhausgase in der Atmosphäre,
- die weltweit zu beobachtende Klimaveränderung,
- die zunehmende Heftigkeit und Frequenz von wetterbedingten Katastrophen,
- die wirtschaftliche Abhängigkeit der europäischen Wirtschaft oder
- den Anstieg der Preise unserer wichtigsten Energieträger

damit in Zusammenhang bringt oder nicht, so ist doch unbestritten, dass es das Ziel sein muss, ein auf Nachhaltigkeit beruhendes Energiesystem möglichst rasch zu entwickeln und zu implementieren.

Dafür stehen eine Reihe interessanter Alternativen zur Verfügung. Aus heutiger Sicht ist es sinnvoll, mehrere dieser Formen soweit zu entwickeln, dass sie einen wesentlichen Beitrag zu einem zukünftigen und nachhaltigen Energiesystem zu leisten im Stande sind. Biomasse wird in einem zukünftigen, auf Nachhaltigkeit beruhenden Wirtschafts- und Energiesystem eine besondere Rolle einnehmen. Aufgrund der chemischen Verwandtschaft von Biomasse zu den heute etablierten Energieträgern (Erdöl, Erdgas und Kohle) können aus Biomasse grundsätzlich die gleichen Produkte hergestellt werden. Anstelle der heutigen Erdöl-, Erdgas und Kohlechemie wird künftig eine Biomassechemie treten. Daher wird bereits seit ca. 10 Jahren am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien gemeinsam mit Partnern aus der Wirtschaft an den Grundlagen einer derartigen „sanften“ Umstellung unseres Produktionssystems geforscht.

In vielen Regionen fallen eine Fülle von biogenen Roh- und Reststoffen in unterschiedlicher Menge und Qualität an. Diese zumeist energiereichen Stoffe könnten zur Energiebereitstellung genutzt werden, wenn geeignete Technologien angewendet werden. Die Biomasse-Vergasung stellt eine geeignete Möglichkeit dar, aus Biomasse eine Reihe von heute wichtigen Produkten herzustellen.

Abbildung 1 zeigt einige mögliche Wege, aus Synthesegas der Biomassevergasung heute vielfach benötigte Produkte herzustellen.

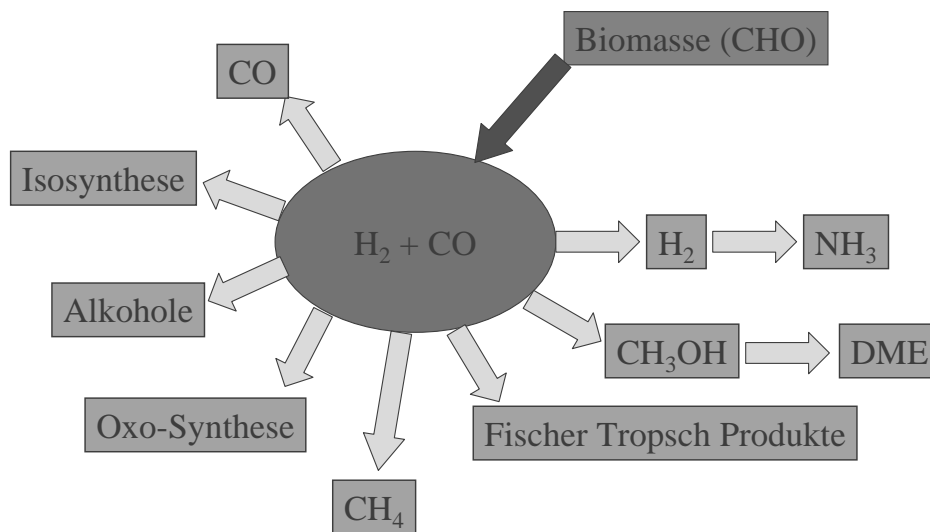


Abbildung 1: Produkte aus Biomasse-Synthesegas

Die Erzeugung von Brenngas aus Biomasse über den Weg der Vergasung und die Nutzung in einem Gasmotor bzw. Gasturbine stellt heute bereits den Stand der Technik dar. Alle anderen Anwendungen befinden sich noch in der Entwicklungsphase, wobei manche am Sprung zur Demonstration sind (z.B. Synthetisches Erdgas = BioSNG, Fischer-Tropsch-Kraftstoff = BioFiT), andere werden noch im Labor- oder Technikumsmaßstab (z.B. Wasserstoffherzeugung aus Biomasse) untersucht.

1.2 Vorarbeiten

1.2.1 Synthesegaserzeugung aus Biomasse

Im Rahmen des Kompetenznetzwerkes „Energie aus Biomasse“ (Renet-Austria) wurde im Jahr 2003 eine umfangreiche technoökonomische Studie zur Evaluierung der gekoppelten Wärme- und Stromerzeugung auf Basis der Biomassevergasung durchgeführt. Dabei wurden Daten aus im Betrieb befindlichen Anlagen erhoben, um möglichst realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten. Auf die dort angewandten Methoden und die im Zuge dieser Studie erhobenen Daten bzw. ermittelten Ergebnisse wurde im Rahmen der hier vorliegenden Grundlagenstudie zurückgegriffen.



Biomasse-Dampfvergasung Güssing
(Photo: TU Wien)

Renet-Austria befasst sich mit der Entwicklung von Biomassevergasungssystemen und führt eine umfangreiche Begleitforschung bei zwei großtechnischen Demonstrationsanlagen (8 MW_{th} und 2 MW_{th}) durch [Hofbauer et al 2002, Hofbauer et al 2006]. Damit hat die Projektgruppe Zugriff auf reale Investitions- und Betriebskosten. Die dort bisher erarbeiteten Ergebnisse sind vollständig für die Erarbeitung dieser Studie eingeflossen.

1.2.2 Erzeugung von synthetischen Produkten

Im Projekt EZ-P4 der Programmlinie „Energiesysteme der Zukunft“ wird eine wirtschaftsbezogene Grundlagenforschung für die Erzeugung synthetischer Produkte (Fischer-Tropsch-Diesel und Synthetic Natural Gas) aus dem Synthesegas einer Dampf/Wirbelschichtvergasung durchgeführt. In beiden Fällen sind die Arbeiten bereits so weit gediehen, dass schon erste synthetische Produkte (aus ca. 5 m³/h Synthesegas) erzeugt werden. Daher liegen bereits umfangreiche Kenntnisse für die Gestaltung einer Großanlage vor. Aus diesem Projekt konnten sowohl verfahrenstechnische und apparatetechnische Details in das gegenständliche Projekt übertragen werden.

Der Antragsteller und der Werkvertragspartner sind Mitglieder des EU-Projektes „Renew“ in dem die Herstellung von Fischer Tropsch Diesel ausführlich behandelt wird. Auch diese Ergebnisse, soweit sie frei verfügbar sind und bei der Durchführung dieser Studie vorlagen, wurden in die gegenständlichen Arbeiten eingebracht.

1.3 Schwerpunkt der Arbeit und Projektziel

Polygeneration stellt ein zentrales Thema der Programmlinie „Energiesysteme der Zukunft“ dar. Polygeneration beinhaltet die gekoppelte Erzeugung mehrerer Produkte aus erneuerbaren Energieträgern (z.B. Biomasse) in einer Anlage. Eine große Vielfalt an Produkten ermöglicht dabei der Weg über die Biomassevergasung und die Verwendung des Produktgases zur Erzeugung verschiedenster Syntheseprodukte. Die vorliegende Grundlagenstudie soll bevorzugte Wege und Kombinationen ermitteln und als Entscheidungsbasis für die in diesem Bereich laufenden Projekte dienen.

Biomassevergasung dient primär zur Veredelung des Energieträgers Biomasse, indem ein fester Energieträger in einen gasförmigen Energieträger umgewandelt wird. Diese Umwandlung ermöglicht eine große Fülle auch an stofflichen Verwertungsmöglichkeiten (gasförmige und flüssige Produkte). Diese Produkte werden heute aus fossilen Energieträgern gewonnen und sollen künftig auf eine erneuerbare Basis gestellt werden. Hierzu sind jedoch spezielle Vergasungssysteme erforderlich, die ein hochwertiges und stickstofffreies Produktgas (Synthesegas) zu erzeugen in Stande sind. Synthesegas stellt einen wichtigen Grundstoff der Chemie dar, von dem aus eine Fülle der heute wichtigen Zwischen- und Endprodukte hergestellt werden können. Bei dieser Produktion fallen immer Wärme und Nebenprodukte (gasförmige, flüssige oder feste) an, aus denen Strom erzeugt werden kann (Polygeneration).

Ziel dieser Grundlagenstudie ist es, zu untersuchen, welche Wege der Produktherstellung aus Biomasse über den Weg der Synthesegasherstellung technisch möglich und wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll sind. Dabei wird in jedem Fall die gleichzeitige Erzeugung von Wärme, Strom und von synthetischen Produkten betrachtet (Polygeneration). Insbesondere sollen die Gestehungskosten der aus Biomasse hergestellten synthetischen Produkte ermittelt und mit den derzeitigen marktüblichen Preisen der aus fossilen Rohstoffen hergestellten Produkten verglichen werden. Für die Erlöse aus Wärme und Strom werden marktübliche Preise angesetzt. Für die ökonomisch bevorzugten Wege soll eine umfangreiche ökologische Bewertung durchgeführt werden.

2 Wissenschaftliche Vorgehensweise

2.1 Systematische Vorgehensweise und Methodik

Für die Projektdurchführung wurde die wissenschaftliche Vorgehensweise konsequent aus den im Arbeitsprogramm festgelegten Zielsetzungen erarbeitet. Aufgrund der Tatsache, daß im Zuge des Projekts unterschiedliche Syntheseprodukte, die aus Biomasse mittels Polygeneration gewonnen werden können, nach technischen, ökologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten fundiert evaluiert werden sollen, ist eine mehrstufige Vorgehensweise unumgänglich, um eine effiziente und vor allem effektive Bewertung sicherzustellen.

Aus diesem Grund wurden die ausgewählten Produkte in sogenannte **Basis- und Endprodukte** unterteilt, welche sodann in einem zweistufigen Bewertungsverfahren evaluiert werden.

Im Falle der Basisprodukte, für die bereits mehr Wissen verfügbar ist und wo bereits teilweise auch experimentell gearbeitet wird/wurde, wird im Zuge der Analyse ein höherer Detaillierungsgrad angestrebt, bis hin zur vollständigen Wirtschaftlichkeitsrechnung. Die Bewertung umfaßt daher technische, ökologische und wirtschaftliche Komponenten, die zunächst weitgehend eigenständig durchgeführt, schließlich aber zu einem Gesamtergebnis vereint wurden.

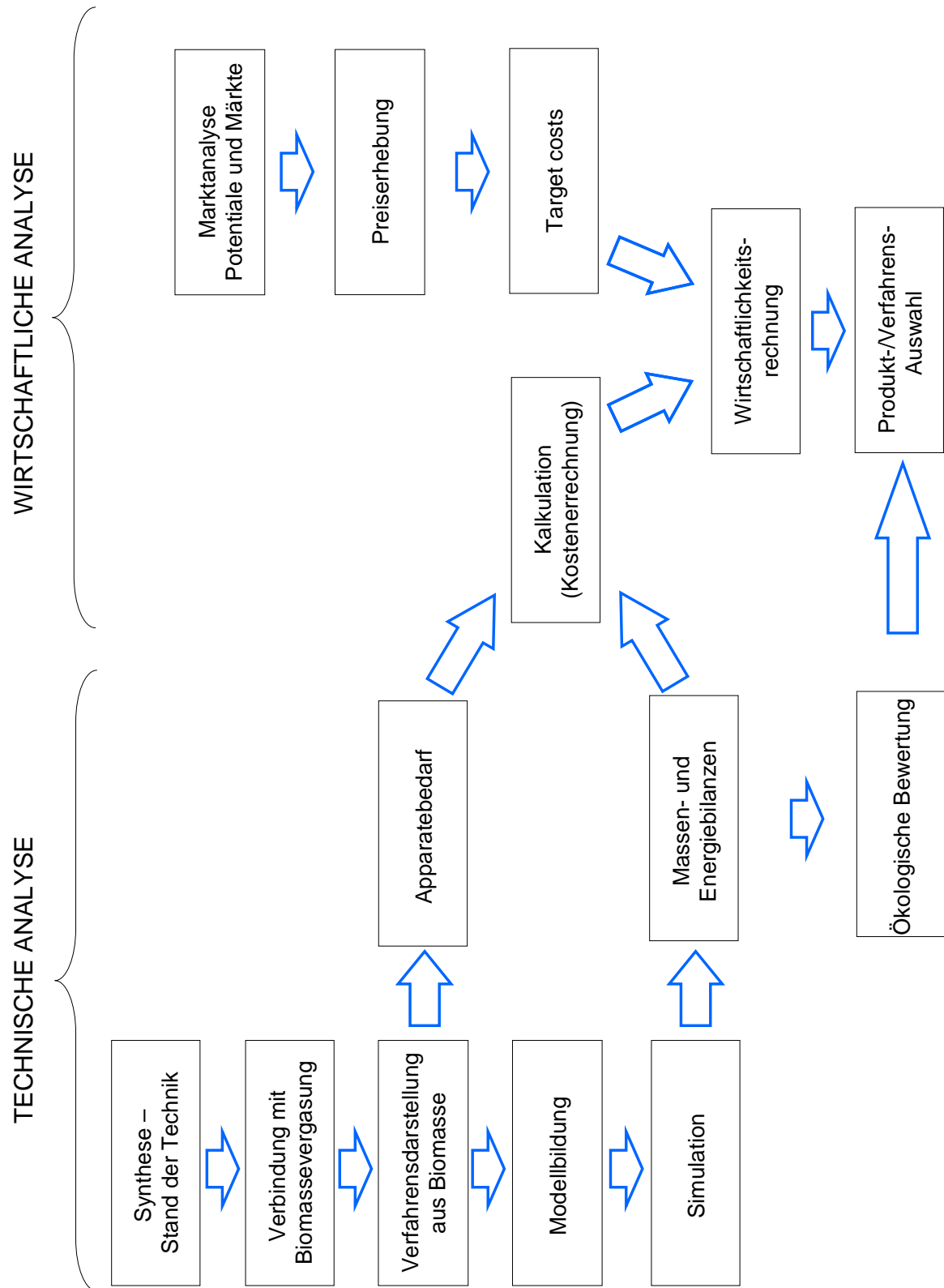


Abbildung 2: Gewählte Methodik für die Verfahrensanalyse und Bewertung

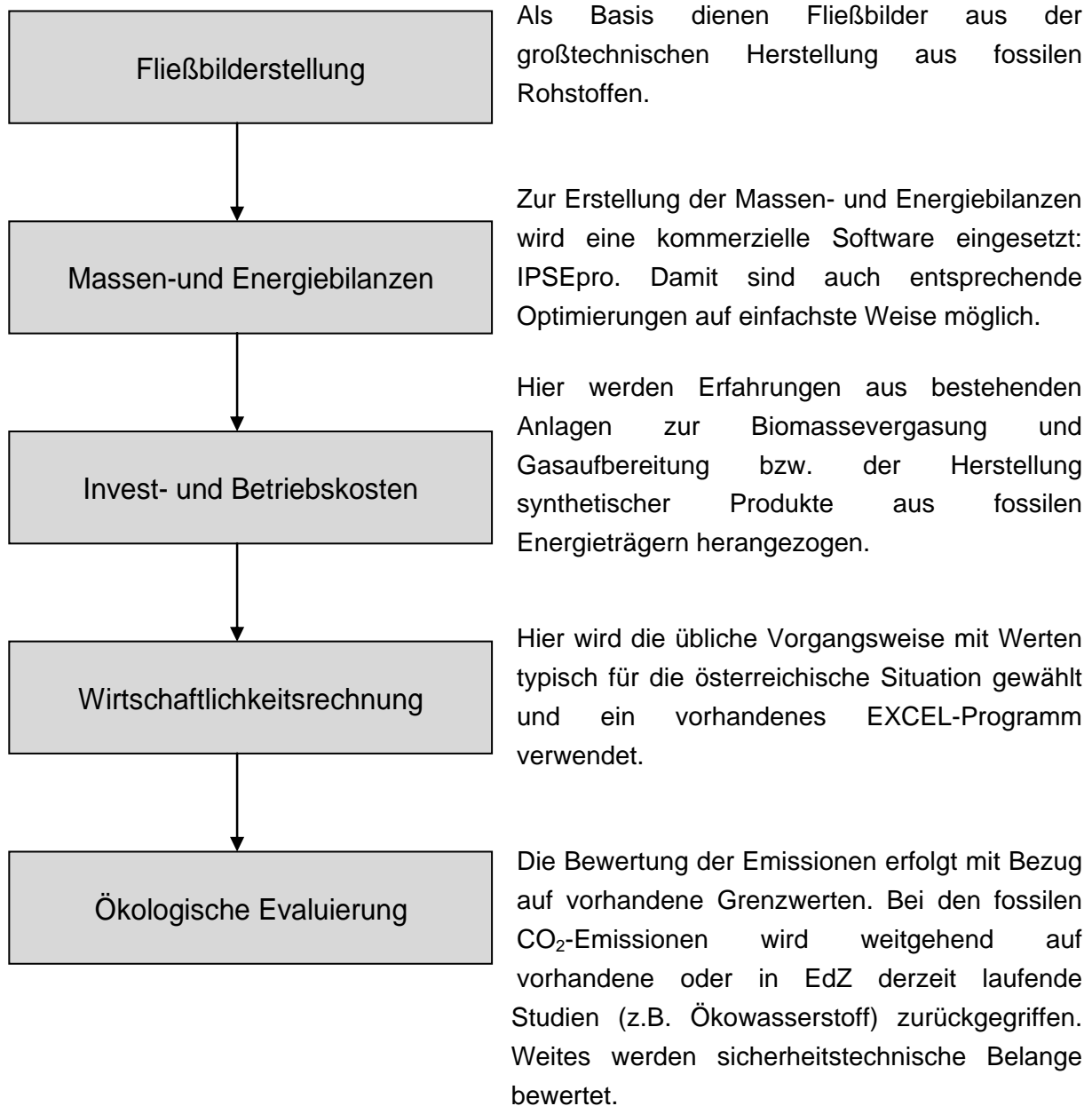
2.2 Aufbau des Endberichtes

Aufgrund der in Abbildung 2 dargestellten systematischen Vorgehensweise ergibt sich auch der Aufbau des Endberichtes. Die folgende Darstellung zeigt die einzelnen Evaluierungsschritte, die für die Grundlagenstudie verwendet werden:

- Zunächst wird der Stand der Technik der jeweiligen Syntheseverfahren aus der Literatur erhoben.
- Danach erfolgt eine Anpassung der Synthesetechnologie an die besonderen Gegebenheiten der Biomasse-Dampfvergasung. Daraus ergeben sich die weiter unten in diesem Bericht bereits für die Basisprodukte erarbeiteten Verfahrensfliessbilder.
- Im nächsten Schritt erfolgt die reaktionstechnische Modellierung der Herstellungskette, die letztlich mittels der Computersimulation sowohl den Apparatebedarf, als auch die Massen- und Energiebilanzen,
- Aus diesen technischen Daten ergibt sich die Basis für die Kostenermittlung des Produktionsprozesses, indem das Investitionsvolumen aus den Apparaten sowie die Betriebskosten aus den Massen- und Energiebilanzen ermittelt werden.
- Im Bereich der Wirtschaftlichkeitsrechnung, die schließlich auch die Ertragsseite der Verfahren beinhaltet, erfolgt ein zweigeteiltes Berechnungsverfahren. Zum einen werden die Herstellungskosten aus der Verfahrenskette berechnet. Zugleich erfolgt eine an die Methode des Target Costing angelehnte derivative Berechnung der allowable costs, die im Vergleich mit den tatsächlichen Kosten die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erkennen lassen.
- Begleitend wird für alle Produkte eine ökologische Bewertung durchgeführt, wodurch kritische Emissionen und Abfallstoffe identifiziert, bewertet bzw. deren Vermeidung integriert werden können.

Diesem Schema folgt auch – in Abstimmung mit den im Projekt vorgesehenen Arbeitspaketen – der Aufbau dieses Berichts.

Die angewandte Methodik für den Verfahrensvergleich der einzelnen Synthesewege und der daraus ermittelten Gestehungskosten für das jeweilige Syntheseprodukt entspricht schließlich auch der Abfolge der Arbeitspakete.



Um eine gemeinsame Basis für die Evaluierung zu erhalten, werden die Kosten für die gleiche Leistungsgröße (ca. 100.000 to Biomasse/Jahr), die gleichen Rohstoffkosten, die gleichen Kosten für Betriebsmittel, gleiche Zinssätze, etc. zugrunde gelegt. Für diese gleich zu haltenden Werte werden für Österreich typische Werte angenommen.

Für die Folge- bzw. Endprodukte wird im Rahmen einer Literaturstudie die Basis für die Identifikation geeigneter Produkte und Verfahren gelegt. Große Bedeutung hat hier daher die Umwandlungskette von den Basisprodukten sowie ökologische Aspekte in der weiteren Konversion und Nutzung.

3 Inhalte und Ergebnisse des Projekts

3.1 Grundlagen – Biomassevergasung

3.1.1 Biomassedampfvergasung

Im ersten, zentralen Prozessschritt der Produktgewinnung steht die Biomassevergasung, in der der feste Rohstoff in ein hochwertiges Synthesegas umgewandelt wird. Dies ist erforderlich, da für die Gewinnung der gewünschten Produkte (mit Ausnahme der reinen Wärmebereitstellung) eine indirekte Prozessführung vorteilhaft ist, um höchstmögliche Ausbeuten zu erhalten. Im Zuge der Vergasung wird unter Verwendung von Vergasungsmitteln ein Gas erhalten, das die weiter umwandelbaren Komponenten CO und H₂ enthält. Als Vergasungsmittel stehen grundsätzlich Luft, Sauerstoff und Dampf zur Verfügung. Im Zuge dieser Untersuchung wurde das Schwergewicht auf die **Dampfvergasung** gelegt, wie sie erfolgreich in der KWK-Anlage in Güssing Verwendung findet.

Dort wird in einem Wirbelschichtreaktor ein praktisch stickstoffreies Produktgas erzeugt, das im Vergleich zur Luftvergasung ca. den 2,5-fachen Heizwert aufweist. Neben den günstigen Verbrennungseigenschaften kann so auch das Gasvolumen gering gehalten werden, was insbesondere für die für diverse Synthesen unumgängliche Kompression vorteilhaft ist. Daneben ist der Teergehalt im Produktgas ebenfalls vergleichsweise gering, woraus Vorteile für die weitere Gasaufbereitung und Gasnutzung resultieren. Schließlich entsteht ein hoher Wasserstoffanteil im Produktgas, der für die Gewinnung aller gewünschten Produkte günstig ist.

Allerdings muss dem Vergasungsreaktor bei Verwendung von Dampf Wärme zugeführt werden, da die Vergasungsreaktionen in diesem Fall überwiegend endotherm sind. Im am Institut für Verfahrenstechnik entwickelten Verfahren wird Wärme in einer externen Brennkammer erzeugt und dem Vergasungsreaktor über das zirkulierende Bettmaterial zugeführt. Der im Vergaser nicht umgewandelte Kohlenstoff (Koks) wandert mit dem Bettmaterial in die Brennkammer und wird dort mit dem zugeführten Luftsauerstoff verbrannt (exotherme Reaktion). Falls dieser Koks für die notwendige Wärmeproduktion nicht ausreicht, um die angestrebte Vergasungstemperatur von ca. 900 °C konstant zu halten, kann ein Zusatzbrennstoff, der fest, flüssig oder gasförmig sein kann, in die Brennkammer eingebracht werden.

Schließlich wird ein Produktgas erhalten, für das die in folgender Tabelle dargestellte Zusammensetzung aufweist.

Tabelle 1: Synthesegaszusammensetzung der Biomasse-Dampfvergasung [Hofbauer 2008]

Komponente	Anteil / Vol%
Wasser	23-25
Wasserstoff	27-29
Kohlenmonoxid	18-20
Kohlendioxid	15-17
Methan	8-9
Stickstoff	1-2
Sonstige	2-4

3.1.2 Gasreinigung

Die Produktgase von Biomasse-Vergasungsprozessen erfordern eine umfassende Gasreinigung.

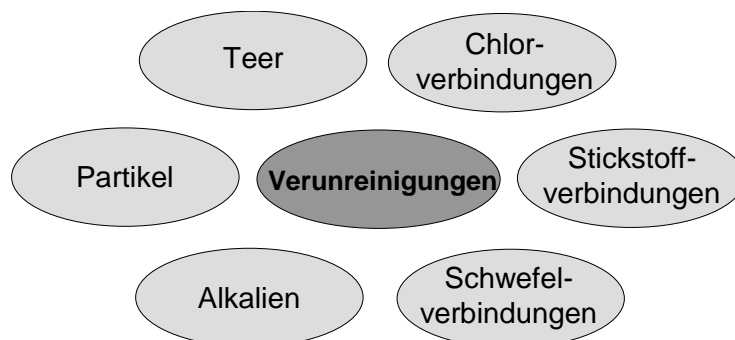


Abbildung 3: Verunreinigungen im Produktgas der Biomassevergasung [Vogel et al 2006, Iverson & Göbel 2005, Bolhàr-Nordenkamp et al 2004]

Im Bereich der Dampfvergasung wird das Gas zunächst abgekühlt und vom Staub befreit. Danach werden Teere in einem Wäscher abgeschieden, wonach das Gas für die Nutzung zur Strom- und Wärmeproduktion nach leichter Verdichtung bereits verwendet werden kann. Für die Synthese ist eine höhere Gasreinheit erforderlich, weshalb das Gas nochmals gewaschen und getrocknet wird. Nach der mehrstufigen Kompression auf den Betriebsdruck der jeweiligen Reaktion erfolgt eine Feinreinigung hinsichtlich Schwefel- und Chlorkomponenten.

3.2 Festlegung der Verfahren, Erstellung der Fließbilder – Basisprodukte

Am Beginn der techno-ökonomischen Analyse von Syntheseprodukten aus Biomasse steht zunächst die Festlegung der zu betrachtenden Verfahren beziehungsweise jener Produkte, die eine vielversprechende Nutzung erwarten lassen. Hier wird daher zunächst der Stand der Technik der unterschiedlichen Produkte und deren Herstellungsverfahren ermittelt. Daraus können dann verfahrenstechnische Fließbilder erstellt werden, die die Besonderheiten sowohl der Syntheseverfahren wie auch von Biomasse als Rohstoff berücksichtigen.

Die wesentlichen Schritte sind daher:

- *Auswahl möglicher Basisprodukte (1 Syntheseschritt nach der Biomassevergasung)*
- *Darstellung des Standes der Technik der Produktgewinnung aus Synthesegas*
- *Umlegen dieses Wissens auf biomassebasierte Anlagen*
- *Fließbilderstellung*

3.2.1 Auswahl Basisprodukte

Zu den Basisprodukten wurden jene Produkte gezählt, die aus dem über die Vergasung gewonnenen und entsprechend aufbereiteten Synthesegas mittels eines einzigen Syntheseschrittes gewonnen werden können. Es handelt sich daher um die erste Produktionsstufe, wobei jedoch als notwendige Bedingung die Veräußerbarkeit derartiger Produkte im Vordergrund stand. Es handelt sich somit um Produkte, die entweder bereits am Markt angeboten werden können oder aber als Basis für weiterführende Umwandlungsschritte dienen können.

Folgende Basisprodukte wurden ausgewählt:

- ⇒ BioSNG
- ⇒ Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe
- ⇒ Methanol

3.2.2 Darstellung des Standes der Technik zur Herstellung der Basisprodukte

3.2.2.1 Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe

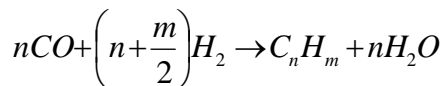
Die Fischer-Tropsch Synthese wurde bereits 1925 von Franz Fischer und Hans Tropsch in Deutschland zur „Kohleverflüssigung“ entwickelt und erlangte dort im zweiten Weltkrieg großtechnische Bedeutung [Fischer & Tropsch 1925, Fischer & Tropsch 1926]. Aufgrund der Entdeckung großer Erdölvorkommen im Nahen Osten ging die ursprüngliche Bedeutung

nach dem Krieg rasch zurück, sodass lange Zeit nur in Südafrika Fischer-Tropsch Kraftstoffe aus der dort billig verfügbaren Kohle wirtschaftlich hergestellt werden konnten.

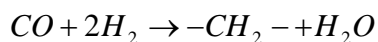
Heute ist die Fischer-Tropsch Synthese durch die Begrenztheit der Rohölvorkommen wieder von Interesse, wobei derzeit vor allem Erdgas als Rohstoff im großen Maßstab Verwendung findet (GTL, gas to liquid). Im Mittelpunkt diesbezüglicher Investitionen steht Dakar, wo ExxonMobil, Shell und SasolChevron Anlagen mit Kapazitäten von 100 000 bis 150 000 Barrel pro Tag planen.

Reaktionsmechanismus

Die Fischer-Tropsch-Synthese kann als Kettenwachstumsreaktion aufgefasst werden, in der aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff langkettige Kohlenwasserstoffe an Metallkatalysatoren erzeugt werden. Die Grundreaktion des stark exothermen Prozesses ist die Umsetzung von CO mittels H_2 [Adesina 1996, Dry 1989, Dry 2001, Schulz 1977, Schulz 1999].



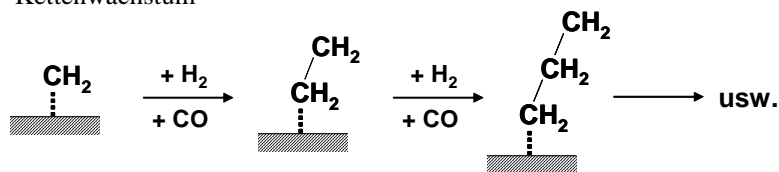
Basis hierzu ist die Bildung von CH_2 -Bausteinen, aus denen schließlich die längerkettigen Reaktionsprodukte entstehen [Tijmensen et al 2002, Schaberg et al 2004]:



a) Ketteninitiation



b) Kettenwachstum



c) Kettenabbruch

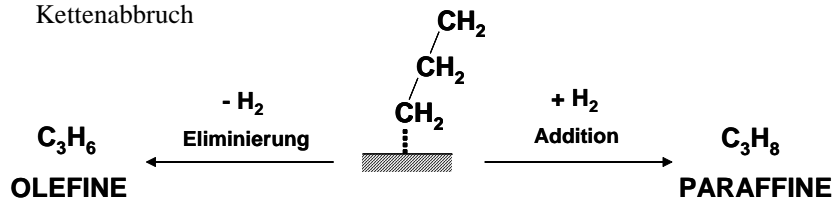


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Kohlenwasserstoffbildung bei der Fischer-Tropsch Reaktion; a) Ketteninitiation, Bildung des CH_2 -Monomers; b) Kettenwachstum; c) Kettenabbruch, Bildung von Paraffinen und Olefinen [Adesina 1996, Schulz 1935]

Der Reaktionsmechanismus ist im Detail äußerst komplex und noch nicht vollständig geklärt, kann aber vereinfacht als mehrstufige Reaktionsfolge dargestellt werden [Dry 1989, Dry 2001].

a) Ketteninitiation

Im ersten Schritt erfolgt die Adsorption von Kohlenmonoxidmolekülen am metallischen Katalysator sowie die Hydrierung zum noch immer adsorbierten CH_2 -Fragment.

b) Kettenwachstum

Durch weitere Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff wachsen die adsorbierten Kohlenwasserstoffketten weiter. Möglich ist die Bildung verzweigter Moleküle, deren Häufigkeit vom verwendeten Katalysator abhängt.

c) Kettenabbruch

Das Kettenwachstum ist zu Ende, wenn anstelle des Einbaus von Kohlenstoff eine Lösung vom Katalysatorpartikel stattfindet. Dafür bestehen zwei Möglichkeiten: einerseits die Bildung von Alkanen (Paraffinen) unter Wasserstoffverbrauch, andererseits die Abspaltung von Alkenen (Olefinen) und Freisetzung von Wasserstoff.

Neben diesen Hauptbildungsreaktionen können in Abhängigkeit vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen nachgelagerte Reaktionen der Primärprodukte, insbesondere der Olefine auftreten. Allerdings ist der genaue Reaktionsmechanismus der Readsorption sowie der Sekundärreaktionen nach wie vor strittig [van der Laan 1999].

Aus den zahlreichen Primär- und Sekundärreaktionen zeigt sich die Vielfalt der zu erwartenden Produkte der Synthese. Neben verzweigten und unverzweigten Paraffinen und Olefinen unterschiedlicher Kettenlänge treten speziell bei Verwendung von Eisenkatalysatoren zusätzlich Sauerstoffverbindungen in kleinen Mengen auf. Die Vorhersage der Produktverteilung gestaltet sich demnach sehr schwierig. Gleichzeitig bietet die enorme Bandbreite an Produkten auch die Möglichkeit, durch gezielte Optimierung nahezu jede Stoffgruppe weitgehend selektiv herzustellen. Darin liegt ein großer Vorteil der Fischer-Tropsch Synthese, da Kraftstoffe mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden können.

Aus der breiten Produktverteilung folgt jedoch auch, dass die gewonnenen Substanzen in bis zu drei Aggregatzuständen vorliegen können. Neben nicht umgesetztem Synthesegas wird eine aus leichten Kohlenwasserstoffen bestehende Gasphase, die für die Kraftstoffsynthese besonders wichtige Flüssigphase, sowie eine bei Raumtemperatur feste Phase erhalten. Letztere kann jedoch durch Crackverfahren (insbesondere Hydrocracken) mit hohen Ausbeuten in die gewünschten flüssigen Treibstoffkomponenten umgewandelt werden [Dry 2001].

Schließlich erfordert die große Zahl an Rohprodukten eine recht umfassende Aufarbeitung der Produkte. Diese umfasst die in traditionellen Raffinerien eingesetzten Verfahren (Rektifikation, Hydrocracken, Isomerisierung, etc.).

Verfahren und Reaktoren

Um die gesamte Palette an petrochemischen Grundstoffen und Treibstoffen optimal abdecken zu können, wurden zwei unterschiedliche Verfahrenswege entwickelt, die nach der Reaktionstemperatur unterschieden werden: die Hochtemperatursynthese (High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis, HTFT) und die Niedertemperatursynthese (Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis, LTFT).

a) Hochtemperatursynthese

Beim hauptsächlich zur Herstellung von petrochemischen Grundstoffen wie Ethylen, Propylen und verschiedenen Butenen sowie Ottokraftstoffen bevorzugten Syntheseweg findet die Umsetzung bei 300-350°C und einem Druck von 20-40bar statt. Aufgrund der höheren Temperatur entstehen leichtere Reaktionsprodukte sowie aromatische Verbindungen, die als Gase abgezogen werden. Großtechnisch finden Wirbelschichtreaktoren Verwendung, wobei in modernen Anlagen stationäre Wirbelschichten die ursprünglich zirkulierenden ablösen [Dry 2001, Steynberg et al 1999].

b) Niedertemperatursynthese

Für die Herstellung von Diesel sowie anderen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen ist das LTFT-Verfahren zu bevorzugen. Hier findet die Umsetzung bei 200-220°C und 20 bar statt. Zwei Reaktortypen kommen zur Anwendung: Festbettreaktoren sowie Slurryreaktoren [Espinoza et al 1999, Jager & Espinoza 1995].

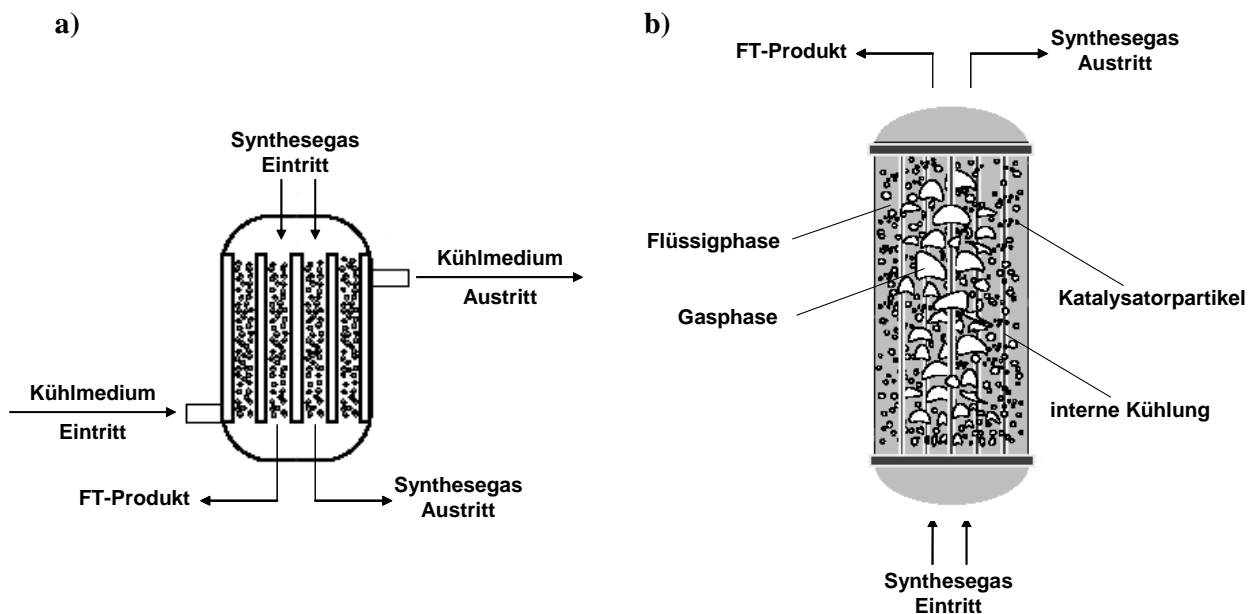


Abbildung 5: Reaktoren für die LTFT-Synthese: a) Festbettreaktor; b) Slurry-Reaktor (in Anlehnung an Krishna [Krishna 2000])

Festbettreaktor

Beim Festbettreaktor wird ein ruhendes Katalysatorbett im rohrförmigen Reaktionsraum vom Synthesegas durchströmt. Gasförmige Produkte verlassen den Reaktor mit dem nicht umgesetzten Reaktionsgemisch, flüssige treten unten aus dem Reaktor aus. Zur Realisierung größerer Durchsätze werden mehrere Einzelreaktoren zu Rohrbündeln zusammengefasst, zwischen denen ein Kühlmedium (in der Regel Dampf) die Reaktionswärme aufnimmt.

Slurryreaktor

Beim Slurryreaktor werden die Katalysatorpartikel im flüssigen Reaktionsprodukt vom durchströmenden Synthesegas suspendiert. Gasförmige Produkte werden mit dem Restgas abgezogen, flüssige Produkte müssen vor der Aufarbeitung vom Katalysator getrennt werden, was eine der Hauptschwierigkeiten dieser Technologie darstellt. Die Kühlung erfolgt über interne Kühlschlangen. Da die Reaktionsführung im Slurryreaktor von zahlreichen Einflussfaktoren abhängt (Katalysatorverteilung, Blasengröße, etc.) und insbesondere die Katalysatorabscheidung kritisch ist, hängt der Einsatz dieses Reaktortyps von der umfassenden Kenntnis des Dreiphasensystems ab. Aufgrund der homogeneren Temperaturführung und der damit verbundenen flexibleren Selektivitätssteuerung, des geringeren Druckverlusts, der geringeren Reaktorkosten sowie der günstigeren, wenngleich technisch anspruchsvolleren Scale-up-Möglichkeiten wurde für die Arbeiten an der TU Wien der Slurryreaktor für die Kraftstoffsynthese gewählt [Dry 1989].

Produktverteilungen von LTFT und HTFT-Verfahren

In der Tabelle 2 sind typische Produktverteilungen für die Niedertemperatur- und Hochtemperatursynthese angeführt.

Auffallend ist der hohe Anteil an niederen Olefinen (Ethylen, Propylen, Buten) sowie die hohe Benzinausbeute beim HTFT-Verfahren. Dagegen weist das LTFT-Verfahren wesentlich größere Anteile an Mitteldestillaten auf, deren Ausbeute durch die Konversion der großen Wachsfraction noch weiter gesteigert werden kann. Deshalb ist das LTFT-Verfahren für die Dieselproduktion zu bevorzugen.

Tabelle 2: Typische Produktverteilung der Hochtemperatur- (HTFT) und Niedertemperatur (LTFT) Fischer-Tropsch Synthese [Dry 1989]

Komponente	LTFT %	HTFT %
CH ₄	4	7
C ₂ -C ₄ Olefine	4	24
C ₂ -C ₄ Paraffine	4	6
Benzin	18	36
Mitteldestillat	19	12
Wachse	48	9
Sauerstoffverbindungen	3	6

Katalysatoren

Da sich die Wahl des Katalysators entscheidend auf die Prozessführung, die Produktverteilung, aber auch die Wirtschaftlichkeit der Fischer-Tropsch Synthese auswirkt, kommt der Verwendung hochaktiver, langlebiger Katalysatoren große Bedeutung zu.

Als Katalysatoren kommen nur Nickel, Ruthenium, Eisen und Kobalt in Frage, denn nur diese zeigen eine ausreichende Aktivität. Nickel bildet bei hohen Drücken stabile Carbonyle und weist speziell bei höheren Temperaturen hohe Selektivitäten des für die Kraftstoffsynthese unerwünschten Methans auf [Schulz 1999, Goodwin 1991]. Ruthenium bildet bereits bei niedrigen Temperaturen hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, durch den hohen Preis ist die Verwendung jedoch nicht wirtschaftlich [Dry 2004]. Daher werden nur Eisen und Kobalt großtechnisch verwendet [van der Laan 1999].

Für die HTFT-Synthese wird nur Eisen verwendet, bei der Niedertemperatursynthese hingegen können sowohl Eisen als auch Kobalt eingesetzt werden. Eisenkatalysatoren werden meist mit Alkalimetallen dotiert (typischerweise 0,5 Gew% K_2O), um die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen zu erhöhen [Dry 1996]. Kobaltkatalysatoren werden zumeist auf oxidischen, großflächigen Trägern wie SiO_2 eingesetzt [Iglesia 1997]. Wesentlich ist auch die Konditionierung des Katalysators, die mit reduktiven Gasen (H_2 , CO, Synthesegas) erfolgen kann.

Vorteile Eisenkatalysator:

- geringerer Preis
- Verwendung von H_2 -armem Synthesegas im Gegensatz zu Co möglich

Vorteile Kobaltkatalysator:

- höhere Aktivität
- längere Lebensdauer

Sowohl Eisen- wie auch Kobaltkatalysatoren finden großtechnische Verwendung. Das südafrikanische Unternehmen Sasol setzt für die Niedertemperatursynthese Eisen ein, Shell verwendet Co-Katalysatoren.

Aufgrund der Empfindlichkeit der Katalysatoren insbesondere gegen Schwefelverunreinigungen und dem daraus resultierenden Aktivitätsverlust ist eine weitreichende Reinigung des Synthesegases erforderlich. Hinsichtlich Schwefelverbindungen werden Reinheiten von $< 0,1$ ppm gefordert [Boerrigter 2005].

Eigenschaften des Fischer-Tropsch Diesels

Fischer-Tropsch Diesel weist durch den hohen Anteil an n-Paraffinen hohe Cetanzahlen (ca. 75; die entsprechende Kraftstoffnorm EN 590 schreibt eine Cetanzahl von > 51 vor) und damit hervorragende Verbrennungseigenschaften auf. Zudem ist FT-Diesel praktisch aromatenfrei und führt durch die gründliche Entschwefelung des Synthesegases zu geringen

Schadstoffemissionen. Im Gegensatz zu anderen Biokraftstoffen handelt es sich daher um ein Produkt hoher Qualität, das in allen herkömmlichen Dieselmotoren problemlos einsetzbar ist.

3.2.2.2 Methanol

Historische Entwicklung

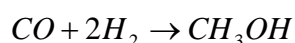
Methanol wurde erstmals 1661 von Boyle durch die Rektifikation von Holzessig über Kalk hergestellt. Ab 1830 begann die Gewinnung des so genannten „Holzalkohols“ durch trockene Destillation von Holz. Bis zum Jahre 1923 blieb die Holzdestillation die einzige bedeutende Quelle zur Herstellung von Methanol

Im Jahre 1913 entdeckten Mittasch und dessen Mitarbeiter die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen - darunter auch Methanol - aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Eisenkatalysatoren. Durch die Verwendung aktivierter Zinkoxide gelang der BASF basierend auf den Versuchen von Mittasch, Pier und ihren Mitarbeitern im Jahre 1923 der großtechnische Durchbruch [Mittasch et al 1925, Mittasch & Pier 1926, Lormand 1925].

Bis 1990 wurde das Methanolhochdruckverfahren unter Verwendung eines ZnO/Cr_2O_3 -Katalysators bei 320-400°C und 250-350bar eingesetzt [Wade et al 1981, Natta 1955]. Der Vorteil dieses Verfahrens stellte die hohe Toleranz des Katalysators gegenüber Verunreinigungen dar. Die weitere Entwicklung der Methanolsynthese verlief in Richtung Niederdrucksynthese. Diese wurde 1966 von ICI entwickelt. Aufgrund der milderer Reaktionsbedingungen wurde die Hochdrucksynthese durch die Niederdrucksynthese vollständig abgelöst. Das Verfahren arbeitet mit aktiveren und selektiveren Cu/ZnO-Katalysatoren bei 220 – 300°C und 50 – 100 bar [Bolton 1969, Davies et al 1966, Herman 1991, Hiller & Marschner 1970, Pinto & Rogerson 1977, Rogerson 1971, Rogerson 1984].

Chemische Synthese

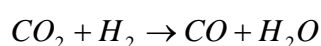
Die Methanolsynthese verläuft über folgende Grundgleichung:



Für eine optimale Methanolsynthese ist aufgrund der Reaktionsgleichung das Synthesegas in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 ($H_2:CO$) erforderlich. Für die Stöchiometriezahl ergibt sich somit:

$$SZ = \frac{[H_2]}{[CO]} = 2$$

Für die parallel dazu verlaufende reverse Wassergas-Shift Reaktion:



muss, um den Einfluss von CO_2 zu berücksichtigen, die Formel zur Berechnung der Stöchiometriezahl erweitert werden [Rostrup-Nielsen 2000].

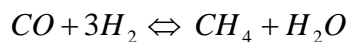
$$SZ = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} = 2$$

Die Exothermie der Synthesereaktion bedingt eine Verbesserung der thermodynamischen Gleichgewichtslage für die Methanolbildung bei abnehmender Temperatur. Aufgrund der Volumenabnahme bei der Umsetzung wird das Gleichgewicht weiterhin durch Erhöhung des Drucks begünstigt (Le Chatelier'sches Prinzip).

Nebenproduktbildung

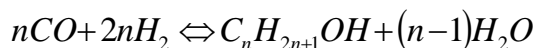
Mit kommerziell erhältlichen Cu-ZnO-Al₂O₃-Katalysatoren für die Niederdruck-Methanolsynthese werden, bezogen auf die eingesetzten Kohlenoxide, Selektivitäten über 99% erreicht [Fiedler et al 2003].

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Methan gemäß der Gleichung



lässt sich auf ein Minimum beschränken, wenn bei der Katalysator-Herstellung die Verunreinigungen im Ausgangsmaterial an Eisen, Kobalt und Nickel möglichst gering gehalten werden. Eine niedrige Reaktionstemperatur verhindert die Methanbildung [Ramaroson 1982, Bardet et al 1985, Klier 1984].

Die Bildung von höheren Alkoholen gemäß:



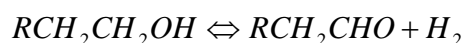
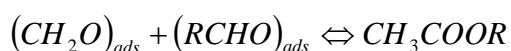
kann zurück gedrängt werden, indem man gewisse Promotoren (Alkali- und Erdalkalioxide) aus den Katalysatoren fernhält.

Dimethylether entsteht nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktion wird durch die katalytische Einwirkung von Al₂O₃ begünstigt. Wird andererseits ein Cu/Zn-Katalysator mit 4-7% Al₂O₃ als Promotor und Stabilisator bei der Synthese verwendet, so ist die Dimethyletherbildung bei niedrigen Reaktionstemperaturen vernachlässigbar klein [Ramaroson 1982].

Weiters treten Ester und Ketone gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen auf [Denise et al 1982, Denise & Sneed 1985, Ramaroson 1982]:



Die Bildung der meisten Nebenprodukte aus Synthesegas ist thermodynamisch begünstigt gegenüber der Methanolsynthese. Die Katalysatorzusammensetzung, die Verweilzeit am Katalysator [Denise et al 1982], sowie die Reaktionstemperatur bestimmen das Ausmaß der Nebenproduktbildung [Bardet et al 1985, Ramaroson 1982].

Eine ausführliche Beschreibung der Nebenproduktklassen wurde durch Chinchin und seine Mitarbeiter durchgeführt [Chinchin et al 1988].

Katalysator

Für die Niederdrucksynthese werden Katalysatoren verwendet, welche eine hohe Aktivität bei relativ niedrigen Temperaturen aufweisen. Sehr aktiv sind kupferhaltige Katalysatoren [Bart & Sneed 1987]. Diese erfordern Reinheiten $< 0,1$ ppm Schwefelkomponenten im Synthesegasgemisch und arbeiten zwischen 230-300°C.

Durch Zugabe von Promotoren kann die Aktivität und Thermostabilität des Kupfer-Zink-Katalysatorsystems optimiert werden [Gallagher & Kiold 1965]. Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Herstellung beeinflusst maßgeblich die Wirksamkeit des Katalysators. Zur Herstellung der Kupfer-Katalysatoren werden im Allgemeinen die Metallkomponenten aus einer Lösung gemeinsam gefällt. Die Einhaltung einer bestimmten Fällungstemperatur und eines gewissen pH-Wertes ist äußerst wichtig. Bei der Herstellung des Katalysators ist darauf zu achten, dass die Verunreinigungen an Eisen, Kobalt und Nickel im Ausgangsmaterial möglichst gering gehalten werden um Nebenproduktbildung zu vermeiden.

Vor Inbetriebnahme muss der Katalysator reduziert werden. CuO wird dabei zu metallischem Cu reduziert. Dies erfolgt vor Ort in der Anlage, da der aktive Katalysator nicht luftstabil ist.

Eine Deaktivierung des Katalysators kann durch Rekristallisation des aktiven metallischen Kupfers und durch Vergiftung eintreten. Schwefelverbindungen stellen vorwiegend die katalysatorschädigende Komponente dar, aber auch Halogene und Fe- oder Ni-Carbonyle. Eine sehr effiziente, vorgeschaltete Gasreinigung ist erforderlich um eine Katalysatorvergiftung zu vermeiden. Die Katalysatorlaufzeit in modernen Anlagen beträgt etwa 2-5 Jahre. Diese hängt stark von den zuvor genannten Faktoren ab [Chinchin et al 1988, Bart & Sneed 1987, Twigg 1989].

Technische Herstellung

Das aufbereitete Synthesegas wird in mehreren Stufen auf den erforderlichen Druck von ca. 5-10 MPa komprimiert

Für die Kompression werden Turbokompressoren mit Dampfturbinenantrieb unter Verwendung der prozesseigenen Dampfproduktion eingesetzt. Das Synthesegas/Kreislaufgas-Gemisch wird im Wärmetausch gegen die den Reaktor verlassenden heißen Reaktionsgase auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die exotherme Reaktion findet bei 200-300°C statt. Die

Reaktionswärme wird in mehreren Stufen abgeführt und über Wärmetauscher an anderen Stellen des Prozesses genutzt. Für die weitere Abkühlung der Reaktionsgase und zur Kondensation des Rohmethanols benutzt man wasser- oder luftgekühlte Kühler.

Ohne Kreislauffahrweise können nur 50 % des Synthesegases umgesetzt werden, da das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Zur Erhöhung des Umsatzes wird Prozesswasser und Methanol auskondensiert und abgetrennt. Das noch nicht umgesetzte Synthesegas wird in den Reaktor rückgeführt.

Für die optimale Nutzung des Synthesegases ist das richtige Verhältnis der umsetzbaren Komponenten Kohlendioxid und Wasserstoff notwendig. Die Kreislauffahrweise ermöglicht eine Maximierung des Umsatzes, dessen Anteil oberhalb von 99 %, bezogen auf das eingesetzte Kohlenmonoxid, liegt [Wender 1996].

Die verschiedenen, bekannten Verfahren zur Herstellung von Methanol unterscheiden sich hauptsächlich durch die Bauart des Methanolreaktors, d.h. durch die verschiedenartige Abführung der Reaktionswärme. Zardi gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Reaktorbauweisen [Zardi 1982].

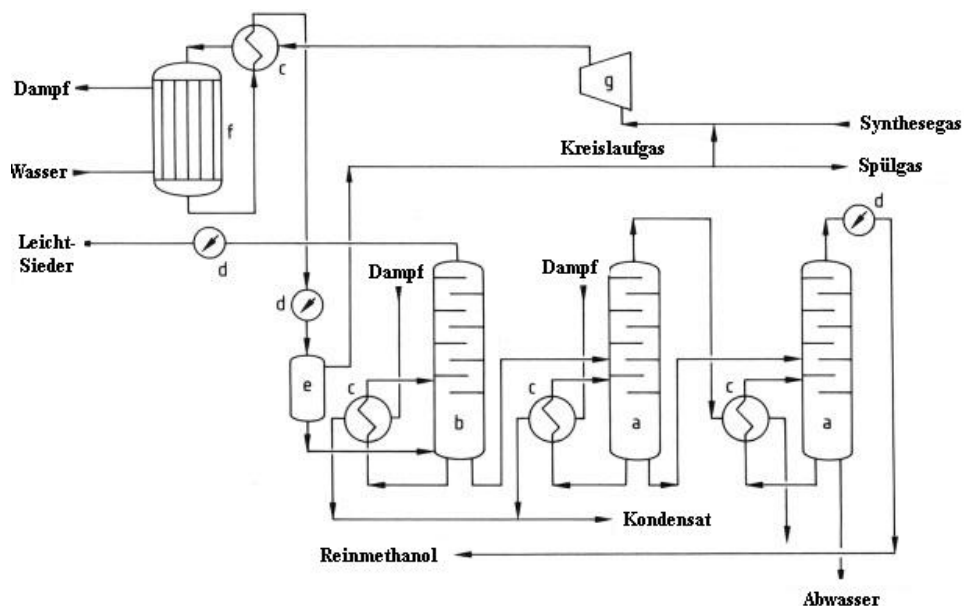


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Lurgi-Niederdruck-Methanolverfahren; a) Reinmethanol-Kolonne; b) Leichtsieder-Kolonne; c)Wärmetauscher; d) Kondensator; e) Abscheider; f) Methanol-Reaktor; g) Kreislaufkompressor [Fiedler et al 2003]

Grundlegend erfolgt die Einteilung in adiabatische und quasi-isotherme Reaktoren:

Das isotherme **LURGI-Niederdruck-Methanolverfahren** verwendet einen siedewassergekühlten Röhrenreaktor. Die Reaktionswärme wird zur Erzeugung von Dampf ausgenutzt. Dieser Reaktor ermöglicht einen isothermen Betrieb des Katalysators, wodurch lange Katalysatorlaufzeiten und hohe Produktreinheiten ermöglicht werden. Vorteilhaft ist die sehr gute Temperaturkontrolle und dadurch der hohe Katalysatornutzungsgrad und das

einfache scale up durch Erhöhung der Röhrenzahl. Das Verfahren arbeitet bei 230-265 °C und 5-10MPa [Supp 1981, Supp 1985].

Die Weiterentwicklung des Verfahrens erfolgte in Richtung der LPMEOH™ Technologie, die anstelle des Rohrbündelreaktors einen Slurry Reaktor einsetzt. Weiters kann der Anteil an CO im Synthesegas stark erhöht werden [US DOE 1999].

Das adiabatische **ICI-Niederdruck-Methanolverfahren** verwendet einen Reaktor mit Kaltgas-Quench, wodurch ein sägezahnartiges Temperaturprofil entlang der Reaktorachse entsteht. Ein Teil der Reaktionswärme wird zur Vorwärmung von Kesselspeisewasser ausgenutzt, indem ein entsprechender Wärmetauscher hinter dem Reaktor angeordnet wird. Die einfache Bauart ist mit günstigen Herstellungskosten verbunden. Das Verfahren wird bei 210-290°C und 5-10 MPa betrieben [Pinto & Rogerson 1977, Rogerson 1984, Rogerson 1971].

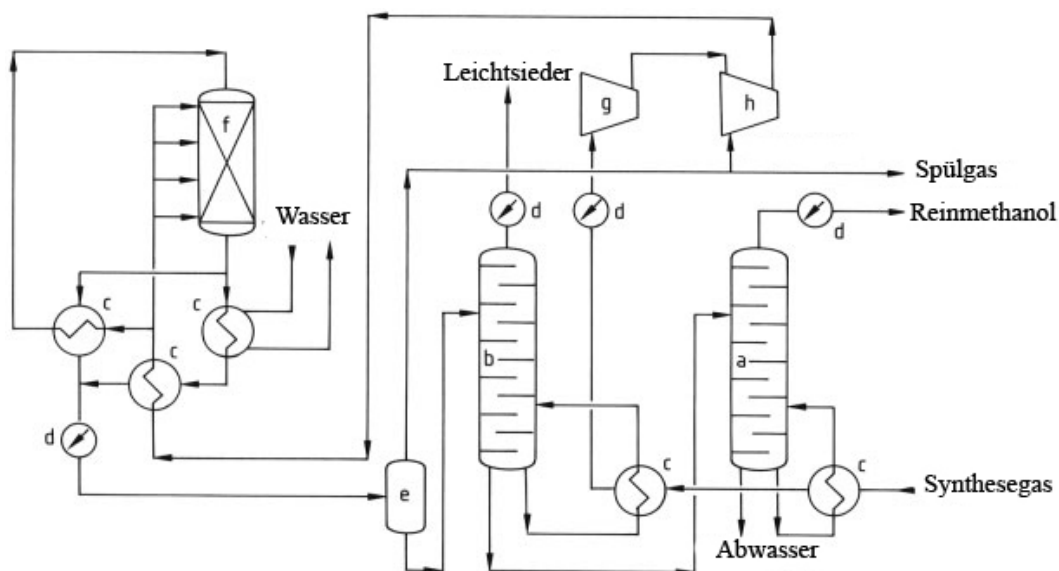


Abbildung 7: ICI-Niederdruck- Methanolverfahren; a) Reinmethanol-Kolonne; b) Leichtsiederkolonne; c) Wärmetauscher; d) Kondensator; e) Abscheider, f) Methanolreaktor; g) Synthesegaskompressor; h) Kreislaufkompressor [Fiedler et al 2003]

Die beiden Verfahren sind beide gleichermaßen bekannt und etabliert. Aufgrund des einfachen Reaktordesigns des Röhrenreaktors, des einfachen Scale Up und der sehr guten Temperaturkontrolle fällt die Entscheidung zugunsten des Lurgi-Niederdruck-methanolverfahrens für die weiterführende Projektplanung.

Aufarbeitung des Rohmethanols

Im Anschluss an die Synthese erfolgt die Reinigung des Rohmethanols, welches Wasser, gelöste Prozessgase und noch eine Reihe von Verunreinigungen enthält. Als erster Reinigungsschritt wird das Rohmethanol entspannt um die gelösten Gase zu entfernen.

Dann erfolgt eine weitere Abtrennung in zwei Stufen. Die Verunreinigungen, die leichter als Methanol siedend (Dimethylether, Methylformiat, Aceton) werden in einer Vorlaufkolonne und die schwerer als Methanol siedenden Substanzen (höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe, Reaktionswasser) werden in einer oder mehreren Reinmethanol-Kolonnen abgetrennt.

Für die Synthese von Methanol aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlendioxid treten keine schwierigen Abwasser- oder Abgasprobleme auf. Die geringen Mengen an Leckgasen, die bei den Kompressoren auftreten, sowie die bei der Entspannung und Destillation des Rohmethanols freiwerdende Lösegase und der Vorlaufmethanol werden als Heizgas verwendet. Lediglich das bei der Destillation anfallende Reaktionswasser muss durch Destillation gereinigt werden bevor es einer biologischen Nachreinigung zugeführt wird [Marschner & Möller 1978, Marschner & Möller 1983].

Verwendung

Mehr als die Hälfte des weltweit erzeugten Methanols wird zu Formaldehyd verarbeitet, welches die Basis für die Herstellung von Harnstoff-, Phenol- und Melaminharzen darstellt.

Der zweitgrößte Anteil fließt in die Herstellung von MTBE (Methyl-tertiär-Butylether) als Kraftstoffzusatz zur Verbesserung der Klopfestigkeit und mengenmäßig an dritter Stelle liegt die Herstellung von Essigsäure.

Im Jahr 2002 wurden weltweit 30E6 t Methanol produziert.

Dreiviertel des weltweit erzeugten Methanols fließt in diese drei Produkte.

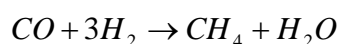
Weitere Anwendung findet Methanol als Veresterungskomponente (z.B. zur Herstellung der Polyestervorprodukte Dimethylterephthalat (DMT) und Methylmethacrylat (MMA)), zur Herstellung von Methylaminen und Chlormethanen sowie der direkte Einsatz von Methanol als Lösungsmittel. DMT findet vorwiegend Anwendung im Fasersektor und MMA wird großteils für die Herstellung von Plexiglas genutzt.

Die zukünftige Entwicklung geht in Richtung Methanolumwandlungstechnologien, die die Herstellung von Treibstoffen als auch petrochemischen Basisprodukten ermöglichen [Marschner & Möller 1978].

Die im Laufe des Projekts Polygeneration weiterverfolgten Produkte stellen Essigsäure, Dimethylether, Dimethylcarbonat und Formaldehyd dar, da für deren Herstellung der Bedarf an weiteren Komponenten, die zugekauft werden müssen, gering ist [Fiedler et al 2003].

3.2.2.3 BioSNG (Synthetic Natural Gas)

Hauptreaktion der Methanierung ist die stark exotherme Umwandlung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Methan.



Die Methanierungsreaktion läuft vorteilhaft bei Temperaturen von 250-400 °C und vergleichsweise niedrigen Drücken von 2-10 bar ab. Um eine Verschiebung des Gleichgewichts zu den Ausgangsstoffen zu vermeiden, ist eine effiziente Wärmeabfuhr erforderlich, was durch mehrstufige, adiabate Reaktoren oder durch einen Wirbelschichtreaktor mit interner Kühlung erreicht werden kann.

Als Katalysator hat sich Nickel bewährt, wobei Ni-Katalysatoren äußerst empfindlich gegenüber Schwefelkomponenten im Gas sind. Die bei der Biomassevergasung erzielbaren H₂/CO-Verhältnisse im Synthesegas liegen im Bereich 0,7 bis 1,8, also deutlich niedriger als die für die Methanierung wünschenswerten Verhältnissen von 3. Dies spielt aber eine untergeordnete Rolle, da gleichzeitig im Reaktor auch die Wassergasreaktion (Shift-Reaktion) abläuft.

Das Rohproduktgas der Methanierung enthält neben dem primär gewünschten Methan insbesondere Wasserdampf und Kohlendioxid und zum kleinen Teil noch restlichen Wasserstoff. Diese Komponenten müssen zur Erfüllung der Norm sowohl für eine mögliche Verwendung als Pkw-Kraftstoff für Erdgasfahrzeuge wie auch für die Einspeisung in ein Erdgasnetz entfernt werden. Dafür stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung, allerdings stellt die Optimierung dieses Prozessschritts noch ein aktuelles Forschungsthema dar.

Die Reaktionsbedingungen sowie die Katalysatoren der einzelnen Syntheseverfahren in der Tabelle 3 im Überblick zusammengestellt.

Tabelle 3: Zusammenfassung von Reaktionsbedingungen und Katalysatoren der betrachteten Syntheseverfahren [Fürnsinn & Hofbauer 2007]

Synthese	H ₂ /CO	Katalysator	Druck in bar	Temperatur in °C
Fischer-Tropsch	1,5-2	Fe, Co	20-30	200-250
Methanol	2	Zn/Cr, Cu/Zn	50-100	220-300
BioSNG	3	Ni/Mg	2-10	250-400

3.2.3 Herstellungsverfahren Basisprodukte aus Biomasse

3.2.3.1 Allgemeine Gaskonditionierungsschritte

Um hohe Umsätze und eine möglichst hohe Ausbeute im Syntheseschritt zu gewährleisten, sollte das Produktgas (abgesehen von der bereits oben diskutierten Reinheit) eine möglichst optimale Zusammensetzung aufweisen. Kriterien hierfür sind insbesondere:

- **H_2 :CO-Verhältnis**: typischerweise zwischen 1,5-3
- **Anteil an Inertstoffen**: möglichst gering, besonders für Gasrecycling

Für den Fall, dass die Gaszusammensetzung nach der Vergasung nicht den Anforderungen entspricht, kann im Zuge der Produktgaskonditionierung nachgebessert werden.

a) Einstellung des Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnisses

Zur Einstellung des Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid kann die homogene Wassergasreaktion (englisch: water-gas-shift-reaction) genutzt werden. Hierbei wird Kohlenmonoxid mittels Wasserdampf bei 200-300°C in Wasserstoff übergeführt, wodurch ein Mangel an H_2 ausgeglichen werden kann.



Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann auch Wasserstoff in CO umgewandelt werden (reverse water-gas-shift reaction).

b) Reformieren von gasförmigen Kohlenwasserstoffen

Als erste Maßnahme zur Verringerung von Interstoffen im Synthesegas dient das Überführen gasförmiger Kohlenwasserstoffe (vor allem Methan, Ethan, Ethen, Propan), die im Zuge der Vergasung mit bis zu 10 Vol% im Produktgas vorliegen können, in Synthesekomponenten CO und H_2 . Am Beispiel Methan sieht die Reaktion wie folgt aus:



Gerade bei der bei niedrigeren Temperaturen stattfindenden Dampfvergasung ist dieser Schritt von Bedeutung. Dies kann in Anlehnung an das Reformieren von Erdgas katalytisch bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ erfolgen und bietet zwei wesentliche Vorteile: Zum einen steht Kohlenstoff, der im Methan gebunden ist, nachher als CO für die Synthese zur Verfügung, was die Ausbeute an Kraftstoffen erhöht. Zum anderen enthalten die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe überdurchschnittlich viel Wasserstoff, sodass einhergehend eine Erhöhung des H_2 :CO-Verhältnisses erfolgt. Somit kann in vielen Fällen sogar vollständig auf eine Shift-Reaktion verzichtet werden.

Zu beachten ist, dass nicht in allen Fällen, in denen Kraftstoffe aus Biomasse erzeugt werden sollen, die reine Maximierung der Treibstoffmenge angestrebt wird. Für die Koproduktion von Strom und Wärme kann der Methanierungsschritt gegebenenfalls entfallen.

c) Entfernung von CO_2

Kohlendioxid, das im Zuge der Vergasung mit bis zu 30 Vol% im Produktgas vorliegt, kann für die meisten Synthesereaktionen als weitgehend inert angesehen werden und hat somit

negative Auswirkungen auf den Konversionsschritt bzw. die Gaszyklisierung. Darüber hinaus erhöht sich im Falle der atmosphärischen Vergasung die Gasmenge, wodurch sich die zu leistende Kompressionsarbeit stark erhöht. Aus diesen Gründen kann eine zumindest teilweise Entfernung von CO₂ – günstigstenfalls gemeinsam mit H₂S – erfolgen.

3.2.3.2 Wärmetechnische Verschaltung

Besondere Bedeutung kommt der Nutzung der im Zuge des Prozesses anfallenden Wärmeströme zu. Dies gilt unabhängig vom herzustellenden Produkt, die genauen Schaltungen müssen aber individuell an den Prozess angepasst werden. Ohne auf die Details aller Prozesse einzugehen, sollen einige Gemeinsamkeiten aller Systeme aufgezeigt werden.

Große Mengen an Wärme fallen bei der Kühlung des Produktgases nach dem Vergaser sowie bei der Kühlung des Rauchgases des Verbrennungsteils der Dampfvergasung an. Diese können großteils zur Stromerzeugung bzw. zur Deckung des Energiebedarfs endothermer Reaktionsschritte genützt werden. Ebenso sind die evaluierten Reaktionsschritte stark exotherm, sodass auch hier eine Nutzung zur Wärmebereitstellung gewählt wurde.

Eine im Hinblick auf eine maximale Wertschöpfung günstige Wärmenutzung ist die Erzeugung von Strom durch Wärmekraftmaschinen. Dazu stehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung, von denen der Dampfprozess die bekannteste ist. Allerdings sind Dampfprozesse im kleinen Leistungsbereich meist unwirtschaftlich. Zudem erschwert die Komplexität der Wärmeströme in einer Biomasse-Syntheseanlage, die durch das Anfallen von Hochtemperaturwärme an mehreren unterschiedlichen Prozessstellen gekennzeichnet ist, die Auslegung des Dampfprozesses. Alternativ ist die Verwendung eines sogenannten Organic Rankine Cycle (ORC) möglich. Dieser gleicht vom Prozessablauf dem Dampfkraftprozess (Rankine Cycle). Statt Wasser werden jedoch organische Flüssigkeiten eingesetzt. Der Vorteil des ORC liegt darin, dass durch passende Wahl des Prozessmediums die Wärmezufuhr auf tieferen Temperaturniveaus stattfinden kann. Kompakte ORC-Einheiten sind am Markt erhältlich und wurden daher auch für diese Studie herangezogen.

Besonderer Wert wurde auf die Gewinnung von Fernwärme geachtet, um diese im technisch sinnvollen Rahmen bereitzustellen. Hierdurch lassen sich zum einen hohe Brennstoffnutzungsgrade erreichen, aber auch die Wirtschaftlichkeit der Anlage kann signifikant verbessert werden. Nicht zuletzt aufgrund der Tatsache, dass die Nutzung von biogenen Rohstoffen letztendlich stets eine Reduktion der Umweltbelastung durch nicht-geschlossene Kohlenstoffkreisläufe anstrebt, ist eine maximale Nutzung der Biomasseenergie von größter Bedeutung. So kann durch die Auskopplung von Fernwärme CO₂ eingespart werden, das andernfalls über (zumeist fossile) Energieträger zur Wärmebereitstellung emittiert würde. Durch die Förderung von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen im Ökostromgesetz ergibt sich außerdem ein wirtschaftlicher Vorteil.

Daher wurde – nicht zuletzt auf Anregung des Projektpartners aus der Holzverarbeitenden Industrie – in allen Prozessen eine entsprechende Fernwärmebereitstellung inkludiert.

Alle obig beschriebenen Prozessschritte wurden, jeweils angepasst an die Besonderheiten der unterschiedlichen Basisprodukte, entsprechend in den Verfahren implementiert.

3.2.3.3 „Polygeneration“-Strategie versus „Fuel-orientation“-Strategie im Bereich von Syntheseprodukten aus Biomasse

Charakteristikum thermo-chemischer Konversionsprozesse, die zur Erzeugung synthetischer Biokraftstoffe Verwendung finden, ist das Anfallen einer Reihe von Nebenprodukten, insbesondere von Wärme unterschiedlicher Temperaturniveaus. Diese kann – besonders im Lichte größtmöglicher Brennstoffnutzung und maximaler CO₂-Einsparung – bei Vorliegen entsprechender Infrastruktur und Nachfrage einerseits als Fernwärme genutzt und als Produkt verkauft werden. Darüber hinaus ergibt sich aus den im Prozess anfallenden hohen Temperaturniveaus die Möglichkeit, elektrischen Strom mittels Wärmekraftmaschinen zu erzeugen. In Abhängigkeit von der Bewertung dieser Koppelprodukte können unterschiedliche Produktionsstrategien unterschieden werden.

Werden Strom und Wärme als reine Nebenprodukte betrachtet, so ergibt sich eine auf maximierte Kraftstoffausbeute angelegte „fuel orientation“ Strategie (Abbildung 8). Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, durch Verbrennung des nicht umgesetzten Synthesegases bzw. nicht erwünschter Syntheseprodukte oder durch Teilverbrennung von frischem, vorgereinigtem Synthesegas gezielt Strom und Fernwärme zu erzeugen. In diesem Fall ergeben sich dem Syntheseprodukt gleichwertige Produkte und eine neue Gestaltungs- und Optimierungsmöglichkeit im System. Diese auf mehrere Produkte ausgelegte „Polygeneration“-Strategie soll in diesem Beitrag vorgestellt werden (Abbildung 8).

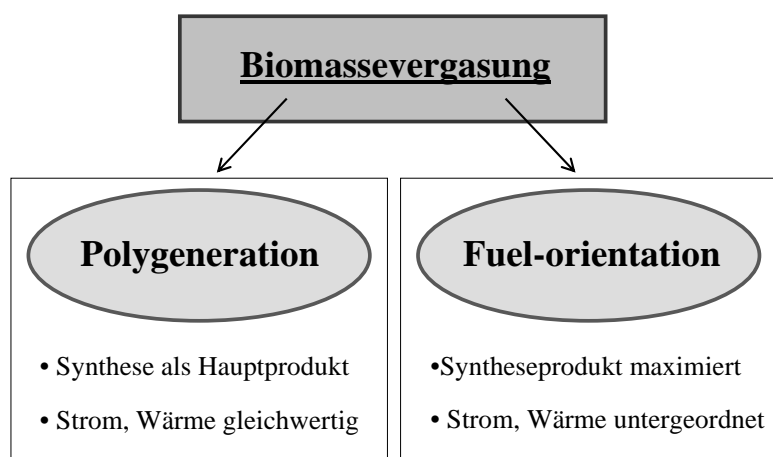


Abbildung 8: Produktstrategien zur Gewinnung von Synthesekraftstoffen aus Biomasse [Fürnsinn & Hofbauer 2007]

Hauptargument für die „Polygeneration“-Strategie ist die Erhöhung der Flexibilität im Prozess. Einerseits ergibt sich so die Möglichkeit, elektrischen Strom, für den in vielen Ländern Förderungen in Anspruch genommen werden können, zu einem attraktiven Preis zu verkaufen oder durch den Verkauf von Fernwärme die sonst als Kosten anfallende Niedertemperaturkühlung zu ersetzen. Zum anderen kann die Syntheseeinheit in bestehende Produktionsbetriebe, in denen beispielsweise ein biogener Abfallstoff anfällt, integriert werden, um Eigenverbräuche an Strom oder Wärme zu decken. Gerade im Lichte der noch in einer frühen Entwicklungsstufe stehenden Synthesekraftstoffe aus Biomasse kann so auch die Komplexität der Systeme reduziert werden, indem beispielsweise auf das Reformieren des Produktgases und das Rezyklieren des Offgases bei der Fischer-Tropsch Synthese verzichtet wird und diese niedrigen Kohlenwasserstoffe sowie das nicht umgesetzte Synthesegas in einem Gasmotor in elektrische Energie umgewandelt werden.

Gerade im kleineren Leistungsbereich kann damit eine kosteneffiziente Gewinnung eines Energieportfolios, das neben Strom und Fernwärme insbesondere hochwertige synthetische Kraftstoffe umfasst, erreicht werden.

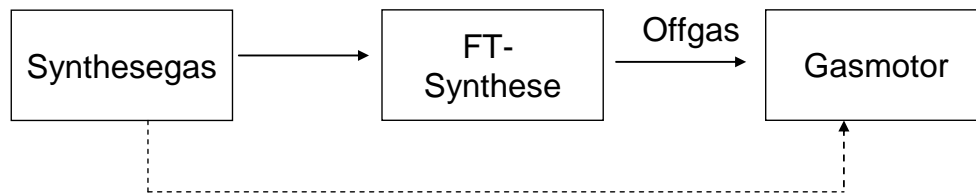
Im Zuge dieses Projekts wurde für die Basisprodukte jeweils eine Anlage mit Fuel-orientation sowie eine mit Polygeneration untersucht.

3.2.3.4 Verfahren zur Herstellung von Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe

Fuel-orientation Konzept

Beim Fischer-Tropsch fuel orientation Konzept ergibt sich aufgrund der gewünschten Maximierung des Syntheseproduktes die Notwendigkeit, alles Produktgas für die Synthese aufzureinigen. Dabei ist zu beachten, dass Methan und andere höhere Kohlenwasserstoffe, die nach der Biomassevergasung im Produktgas verbleiben, hinsichtlich der FT-Synthese inert sind. Da sich allerdings dadurch aufgrund der erheblichen CH_4 -Konzentrationen im Gas die Ausbeute stark vermindert, muss ein Reformierschritt in die Gasreinigung integriert werden. Dies bedeutet, dass höhere Kohlenwasserstoffe (einschließlich Teere) in die Synthesekomponenten H_2 und CO umgewandelt werden. Die Energie hierzu wird durch die Verbrennung von Produktgas und/oder Offgas der FT-Synthese bereitgestellt.

Weiters ergibt sich für die Fuel orientation, dass das Alternativprodukt Strom prinzipiell nur über die Sekundärstromerzeugung in einem ORC bzw. durch Verbrennung von nicht umgesetztem Synthesegas/gasförmigem FT-Produkt erfolgt. Nur für den Fall, dass diese Menge nicht ausreicht, wird auch frisches Synthesegas zugefeuert. Wärme wird jedenfalls als reines Nebenprodukt angesehen. Diese Vorgehensweise ist in der folgenden Abbildung dargestellt: Die strichliert dargestellte Verbrennung von Synthesegas ist bei der Fuel-orientation durch den Eigenstrombedarf bestimmt, bei der Polygeneration ergibt sich daraus das Produktverhältnis Strom zu Fischer-Tropsch Produkt.



In Abbildung 9 ist ein Blockfließbild des FT-Fuel orientation Verfahrens gezeigt.

Polygeneration-Konzept

Das Polygeneration-Konzept unterscheidet sich vom Fuel-orientation Konzept dahingehend, dass nicht mehr das gesamte Synthesegas zur Synthese genutzt wird. Vielmehr wird ein Teil des Produktgases nach der 1. Stufe der Gasreinigung, in der die für eine Verstromung im Gasmotor schädlichen Komponenten abgetrennt werden, aus der Synthesekette entnommen. Dieses Gas wird sodann im Gasmotor umgesetzt, wo neben elektrischer Energie auch Fernwärme gewonnen wird. Der Unterschied liegt in der Menge an Gas, das entnommen wird: während im Fuel-orientation Szenario lediglich der Eigenverbrauch gedeckt wird, wird in diesem Fall eine Nettostrommenge von 5 MW_{el} gefordert. Das verbleibende Gas wird wie bei der maximierten Kraftstoffproduktion in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, wobei die gasförmigen Komponenten wiederum verstromt werden.

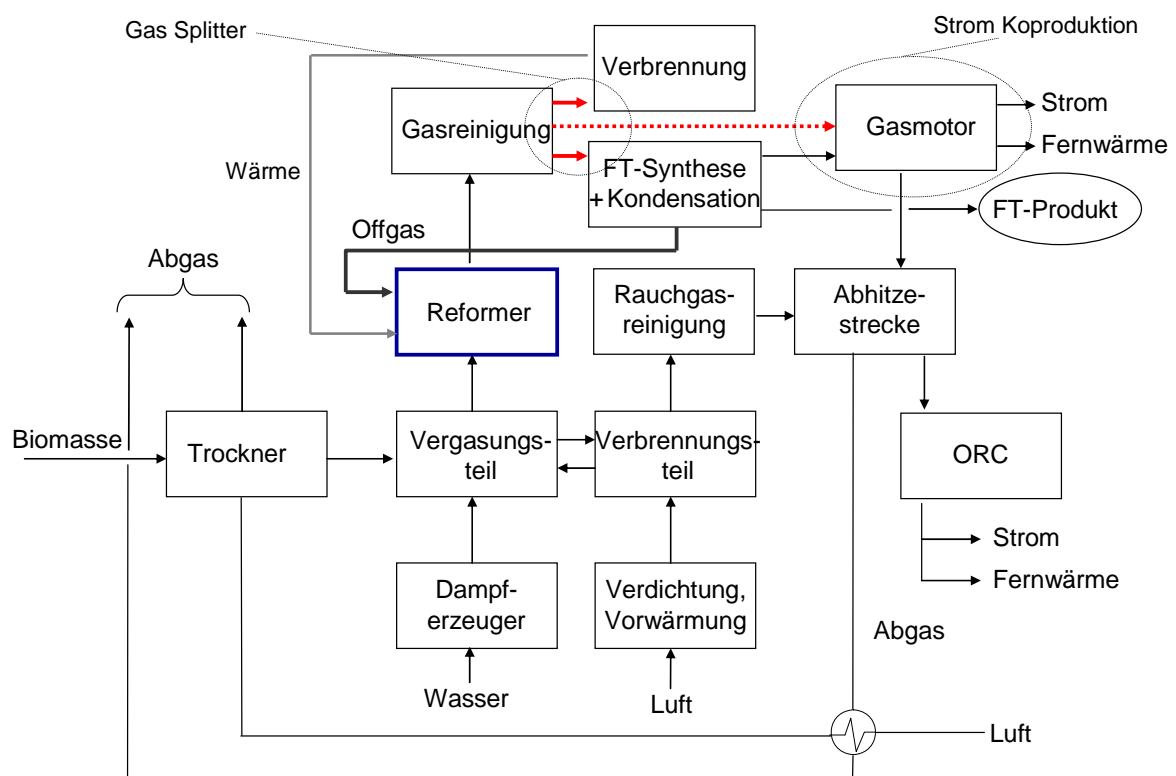


Abbildung 9: Blockfließbild eines Verfahrens zur Gewinnung von Fischer-Tropsch Kraftstoffen aus Biomasse

3.2.3.5 Verfahren zur Herstellung von Methanol

Die Verfahren zur Herstellung von Methanol entsprechen grundsätzlich jenen der Fischer-Tropsch Synthese. Auch hier kann wieder zwischen Fuel-orientation und Polygeneration unterschieden werden, wobei dieselben Unterschiede gegeben sind. Auch hier soll einmal das Syntheseprodukt maximiert, und andernfalls eine Nettostromproduktion von 5 MW erreicht werden.

Hinsichtlich der Synthese ergibt sich gegenüber der Fischer-Tropsch Synthese ein Unterschied: da in einem Durchlauf aus thermodynamischen Gründen ein maximaler Umsatz von 50% erreicht werden kann, muss hier das nicht umgesetzte Synthesegas nach Auskondensieren von Methanol und Wasser wieder komprimiert und rückgeführt werden. Ansonsten schließt an die Synthese eine Rektifikation der Produkte an.

Insgesamt entspricht das Blockfließbild für Methanol jenem der FT-Synthese, die Unterschiede sind vor allem in der Reaktionstechnik des Syntheseschrittes zu finden.

3.2.3.6 Verfahren zur Herstellung von BioSNG

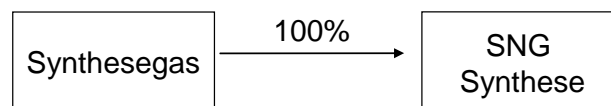
Wie bei den anderen Syntheseprodukten wurde auch beim BioSNG eine Unterteilung in Fuel-orientation und Polygeneration vorgenommen, allerdings mit einigen Unterschieden in der Prozessführung.

Zunächst kann im Falle der BioSNG-Erzeugung auf ein Reformieren des Produktgases verzichtet werden, da während der Vergasung gebildetes Methan bereits das gewünschte Endprodukt darstellt.

Zudem kann bei geeigneter Prozessführung das Synthesegas weitgehend vollständig umgesetzt werden, sodass eine Verstromung von Offgas in einem Gasmotor nicht vorzusehen ist. Daher erfolgt die Stromerzeugung in diesem Fall nur sekundär über einen ORC (organic rankine cycle).

Fuel-orientation

In diesem Fall wird das Synthesegas ausschließlich für die Synthese genutzt:



Das entsprechende Blockfließbild ist nachfolgend in der Abbildung 10 dargestellt:

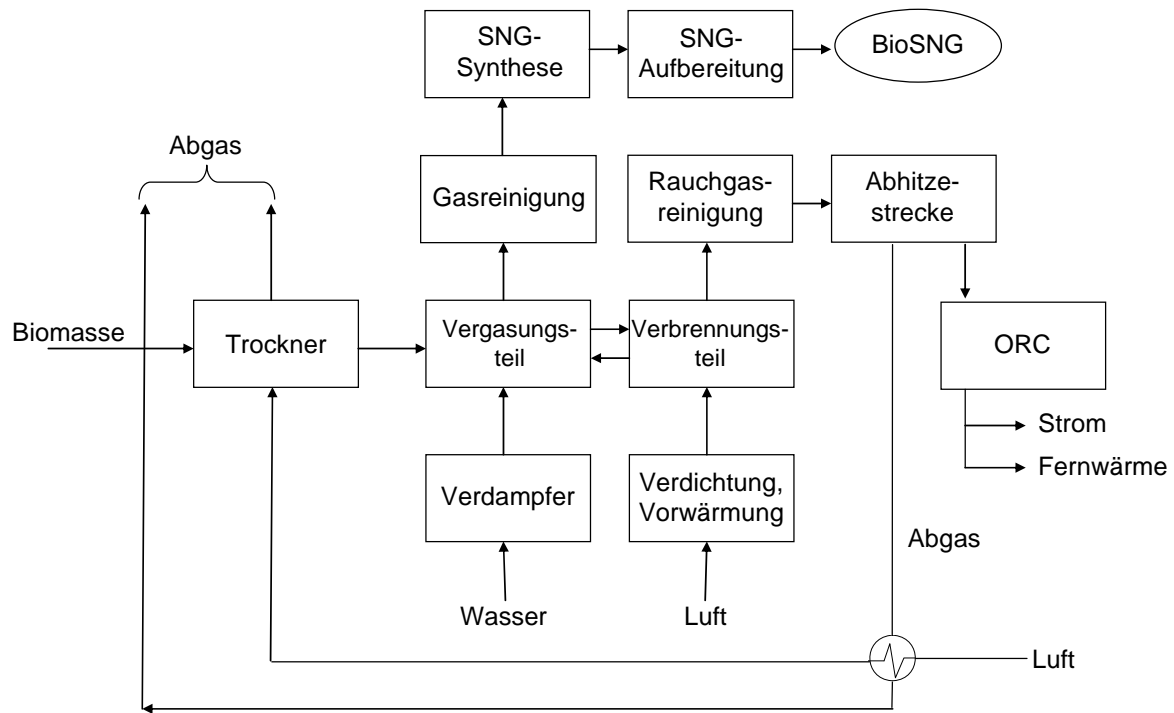
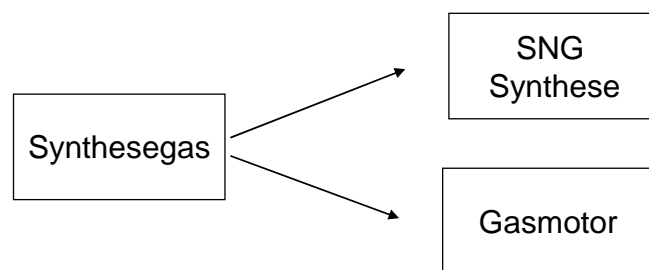


Abbildung 10: Blockfließbild eines Verfahrens zur Herstellung von BioSNG aus Biomasse (Fuel-orientation)

Polygeneration

Im Falle von Polygeneration muss mangels anderer Restgase auf frisches Synthesegas zur Stromerzeugung zurückgegriffen werden. Dies bedeutet, dass Gas nach der 1. Reinigungsstufe aus dem Prozess herausgezogen wird und anschließend im Gasmotor verstromt:



Damit ergibt sich folgendes Blockfließbild (Abbildung 11):

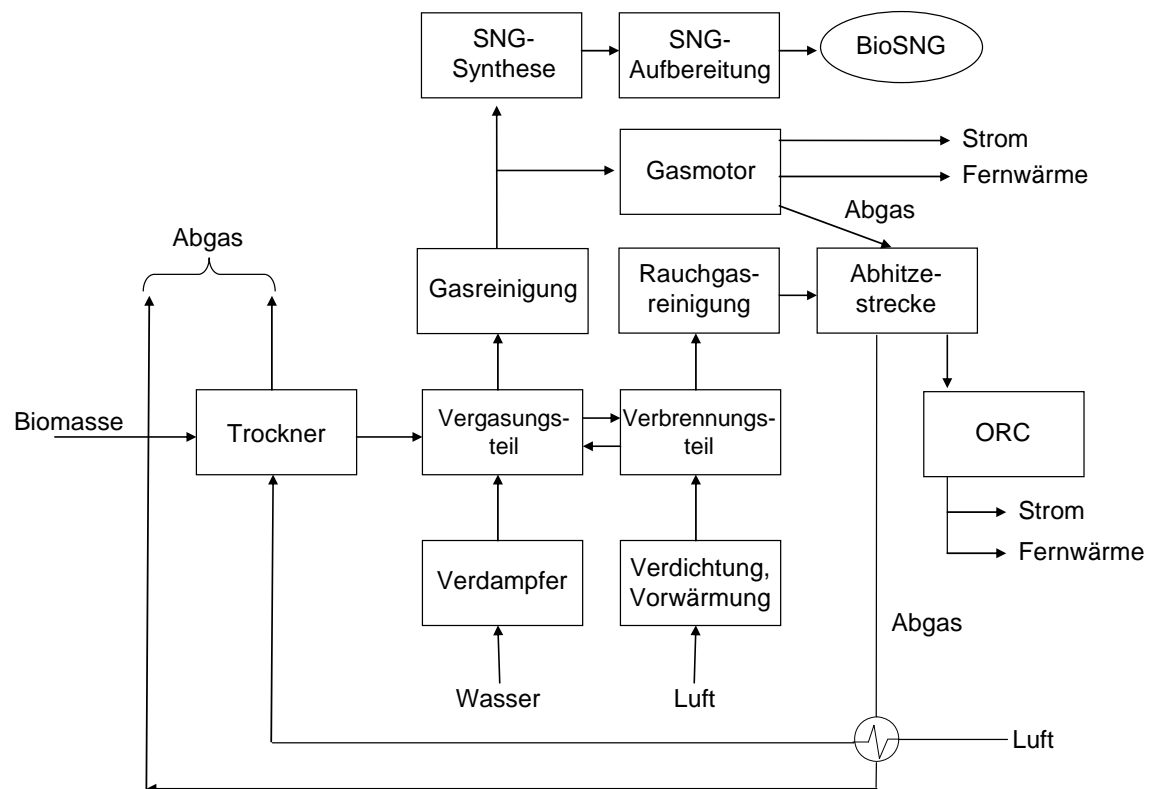


Abbildung 11: Blockfließbild eines Verfahrens zur Herstellung von BioSNG, Strom und Wärme aus Biomasse (Polygeneration)

Wichtigster Unterschied ist der Gasmotor, in dem Strom und Wärme gewonnen werden. Das heiße Abgas kann sodann zudem zur Sekundärstromerzeugung genutzt werden.

3.3 Prozesssimulation (Basisprodukte)

Für die im Kapitel 3.2 festgelegten Verfahren werden Massen- und Energiebilanzen erstellt und die wichtigsten Betriebsparameter (Drücke, Temperaturen), Mengen an Reststoffen, Emissionen, Eigenverbrauch, etc. ermittelt. Weiters werden hier Wirkungsgrade für die einzelnen Prozessstufen und für den Gesamtprozess ermittelt. Zur Durchführung wird das Prozesssimulationsprogramm IPSEpro verwendet.

Die Vorgehensweise umfasst daher:

- *Darstellung von Grundlagen zur Prozesssimulation*
- *Darstellung der Verfahrensfließbilder in IPSEpro*
- *Optimierung der Verfahren*
- *Technische Analyse und Auslesen von Massen- und Energiebilanzen*

3.3.1 Grundlagen

Die derzeit existierenden Simulationsprogramme zur Lösung verfahrenstechnischer Aufgabenstellungen können grob in stationäre Fließbild-Simulationsprogramme und instationäre Simulationsprogramme dynamischer Prozesse eingeteilt werden. Bei den instationären Programmen werden zeitliche Änderungen bestimmter Prozessparameter einbezogen, während stationäre Simulationen nur einen bestimmten Zeitpunkt abbilden. Übertragen auf die Energietechnik können dynamische Programme zur Beschreibung des An- und Abfahrens einer Anlage sowie für dynamische Parametervariationen, stationäre hingegen für die Abbildung stabiler Betriebspunkte verwendet werden. Da in der Prozessbewertung energietechnischer Innovationen vor allem das Verhalten im stationären Betrieb von Bedeutung ist, soll auf die instationären Simulationsprozesse nicht weiter eingegangen werden.

Stationäre Fließbild-Programme stellen den verfahrenstechnischen Prozess analog zu gewöhnlichen Fließbildern als ein Netzwerk von Stoffströmen dar, in dessen Knoten sich die einzelnen Operationen (auch: Units; z.B. Reaktoren, Turbinen, Wärmetauscher, etc.) befinden. Die mathematische Beschreibung der Stoffströme erfolgt dabei mittels deren chemischen, physikalischen bzw. thermodynamischen Größen, die Operationen werden durch (Bilanz-)Gleichungen für Stoffströme und -umwandlungen, Energien und Impulse sowie mithilfe von Beziehungen für relevante thermodynamische Eigenschaften (z.B. isentropische Wirkungsgrade) dargestellt. Bei stationären Simulationen werden oft nur geringe konstruktive Details berücksichtigt. Apparate werden vielmehr weitgehend abstrahiert, sodass beispielsweise bei einer Rektifizieranlage der Kolonnentyp unberücksichtigt bleibt und nur die Anzahl theoretischer Trennstufen in das Modell einfließt.

Ogleich sich die verwendeten stationären Simulationsprogramme untereinander zum Teil deutlich unterscheiden, können einige gemeinsame Elemente identifiziert werden, die allen Fließbild-Programmen gemeinsam sind:

- Modellbibliotheken für Stoffdaten und Grundoperationen
- Schnittstellen zu Datenbanken, insbesondere für die Stoffeigenschaften
- Numerische Unterprogramme zur Berechnung
- Verfahrenstechnisch orientierte Ein- und Ausgabeoberflächen
- Programmierfunktionen

Zur Berechnung sind grundsätzliche Eingaben notwendig, die meist in benutzerfreundlichen Oberflächen vorgenommen werden können. Diese umfassen:

- Vor-Nach-Informationen, also die Reihenfolge der einzelnen Units
- Daten der Grundoperationen durch Zuweisen von Modellen (z.B. Gegenstrom-Wärmetauscher)
- Definition der Eingangs- und Ausgangsströme von Apparaten
- Stoffdaten, meist durch Zuweisen eines Modells (z.B. Wasser) und Angabe der Stromparameter (Druck, Temperatur, ...)

3.3.2 Das Computersimulationsprogramm IPSEpro

IPSEpro ist ein gleichungsorientiertes, stationäres Fließbild-Simulationsprogramm, das für die Kraftwerkstechnik konzipiert wurde. Ein wesentlicher Vorteil von IPSEpro ist die hohe Flexibilität durch den modularen Aufbau, sowie die gute Anwenderfreundlichkeit und die kurzen Rechenzeiten.

Das Programmpaket IPSEpro besteht im Wesentlichen aus zwei für den Benutzer bedeutenden Teilen: einerseits aus dem Process Simulation Environment (PSE) und dem Model Development Kit (MDK). Dazu kommt noch der Kernel, die Recheneinheit des Programms. Diese Grundstruktur ist in der Folge schematisch dargestellt.

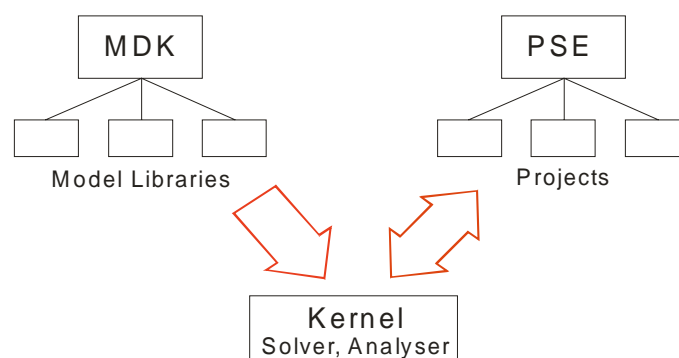


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Grundstruktur des Computer-Simulationsprogrammes IPSEpro

Zum Berechnen einer Simulation werden Informationen über die Anordnung der Komponenten im Prozess aus der Anwenderoberfläche PSE, sowie gewisse Prozessparameter, Stoff- und Apparatedaten aus der Modellbibliothek geladen und im Kernel mittels eines Lösungsalgorithmus verarbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse werden danach wieder im PSE ausgegeben.

Das PSE umfasst die graphische Windows-Benutzeroberfläche von IPSEpro, in der der Prozess („Project“) nachgebildet wird und sämtliche Informationen eingegeben werden können.

Neben der einfachen Abbildung von Prozessen und der Eingabe von Parametern ist eine entsprechende Modellbibliothek erforderlich, in der sämtliche Grundinformationen über die verwendeten Apparate und Ströme festgelegt sind. Diese Modellbibliothek kann vom Anwender in einem eigenen Editor, dem Model Deveolpment Kit (MDK) erstellt bzw. verändert werden.

Das Basispaket des Herstellers beinhaltet eine Standard-Modellbibliothek, die alle wesentlichen Komponenten für die Abbildung konventioneller Kraftwerke umfasst. Damit können Stoffströme entweder aus reinem Wasser (Dampf) oder einem Gasgemisch berechnet werden, wobei die Stoffe Ar, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO, CO₂, N₂, H₂, H₂O, H₂S, O₂ und SO₂ zur Verfügung stehen und mittels der idealen Gastheorie modelliert werden. Für die Stoffe der Standard-Modellbibliothek ist eine passende Stoffdatenbibliothek im Programmpaket enthalten. Bei Erweiterung der Modellbibliothek um zusätzliche Stoffe besteht die Möglichkeit, benutzerdefinierte Stoffdatenbibliotheken anzulegen. Neben der Lösung der Massen und Energiebilanzen ermöglichen die Modelle der Apparate auch das Definieren von Beziehungen für chemische Umwandlungen und empirische Zusammenhänge.

Am Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien wurde und wird die von IPSEpro bereitgestellte Modellbibliothek durch neu geschaffene ersetzt, die kontinuierlich überarbeitet und erweitert werden. Mit der für diese Arbeit verfügbaren Bibliothek ist es möglich, Vergasungsprozesse und auch chemische Synthesen wie die Fischer-Tropsch Synthese oder die Methanisierung zu modellieren. Dazu wurden sowohl die notwendigen Komponenten programmiert, wie auch Stoffdaten für gasförmige (HCl) und feste (z.B. CaO) Stoffe sowie organische Stoffgemische (z.B. Teer) hinzugefügt.

Eine besondere Herausforderung bestand in der Modellierung der Vielzahl an Produkten (Kohlenwasserstoffe bis C₄₀), die im Zuge der Fischer-Tropsch Synthese als Primärprodukte erhalten werden, sowie die Ergänzung um alkoholische Syntheseprodukte wie Methanol.

Hintergrund der Adaptionen war und ist die Simulation von Prozessen der Biomassevergasung für die laufende Forschungsarbeit.

3.3.3 Allgemeine Parameter und Einstellungen

Die Simulation der oben beschriebenen Anlagenkonzepte erfolgt unter Verwendung gewisser Parameter, die in allen Berechnungen und für alle Verfahren gleich gesetzt wurden. Diese sollen in der Folge aufgelistet werden. Die Werte stammen aus einschlägigen Lehrbüchern, wurden bei Herstellern recherchiert oder basieren auf Erfahrungswerten von Kollegen und Projektpartnern.

Für die Simulation wurden Umgebungsbedingungen gewählt, wie sie im Jahresmittel an einem als realistisch befundenen Standort einer möglichen Polygeneration-Anlage vorliegen. Daher wurden als Referenzwerte 10°C, 1 bar und eine relative Luftfeuchtigkeit von 50% gewählt.

Die thermische Leistung wurde jeweils auf 50 MW gesetzt (Brennstoffwärmeleistung der zugeführten, feuchten Biomasse). Die sich dabei ergebenden Fernwärmeleistungen und Strom- sowie Produktausbeuten ergeben sich aus der Simulation.

Aufgrund von Korrosionsproblemen wird in der Praxis meist eine Rauchgastemperatur von 120°C am Kamin verlangt, sodass dieser Wert auch in der Simulation eingehalten wurde.

Die angegebenen energetischen Wirkungsgrade beziehen sich jeweils auf die dem Prozess über die Biomasse zugeführten Brennstoffenergie.

Um eine objektive und einfache Bewertung zu gewährleisten, wurde für alle Anlagenkonzepte der gleiche Brennstoff verwendet. Modelliert wurde ein an Waldholz angelehnter Brennstoff mit einem Wassergehalt von 30 Gew.%, was einen realistischen Mittelwert darstellt. Folgende Elementaranalyse wurde verwendet:

Tabelle 4: Elementare Zusammensetzung des für die Simulation der Anlagenkonzepte verwendeten Brennstoffs (Werte gerundet); wf ... wasserfrei [Fürnsinn 2007]

Wassergehalt	30% (vor Trockner)
Asche	2 Gew% (wasserfrei)
Element	Gew% (wasserfrei)
C	48,02
H	6,08
O	43,33
N	0,49
S	0,05
Heizwert (wasserfrei)	17,8 MJ/kg
Heizwert (feucht)	11,7 MJ/kg

Fischer-Tropsch Synthese

Für die Berechnung der Produktverteilung der Fischer-Tropsch Synthese wurde das in der Literatur sehr verbreitete Anderson-Schultz-Flory (ASF)-Modell verwendet. Obgleich in manchen Fällen Abweichungen von diesem Modell in Experimenten gemessen wurden, stellt es einen Standard für die Beschreibung der FT-Produktverteilung dar und wurde daher für diese Studie herangezogen. Kritischer Faktor im ASF-Modell ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α , die insbesondere die mittlere Kettenlänge der Produkte bestimmt und somit auch die Rentabilität des Verfahrens wesentlich beeinflusst. α hängt von den Betriebsbedingungen, dem Katalysator, etc. ab. In Ermangelung eingehender experimenteller Untersuchungen wurde jedoch auf eine konstante Kettenwachstumswahrscheinlichkeit aus der Literatur zurückgegriffen.

Für die Berechnungen wurde ein realistischer Wert von 0,85 gewählt. Als Synthesebedingungen wurden der Literatur entsprechend typische Prozessparameter der FT-Niedertemperatursynthese gewählt. Demnach wurde ein Druck von 25 bar und eine Temperatur von 220°C verwendet.

Die Vielzahl der im Zuge der Synthese erhaltenen Reaktionsprodukte wird wie in der Erdölchemie in Produktgruppen zusammengefasst. Dementsprechend werden in den Ergebnistabellen keine Einzelsubstanzen, sondern die Produktklassen Benzin, Diesel und Wachse genannt. Diese wurde entsprechend der in der Raffinerietechnik üblichen Einteilung nach Siedebereichen gruppiert.

Die angegebenen Massenströme verstehen sich als Rohproduktströme. Wachse können durch gezieltes und selektives Hydrocracken großtechnisch je nach Bedarf in Benzin oder Diesel umgewandelt werden, sodass die Wachsausbeuten ebenfalls als Produkte interpretiert werden können.

Methanolsynthese

Für die Methanolsynthese wurde der Simulation das Niedertemperaturverfahren zugrunde gelegt. Daher wurde ein Druckniveau von 50 bar gewählt. Die Reaktionstemperatur beträgt 250°C. Zu beachten ist die aus thermodynamischen Gründen erforderliche Kreislaufführung des Synthesegases, da nur ein CO-Umsatz von 50% in einem Durchlauf erreicht werden kann.

Nicht umgesetztes Synthesegas wird nach Kondensation von Methanol und Wasser wieder komprimiert und dem frischen Synthesegas zugemischt. Ein Teil des Gases muss dabei jedoch abgeführt werden. Dieses Gas wird sodann zur Wärmebereitstellung im Reformier / Teercracker genutzt.

Die Produktaufarbeitung erfolgt durch Rektifikation, wobei in der Simulation von einer theoretischen vollständigen Trennung der Produkte aus Vereinfachungsgründen

ausgegangen wird. Der Fehler im Hinblick auf die Massen- und Energiebilanzen scheint dabei vernachlässigbar.

BioSNG Synthese

Für die BioSNG-Synthese wurden ein Temperaturniveau von 280-300°C und ein Druck von 5 bar gewählt. Das erzeugte Gas muss vor der Einspeisung in ein Erdgasnetz bzw. vor Vertrieb über eine Tankstelle noch gereinigt werden. Neben der Kondensation von Wasser muss CO₂ abgetrennt werden. Dafür wurde in der Simulation ein Benfield-Wäscher mit anschließender Kondensation gewählt. Diese Option ist für die gewählte Größenordnung vielversprechend, allerdings sind in diesem Bereich zukünftig wohl noch weitere – auch experimentelle – Optimierungsanstrengungen erforderlich.

3.3.4 Ergebnisse – Wirkungsgrade

In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse der technischen Bewertung dargestellt. Die genannten Wirkungsgrade beziehen sich jeweils auf den unteren Heizwert der Biomasse. Neben der Angabe der Massenausbeuten der jeweiligen Produkte wurden auch die erhaltenen Produktmengen in deren üblicher Einheit (Liter, Kubikmeter) angeführt, da diese Werte im Alltag teilweise leichter zuordenbar sind.

Tabelle 5: Ergebnisse der mittels Computersimulation erhaltenen technischen Daten der Verfahrenskonzepte [Fürnsinn 2007].

		BioFiT	
		Fuel-orientation	Polygeneration
Biomasseinsatz			
Massenstrom - feucht	kg/h	15.320	15.320
Massenstrom - trocken	kg/h	10.724	10.724
Brennstoffwärmeleistung	kW	50.000	50.000
Syntheseprodukt			
	kg/h	2.034	1.394
	l/h	2.608	1.787
	Nm ³ /h	-	-
	kW	25.001	17.130
	t/Jahr	15.255	10.452
Elektrischer Strom (netto)			
	kW	0	5.000
Fernwärme			
	kW	15.270	17.471
Wirkungsgrade			
Synthese	%	50	34
Elektrisch (netto)	%	0	10
Thermisch	%	31	35
Gesamt	%	81	79

		Methanol	
		Fuel-orientation	Polygeneration
Biomasseeinsatz			
Massenstrom - feucht	kg/h	15.320	15.320
Massenstrom - trocken	kg/h	10.724	10.724
Brennstoffwärmeleistung	kW	50.000	50.000
Syntheseprodukt			
	kg/h	4.950	3.500
	l/h	6.290	4.447
	Nm ³ /h	-	-
	kW	27.390	19.360
	t/Jahr	37.125	26.250
Elektrischer Strom (netto)	kW	0	5.000
Fernwärme	kW	9.670	13.290
Wirkungsgrade			
Synthese	%	55	39
Elektrisch (netto)	%	0	10
Thermisch	%	19	27
Gesamt	%	74	75

		BioSNG	
		Fuel-orientation	Polygeneration
Biomasseeinsatz			
Massenstrom - feucht	kg/h	15.320	15.320
Massenstrom - trocken	kg/h	10.724	10.724
Brennstoffwärmeleistung	kW	50.000	50.000
Syntheseprodukt			
	kg/h	2.366	984
	l/h	-	-
	Nm ³ /h	3.360	1.320
	kW	30.923	13.080
	t/Jahr	17.741	7.380
Elektrischer Strom (netto)	kW	0	10.240
Fernwärme	kW	9.900	17.510
Wirkungsgrade			
Synthese	%	62	26
Elektrisch (netto)	%	0	20
Thermisch	%	20	35
Gesamt	%	82	82

Vergleicht man die erhaltenen Werte, so zeigt sich, dass im Falle der Fuel-orientation die Massenausbeute an Methanol am höchsten ist. Dies liegt vor allem daran, dass Methanol noch Sauerstoff im Molekül enthält, der bei den anderen bereits „entfernt“ wurde. Daher ist wohl die Massenausbeute an Fischer-Tropsch Produkt und BioSNG geringer, dafür jedoch der Energieinhalt dieser Produkte deutlich höher. Für alle energetischen Verwertungen ist daher nicht nur die reine Produktmenge maßgebend.

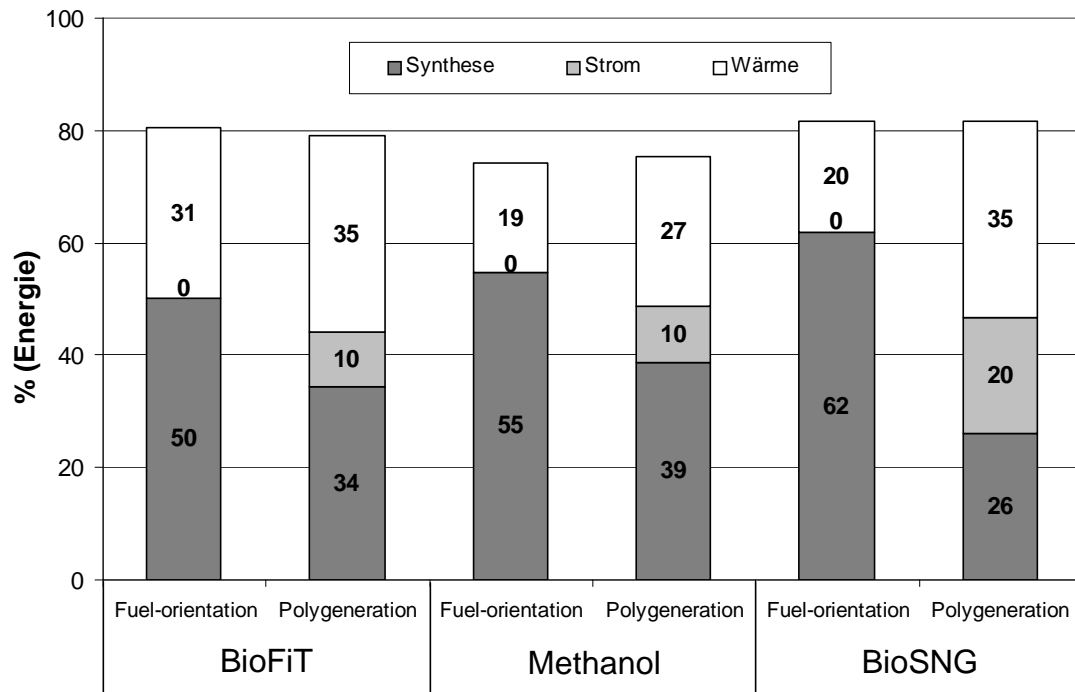


Abbildung 13: Energetische Wirkungsgrade der evaluierten Anlagenkonzepte [Fürnsinn 2007]

Um einen leichteren Vergleich der unterschiedlichen Verfahren zu ermöglichen, wurden die energetischen Wirkungsgrade in Form eines Diagramms (Abbildung 13) zusammengestellt.

Man erkennt, dass im Falle der Polygeneration wohl weniger Syntheseprodukt erzeugt wird, dafür aber elektrischer Strom in erheblichen Mengen ins Netz eingespeist werden kann.

Das Verhältnis aus Syntheseprodukt und Strom ist dabei in den gewählten Konzepten weitgehend flexibel und kann an die jeweiligen Erfordernisse angepasst werden. Die dargestellten Konzepte stellen daher Beispiele dar, von denen Abwandlungen mit geänderter Produktverteilung für andere Anlagen jederzeit möglich sind.

Für diese Studie wurde aufgrund der gewählten Anlagengröße stets von einer Nutzung der Niedertemperaturwärme als Fernwärme ausgegangen, was sich in hohen Gesamtwirkungsgraden widerspiegelt und eine vollständige Umwandlung des Rohstoffes ermöglicht.

3.4 Investitions- und Betriebskostenabschätzung

Basis für die Wirtschaftlichkeitsrechnung ist die Ermittlung der Betriebs- und Investitionskosten. Diese können auf Basis der Daten der Computersimulation ermittelt werden.

Folgende Schritte wurden im Rahmen dieses Kapitels durchgeführt:

- *Erheben der wesentlichen Daten (Stoffströme, etc.) aus der Prozesssimulation zur Ermittlung der Betriebskosten*
- *Erheben des Apparatebedarfs (Investitionskosten)*

Die Schätzung der Investitions- und Betriebskosten erfolgt basierend auf den Massen- und Energiebilanzen der einzelnen Anlagenkonzepte, die mittels Computersimulation ermittelt wurden. Hierzu kann zudem auf Know-how von vorhergehenden Studien sowie von Industrie- und Forschungspartnern zurückgegriffen werden. Wichtige Erfahrungswerte konnten auch aus den Daten der Demonstrationsanlage in Güssing gewonnen werden, in der Strom und Wärme seit Jahren erfolgreich aus Biomasse mittels Dampfergasung hergestellt werden. Für die sechs evaluierten Anlagenkonzepte der Basisprodukte ergeben sich die in der Tabelle 6 zusammenfassend dargestellten Investitions- und Betriebskosten (in Euro, jährlich).

Für die Berechnung der Zinsen wurden, wie bereits oben angeführt, ein Fremdkapitalzinssatz von 5 % und ein Fremdkapitalanteil von 100% angenommen.

Zu beachten ist, dass die hier erhobenen Kosten die Gesamtkosten der Anlage sind. Daraus müssen sodann erst die Herstellungskosten der einzelnen Produkte ermittelt werden, was im folgenden Kapitel (Kapitel 3.5) erfolgt.

Tabelle 6: Kostenstruktur der einzelnen betrachteten Verfahrenskonzepte [Fürnsinn 2007].

	BioSNG	
	Fuel orientation	Polygeneration
Investitionsvolumen (über 15 Jahre)	46.353.700	40.503.400
Jährliche Kosten		
Brennstoffkosten	6.000.000	6.000.000
Betriebsmittel	3.457.750	2.036.500
Reststoffkosten	165.000	153.750
Personalkosten	320.000	320.000
Wartungskosten	466.537	755.034
Abschreibung, Zinsen	5.415.482	4.731.994
Σ jährliche Kosten	15.824.769	13.997.278

	BioFiT	
	Fuel orientation	Polygeneration
Investitionsvolumen (über 15 Jahre)	42.788.222	40.890.300
Jährliche Kosten		
Brennstoffkosten	6.000.000	6.000.000
Betriebsmittel	1.431.100	1.082.388
Reststoffkosten	124.500	124.500
Personalkosten	320.000	320.000
Wartungskosten	497.882	618.903
Abschreibung, Zinsen	4.998.929	4.777.195
Σ jährliche Kosten	13.372.411	12.922.986

	Methanol	
	Fuel orientation	Polygeneration
Investitionsvolumen (über 15 Jahre)	46.595.778	39.088.021
Jährliche Kosten		
Brennstoffkosten	6.000.000	6.000.000
Betriebsmittel	862.127	838.270
Reststoffkosten	176.770	176.770
Personalkosten	320.000	320.000
Wartungskosten	670.660	750.880
Abschreibung, Zinsen	5.443.764	4.566.636
Σ jährliche Kosten	13.473.321	12.652.556

3.5 Wirtschaftlichkeit – Gestehungskosten für Syntheseprodukte

Dieses Kapitel beschreibt die Durchführung einer Wirtschaftlichkeitsrechnung unter Einbeziehung der in Kapitel 3.4 ermittelten Kosten und des Kapitaldienstes. Das bedeutet in diesem Zusammenhang die Ermittlung der notwendigen Verkaufspreise für die jeweiligen synthetischen Produkte, sodass ein wirtschaftlicher Betrieb möglich ist. Dabei werden die Einnahmen für Wärme- und Stromverkauf bzw. anderer Nebenprodukte berücksichtigt.

Die einzelnen Schritte der Ermittlung der Gestehungskosten für die Syntheseprodukte stellen sich auf Basis der vorhergehenden Kapitel wie folgt dar:

- *Festlegen der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen*
- *Ermittlung der Preise/Erträge der einzelnen Produkte*
- *Wirtschaftlichkeitsrechnung der Gesamtanlagen*
- *Kostenträgerrechnung der Hauptprodukte*

3.5.1 Berechnungsmethodik

In der Erfolgsrechnung werden die Erträge der Syntheseprodukte, der Stromerzeugung sowie der Wärmebereitstellung den dafür aufgewendeten Kosten gegenübergestellt.

Hiezu bestehen mehrere Möglichkeiten. In der Folge wird die in dieser Studie angewandte kurz beschrieben.

Erfolgsrechnung – Gesamtanlage

Hierbei werden die auftretenden Kosten der Gesamtanlage in aggregierter Form den Erlösen aus den einzelnen Produkten gegenübergestellt. So kann der Break-even-Point des Syntheseproduktes ermittelt werden, indem die Erlöse aus der Fernwärme- und Stromproduktion als Gutschrift berücksichtigt werden und somit jene Preisuntergrenze für das Syntheseprodukt ermittelt wird, bei dem die Gesamtanlage ausgeglichen bilanziert.

Darüber hinaus werden noch die Herstellungskosten der einzelnen Produkte berechnet. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein großer Teil der Kosten den Produkten nicht direkt zugerechnet werden kann (Gemeinkosten). Daher ist eine Kostenauflösung vorzunehmen, die in der Folge beschrieben wird. Zu beachten ist, dass die Syntheseprodukte sowie der elektrische Strom als Hauptprodukte angesehen werden, während die Fernwärme als Koppelprodukt betrachtet wird. Dies hat zur Folge, dass nur Strom und Syntheseprodukte als Kostenträger angesehen werden und daher auch nur für diese Produkte die genauen Herstellungskosten ermittelt werden. Die Fernwärmeerlöse werden dementsprechend den jeweiligen Hauptprodukten als Gutschrift zugerechnet, die daher deren Herstellungskosten reduzieren.

Die Entwicklung einer effizienten Methode der Kostenauflösung stellt einen Kern dieses Projektes in methodischer Hinsicht dar.

3.5.2 Kostenträgerrechnung

3.5.2.1 Grundlagen

Über die Erfolgsrechnung hinaus bietet die Kostenträgerrechnung, nämlich „die Zurechnung der Kosten auf die Leistungen, die man am Markt verkaufen will“, weitere wertvolle Informationen: Unabhängig von den erwarteten Erlösen ist sie eine wichtige Grundlage für eine zukunftsorientierte Planungsrechnung.

Als Kostenträgerstückrechnung zeigt sie die Kosten pro Stück bzw. pro Einheit der Produkte auf und bietet so einen anschaulichen Vergleich mit den zu erzielenden Marktpreisen.

Indem man die variablen bzw. die gesamten Kosten (inklusive der Wärmeeinnahmen) durch die produzierte Menge dividiert, erhält man die jeweiligen variablen und gesamten Kosten pro Einheit. Diese Darstellung gibt einen aussagekräftigen Überblick über die Kostenverteilung.

Eine Kostenträgerrechnung, die fixe Kosten beinhaltet, ist nicht unumstritten, da ex ante von einem gewissen Absatzvolumen ausgegangen wird, anhand dessen diese Fixkosten auf die jeweiligen Einheiten verteilt werden. Ob und wie viel von der produzierten Menge abgesetzt werden kann, unterliegt aber einer gewissen Unsicherheit.

Auf der anderen Seite müssen langfristig die Fixkosten getragen werden und eine Produktpreisbildung, die von den variablen Kosten alleine ausgeht, kann zu einer zu geringen Bepreisung führen. Deshalb bietet diese Kostenträgerrechnung doch eine gehaltvolle Orientierungshilfe.

Abgesehen davon besteht für den Ökostrom die Garantie, dass der gesamt erzeugte Strom auch zu den Einspeisetarifen abgenommen wird. Insofern führt hier die Zuteilung der Fixkosten zu den Produktkosten auf jeden Fall zu einem korrekten Ergebnis.

3.5.2.2 Kostenzuteilungen

Die durch die Produktionsstruktur bedingte Unterscheidung in Haupt- und Nebenprodukte kommt auch rechnerisch zum Tragen: Für die beiden Hauptprodukte Syntheseprodukt und Strom gibt es jeweils eine gesonderte Deckungsbeitragsrechnung. Für das Nebenprodukt Wärme dagegen gilt, dass die Erlöse (minus den zusätzlich verursachten Kosten) die Gesamtkosten vermindern. Diese Erlöse werden als „negative Kosten“ von den variablen Synthese- und Stromkosten abgezogen.

Den beiden Hauptprodukten werden einerseits die direkten Kosten zugeschrieben, die bei der Synthese oder bei der Stromerzeugung anfallen und andererseits auch die indirekten Kosten, die im Vergasungsteil entstehen.

Die Zuteilung der Kosten zu den Hauptprodukten kann auf verschiedene Arten erfolgen, von denen die zwei gängigsten die Marktpreis- und die Kostenverteilungsmethode sind: Bei der Ersten werden die indirekten Kosten im Verhältnis zu den Marktpreisen den Produkten zugerechnet. Der Vorteil dieser Methode liegt in der oft einfacheren Anwendung. Allerdings

wirken sich bei dieser Methodik Unterschiede in den Absatzpreisen direkt auf die Produktkosten aus, da ja die allgemeinen Kosten dann mit einem anderen Schlüssel verteilt werden. Realiter haben die Erlöse aber keinen Einfluss auf die Kosten und so stellt diese Vereinfachung der Berechnung einen enormen Realitätsverlust dar.

Bei der zweiten Methode, der Kostenverteilungsmethode, erfolgt die Aufschlüsselung nicht nach Marktpreisrelationen, sondern vielmehr nach anderen Merkmalseinheiten der verschiedenen Produkte aufgeteilt, wie etwa Laufmeter Holz, Volumen, etc.. In diesem Fall bietet sich diese Kostenverteilungsmethode gut an. Die Overheads können dem Produktgas zugerechnet werden. Dieses wird am „Splitting Point“, bei der das Synthesegas entweder zur Verbrennung im Gasmotor oder zur Synthese geschickt wird, aufgeteilt in „Gas zur Synthese“ und „Gas zum Gasmotor für die Stromerzeugung“. Gemäß dieser Aufteilung (nach Volumen) werden die indirekten (variablen und fixen) Kosten umgelegt. So wird die Realität angemessen widerspiegelt, da die Kosten im gleichen Verhältnis zugeteilt werden, wie sie anfallen.

Die zweite Kostenumverteilung für die Stromkosten des für den Eigenbedarf benötigten Stroms erfolgt nach einem ähnlichen Schema: Der Weiterverwendung des Stroms entsprechend (die Mengen dafür sind ja bekannt) werden die Stromkosten der Synthese, der Vergasung oder dem Gasmotor zugerechnet. Der vergleichsweise kleine Teil der Stromgestehungskosten, der im Vergasungsteil anfällt (etwa 8-10% der Gesamtstrommenge), wird wiederum – in einem Schritt – gemäß dem Verhältnis am Splitting Point der Methanolsynthese bzw. der Stromproduktion zugeteilt.

3.5.2.3 Kostenverteilungsschlüssel

Für diese beiden Umverteilungen werden zwei Multiplikatoren α und β generiert, mit denen die zu verteilenden Kosten erweitert und dann den Kostenträgern zugeordnet werden.

Für die Kostenumlage der Produktgaskosten wird ein erster Multiplikator, $\alpha_{P,S}$ ($0 \leq \alpha_{P,S} \leq 1$), gebildet: Er wird durch die Division der jeweiligen Gasmenge zur Syntheseprodukt- bzw. Stromerzeugung durch die Gesamtgasmenge ermittelt.

$$\alpha_{P,S} = \frac{PG_{P,S}}{PG_S}$$

P Produkt (Syntheseprodukt, z.B. m für Methanol oder Strom e)

$$PG_S = PG_{m,S} + PG_{e,S}$$

S Szenario (Verfahrenskonzept)

Der Umwälzung der Stromerzeugungskosten gemäß der Weiterverwendung (Verkauf oder Eigenbedarf bei der Produktsynthese bzw. bei der Vergasung) trägt ein zweiter Multiplikator, $\beta_{P,S}$ ($0 \leq \beta_{P,S} \leq 1$), Rechnung. Der (vergleichsweise kleine) Teil der Stromgestehungskosten, der der Vergasung zugerechnet wird, wird im gleichen Schritt wiederum durch eine

Erweiterung mit dem schon bekannten $\alpha_{P,S}$ gemäß dem Verhältnis am Splitting Point der Methanolsynthese bzw. der Stromproduktion zugeteilt.

$$\beta_{P,S} = \frac{E_{P,S}}{E_S} + \frac{E_{pg,S}}{E_S} * \alpha_{P,S}$$

$$E_S = E_{m,S} + E_{e,S} + E_{pg,S}$$

E	Strom
pg	Produktgas
P	Produkt (Syntheseprodukt, z.B. m für Methanol, e für Strom oder pg für Produktgas)
S	Szenario

3.5.3 Wirtschaftliche Parameter

In der Folge werden die für die Berechnungen verwendeten wirtschaftlichen Parameter im Überblick zusammengestellt. Diese Annahmen wurden für alle untersuchten Anlagen gleichförmig verwendet:

Nutzungs-/Abschreibungsdauer	15 Jahre
Volllaststunden	7500 h pro Jahr
Finanzierung	100% Fremdkapital, 5% p.a.; Zinsberechnung statisch unter Verwendung des durchschnittlich gebundenen Kapitals
Brennstoffkosten	16 €/MWh, d.h. ca. 70 €/t
Personalkosten	Annahme 4 Schichten à 2 Personen zu je 40 000 €/Jahr (für alle Anlagen)
Reststoffkosten	umfassen Asche- und Abwasserentsorgung
Betriebsmittel	umfassen u.a. Frischwasser, Bettmaterial Olivin (Vergasung), Precoatmaterial CaCO ₃ (Filter), RME (Wäscher), Synthesekatalysator, CaCO ₃ (Wäscher), Verbrauchsmaterialien für H ₂ S-Feinreinigung

3.5.4 Ergebnisse – Erfolgsrechnung Gesamtanlagen

In der Folge werden die Ergebnisse der Anlagenerfolgsrechnung zusammengefasst. Folgende Annahmen zu den Produktpreisen wurden dafür getroffen:

BioSNG	Verkaufspreis von 0,70 € pro kg (~0,5 € pro Nm ³)
BioFiT	Verkaufspreis von 0,80 € pro l
Methanol	Verkaufspreis von 0,30 € pro kg

Elektrischer Strom	Tarif gem. ÖkostromG: 13-16 €cent pro kWh, abhängig von der erzeugten Strommenge
Fernwärme	2 €cent pro kWh, Abnahme 4000 h pro Jahr

Die Preise der Synthesekraftstoffe entsprechen den jeweiligen Großhandelspreise, wurden in Anlehnung an bestehende Biokraftstoffe bzw. aus den Ergebnisse einer am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften durchgeführten Marktstudie abgeleitet. Zu beachten ist, dass BioFiT-Kraftstoffe insbesondere mit den am Markt erhältlichen anderen Biokraftstoffen wie Biodiesel und Bioethanol konkurrieren, sodass auch deren Großhandelspreise als Benchmark berücksichtigt werden müssen.

Der Methanolpreis wurde bewusst konservativ angesetzt, da der gewählte Wert nur unwesentlich über dem langjährigen Median des Weltmarktpreises für Methanol liegt, allerdings noch deutlich unter dem letztverfügbaren Wert von 0,4 €/kg.

Tabelle 7: Wirtschaftlichkeitsrechnung der Gesamtanlagenkonzeptes [Fürnsinn 2007]

	BioSNG	
	Fuel orientation	Polygeneration
Investitionsvolumen (über 15 Jahre)	46.353.700	40.503.400
Jährliche Kosten / Erlöse		
Brennstoffkosten	6.000.000	6.000.000
Betriebsmittel	3.457.750	2.036.500
Reststoffkosten	165.000	153.750
Personalkosten	320.000	320.000
Wartungskosten	466.537	755.034
Abschreibung, Zinsen	5.415.482	4.731.994
Σ jährliche Kosten	15.824.769	13.997.278
Stromerlöse	0	10.575.000
Wärmeerlöse	792.000	1.400.800
Kraftstoffenergieerlöse	12.418.875	5.166.000
Gewinn	-2.613.894	3.144.522
bei angen. Verkaufspreis	€/kg	€/kg
	0,70	0,70
Σ jährliche Erlöse (ohne Kraftstoff)	1.485.000	13.201.500
Break-even Rohkraftstoff	€/kg	€/kg
bei Gewinn = 0	0,85	0,27

	BioFiT	
	Fuel orientation	Polygeneration
Investitionsvolumen (über 15 Jahre)	42.788.222	40.890.300
Jährliche Kosten / Erlöse		
Brennstoffkosten	6.000.000	6.000.000
Betriebsmittel	1.431.100	1.082.388
Reststoffkosten	124.500	124.500
Personalkosten	320.000	320.000
Wartungskosten	497.882	618.903
Abschreibung, Zinsen	4.998.929	4.777.195
Σ jährliche Kosten	13.372.411	12.922.986
Stromerlöse	0	5.606.250
Wärmeerlöse	1.240.000	1.412.800
Kraftstofferlöse	15.645.769	10.720.385
Gewinn	3.513.359	4.816.449
bei angen. Verkaufspreis	€/l	€/l
	0,80	0,80
Σ jährliche Erlöse (ohne Kraftstoff)	1.240.000	7.019.050
Break-even Rohkraftstoff	€/l	€/l
bei Gewinn = 0	0,62	0,44

	Methanol	
	Fuel orientation	Polygeneration
Investitionsvolumen (über 15 Jahre)	46.595.778	39.088.021
Jährliche Kosten / Erlöse		
Brennstoffkosten	6.000.000	6.000.000
Betriebsmittel	862.127	838.270
Reststoffkosten	176.770	176.770
Personalkosten	320.000	320.000
Wartungskosten	670.660	750.880
Abschreibung, Zinsen	5.443.764	4.566.636
Σ jährliche Kosten	13.473.321	12.652.556
Stromerlöse	0	5.272.118
Wärmeerlöse	773.840	985.920
Kraftstofferlöse	11.137.500	7.875.000
Gewinn	-1.561.981	1.480.482
bei angen. Verkaufspreis	€/kg	€/kg
	0,30	0,30
Σ jährliche Erlöse (ohne Kraftstoff)	773.840	6.258.038
Break-even Rohkraftstoff	€/kg	€/kg
bei Gewinn = 0	0,34	0,24

Man erkennt, dass mit einer Polygeneration-Strategie ein deutlich höherer Gewinn möglich ist, als bei der ausschließlichen Herstellung von Syntheseprodukten. Dies gilt für alle Produkte, vor allem darum, da der Deckungsbeitrag für Strom deutlich höher ist. Im Falle von Methanol und BioSNG ist die Polygeneration-Strategie sogar unumgänglich, da mit der reinen Synthese ein jährlicher Verlust eingefahren würde. Grund dafür ist der zu geringe erzielbare Preis, der über dem Break-even-Point liegt.

Von den evaluierten Produkten führt das BioFiT-Rohprodukt zu den höchsten Gewinnen. Die zu erwartenden Preise lassen hier einen ökonomischen Betrieb der Anlagen zu.

Die folgende Abbildung veranschaulicht die Periodenergebnisse der einzelnen Anlagen. Dabei sind die Erlöse nach den jeweiligen Produkten aufgeschlüsselt und den Kosten gegenübergestellt.

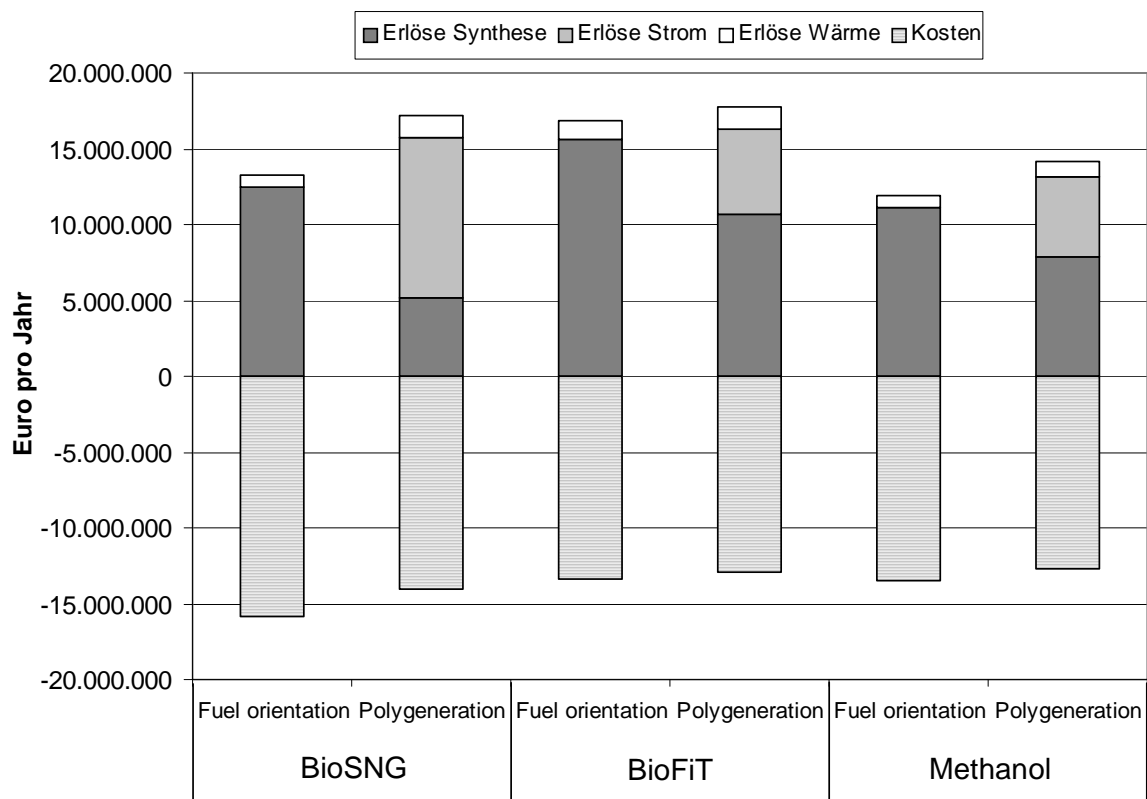


Abbildung 14: Erlöse und Kosten der einzelnen evaluierten Anlagenkonzepte in direkter Gegenüberstellung [Fürnsinn 2007].

Es zeigt sich, dass die Wärmeerlöse nur einen recht geringen Teil der Erlöse ausmachen, dennoch aber einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zur Profitabilität des Gesamtprozesses leisten.

Das resultierende Periodenergebnis für die jeweiligen Anlagen ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

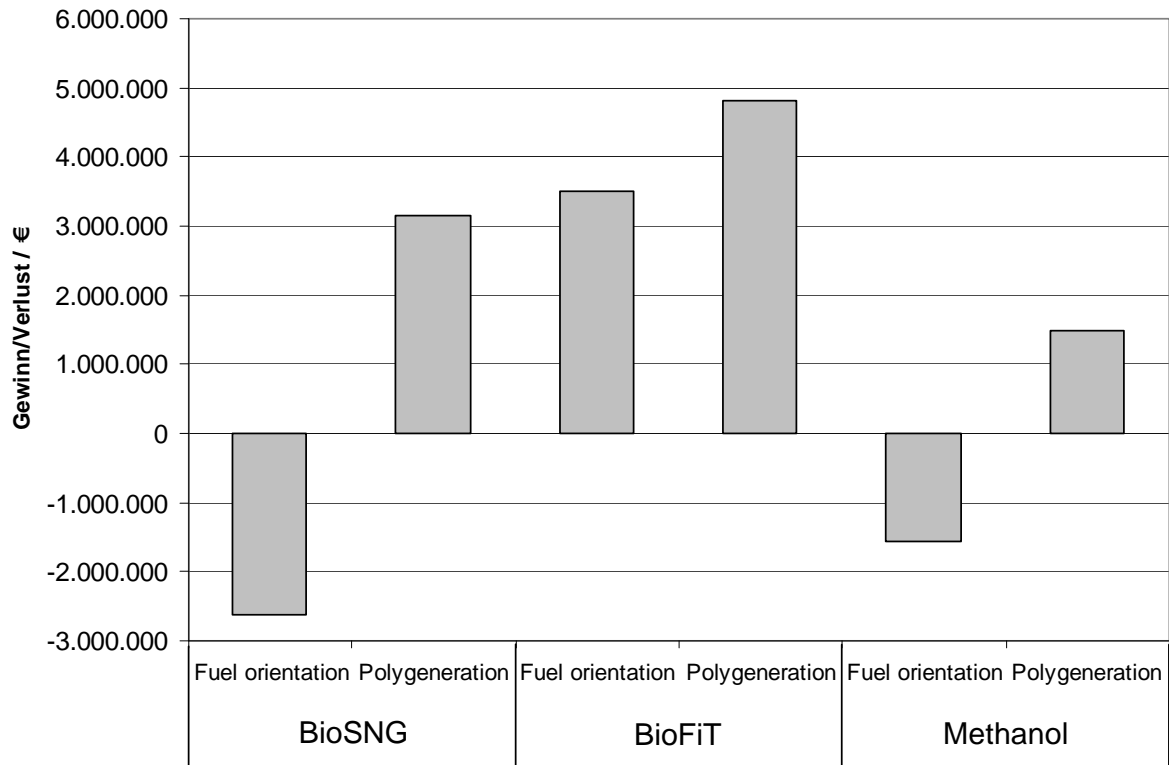


Abbildung 15: Jährliche Gewinne bzw. Verluste der einzelnen evaluierten Anlagenkonzepte [Fürnsinn 2007].

Wieder zeigt sich, dass BioFiT-Kraftstoffe bei den erwarteten Preisen das vielversprechendste Syntheseprodukt darstellen. Allerdings muss bemerkt werden, dass der Methanolpreis sehr nahe um den Break-even-Point liegt, sodass eine Gewinnsteigerung bei höheren Marktpreisen durchaus realistisch werden kann.

Abschließend kann die Vorteilhaftigkeit der Polygeneration-Strategie für die Implementation von Anlagen zur Herstellung von Syntheseprodukten noch einmal herausgestrichen werden. Gegen die Installation von BioSNG und Methanol Fuel-orientation Anlagen sprechen die derzeitigen Marktpreise deutlich.

3.5.5 Ergebnisse – Kostenträgerrechnung

Zum Abschluss der ökonomischen Bewertung sollen noch die Ergebnisse der Kostenträgerrechnung dargestellt werden. Gezeigt werden die Werte pro kg sowie ggf. in anderen üblichen Einheiten.

Tabelle 8: Herstellungskosten der einzelnen Anlagenkonzepte bzw. Syntheseprodukte aufgeteilt in variable und fixe Kosten [Fürnsinn 2007].

Herstellungskosten	BioSNG	
	Fuel orientation	Polygeneration
	€/kg	
Syntheseprodukt	0,9	1,01
davon fix	0,42	0,43
davon variabel	0,48	0,58
	€cent/kWh	
Strom	-	9,5
davon fix	-	5
davon variabel	-	4,5

Herstellungskosten	BioFiT	
	Fuel orientation	Polygeneration
	€/l	
Syntheseprodukt	0,62	0,75
davon fix	0,32	0,38
davon variabel	0,3	0,37
	€cent/kWh	
Strom	-	6,8
davon fix	-	4,3
davon variabel	-	2,5

Herstellungskosten	Methanol	
	Fuel orientation	Polygeneration
	€/kg	
Syntheseprodukt	0,34	0,32
davon fix	0,1	0,1
davon variabel	0,24	0,22
	€cent/kWh	
Strom	-	5,5
davon fix	-	2
davon variabel	-	3,5

Basis für diese Kosten ist die beschriebene Kostenauflösung und Zurechnung zu den Hauptprodukten Syntheseprodukt und Strom.

3.6 Ökologische Bewertung – Basisprodukte

Die ökologische Bewertung ist als integraler Bestandteil des Projektes anzusehen, sodass bereits im ersten Teil der Projektlaufzeit ökologische Gesichtspunkte bei der Verfahrensfestlegung zu berücksichtigen waren und dementsprechend auch weiterhin sind. Insbesondere bei Formaldehyd als Folgeprodukt des Methanol ist die ökologische Verträglichkeit kritisch zu prüfen

Im Falle der Syntheseprodukte (Basisprodukte) ist vor allem bei den Fischer-Tropsch Kraftstoffen sowie bei der BioSNG-Synthese mit dem Anfallen von Abwässern zu rechnen, die Kohlenwasserstoffe enthalten und daher einer Aufbereitung in einer Kläranlage zuzuführen sind. Die dabei anfallenden Kosten wurden bereits in die Wirtschaftlichkeitsrechnung integriert und müssen auch bei der Anlagenplanung bzw. Standortwahl berücksichtigt werden.

Zudem entsteht bei allen Anlagenkonzepten ein fester Abfallstoff, der im Wesentlichen die Asche der Biomasse enthält, darüber hinaus aber auch Abrieb sowie Bettmaterial der Vergasung enthält. Dieser Abfallstoff muss ebenfalls entsprechend entsorgt werden, wofür auch bereits Kosten eingerechnet wurden (Entsorgungskosten). Ebenso muss auch verbrauchter Katalysator entsorgt werden, wobei jedoch auch eine Rücknahme zum Hersteller zwecks Reaktivierung anzustreben ist. Dies kann bei hochwertigen Katalysatoren wie beispielsweise Kobalt auch wirtschaftlich interessant sein. Abgesehen davon fallen keine Abfallstoffe an.

Da sowohl das Synthesegas toxische Komponenten (CO) enthält und auch das im Synthesegas sowie klarerweise im BioSNG enthaltene Methan hohes Treibhauspotential aufweist, ist auf eine maximale Dichtheit der Anlagen auch aus ökologischen Gründen zu achten. Allerdings konnte in der Demonstrationsanlage Güssing gezeigt werden, dass diese Probleme bei entsprechend gewissenhafter Planung in den Griff bekommen werden können.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass aufgrund der ökologischen Bewertung keines der Basisprodukte aus den weiteren Betrachtungen auszuschneiden wäre.

Umgekehrt kann allen Anlagenkonzepten ein hohes CO₂-Einsparungspotential gutgeschrieben werden, da ausschließlich ein erneuerbarer Rohstoff (Biomasse) eingesetzt wird und aufgrund der gewählten Prozessführung stets auf fossile Energieträger verzichtet werden kann. Somit kann eine Reduktion der durch Energiedienstleistungen verursachten Treibhausgasemissionen erreicht werden.

Im Gegensatz zu anderen Anlagenkonzepten wurde zudem eine hohe Brennstoffausnutzung erzielt, die insbesondere in der Nutzung der Niedertemperaturwärme für die Fernwärmebereitstellung resultiert. Somit können Emissionen und fossile Ressourcen, die andernfalls für die Heizung von Gebäuden notwendig geworden wären, eingespart werden. Somit tragen die in dieser Anlagengröße realisierten Konversionsprozesse signifikant zur Umstellung auf erneuerbare Energieträger bei.

Die ökologische Bewertung der Folgeprodukte wird im Kapitel 4 durchgeführt.

4 Potentialanalyse – Endprodukte der Synthesechemie aus Biomasse

Die Endprodukte ergeben sich aus einem oder mehreren auf die Basisprodukte folgenden Syntheseschritten. Daraus resultiert unmittelbar die Forderung nach einem Mehrwert gegenüber den Basisprodukten, die die höheren Herstellungskosten rechtfertigt. Die folgende Darstellung zeigt eine Übersicht über die in der Studie betrachteten Endprodukte:

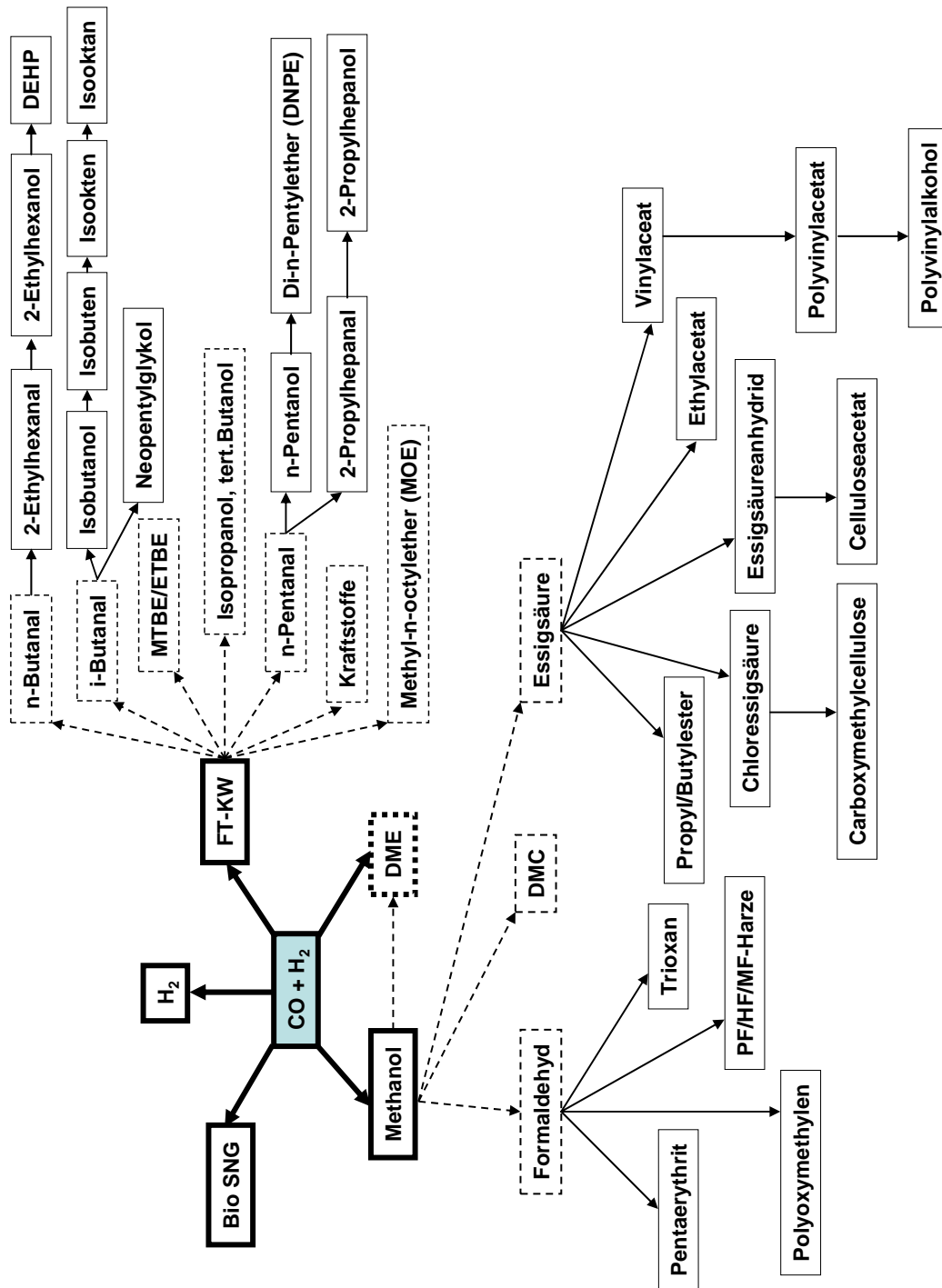


Abbildung 16: Mögliche Folge- bzw. Endprodukte der Synthesegasumwandlung, basierend auf Biomasse.

Aus der Bewertung zunächst der Basisprodukte und danach der Endprodukte kann schließlich eine fundierte Aussage über die aussichtsreichsten Syntheseprodukte aus Biomasse getroffen werden.

Zu beachten ist, dass aus Effizienzgründen nicht alle Endprodukte einer detaillierten Wirtschaftlichkeitsrechnung unterzogen werden können. Vielmehr wurde diese in vollem Umfang für die Basisprodukte durchgeführt. Die aussichtsreichsten Endprodukte können dann aus der technischen Bewertung der Herstellungsverfahren der Folgeprodukte sowie wirtschaftlichen bzw. ökologischen Beschränkungen identifiziert werden.

4.1 Darstellung des Standes der Technik zur Herstellung der Endprodukte aus den Basisprodukten

4.1.1 Folgeprodukte der Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe

4.1.1.1 Übersicht

Die Auftrennung des bei der Fischer-Tropsch-Synthese erhaltenen Gemisches erfolgt über eine stufenweise Destillation. Aufgrund der Siedepunktunterschiede können die einzelnen Kohlenstofffraktionen getrennt werden.

Die bei der Synthese gasförmig anfallende C_1 - und C_2 -Fraktion werden im Gasmotor zur Stromgewinnung genutzt.

Die Komponenten der C_3 und C_4 -Fraktion stellen wichtige Rohstoffe der chemischen Industrie dar und können über die Oxosynthese in Produkte mit einer beachtlichen Wertsteigerung umgewandelt werden.

Die Komponenten der C_3 - und der C_4 -Fraktionen, ausgenommen der Alkane können über die Oxosynthese je nach Reaktionsbedingungen zu geraden- und verzweigt-kettigen Aldehyden, verarbeitet werden.

Die höhermolekularen Fraktionen werden direkt als Kraftstoffe eingesetzt. Ein schematischer Überblick der einzelnen FT-Fraktionen und deren mögliche Weiterverarbeitung sind in der nachfolgenden Abbildung gegeben.

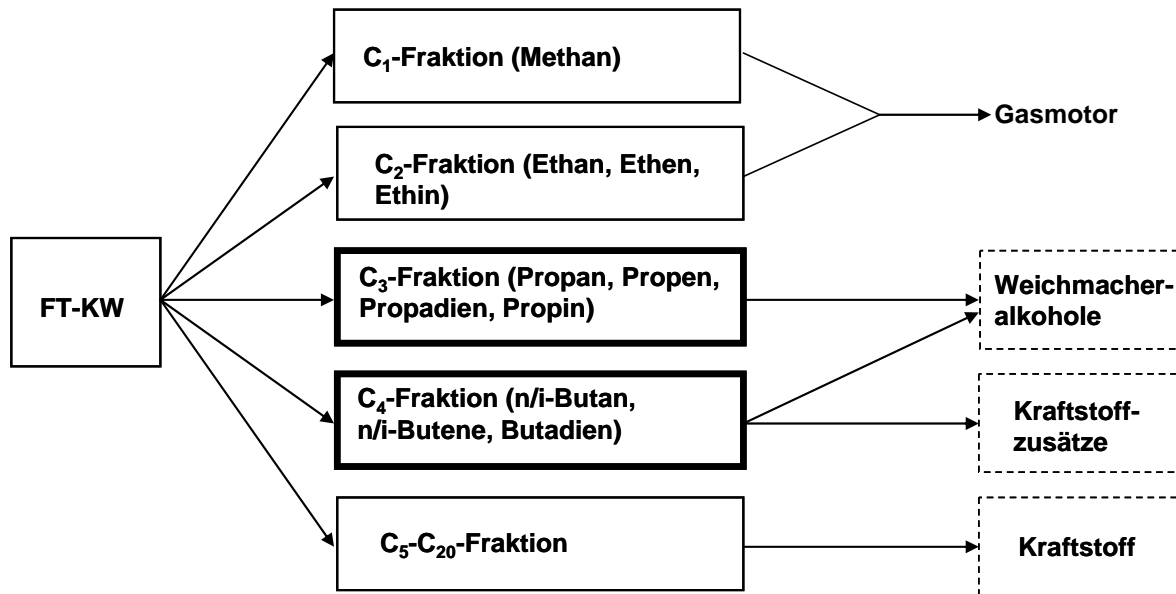
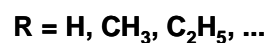
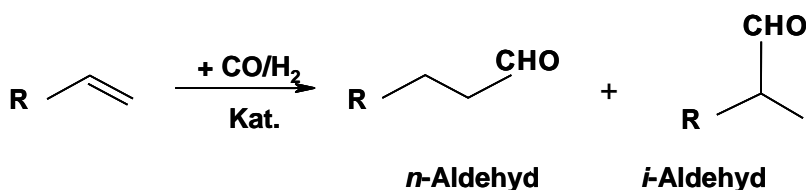


Abbildung 17: Produktfraktionen der Fischer-Tropsch Synthese und deren mögliche Weiterverwendung.

4.1.1.2 Oxosynthese (Hydroformylierung)

Die Oxosynthese, entdeckt von Roelen, stellt die Umsetzung von ungesättigten Verbindungen (Alkene, Alkine, Diene oder deren funktionellen Derivate) mit Synthesegas (Gemisch aus CO und H₂) katalysiert durch Übergangsmetallcarbonylen zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden dar [Roelen 1938].

Reaktionsschema



Das Verhältnis von linearen zu verzweigten Verbindungen ist vom eingesetzten Alken, dem Katalysator und den Reaktionsbedingungen abhängig [Bahrman & Bach 2000].

Katalysator

Als Katalysatoren werden einfache ($x=4$; $y=0$) oder ligandenmodifizierte Übergangsmetallcarbonylhydride des Typs $[\text{HM}(\text{CO})_x\text{L}_y]$ ($x=3-1$; $y=1-3$) eingesetzt. Als

Zentralatom (M), welches Carbonylkomplexe bilden können muss, werden in der industriellen Praxis nur Co und Rh eingesetzt. Als Liganden kommen Trialkyl- oder Triphenylphosphane zum Einsatz [Auch-Schwelk & Kohlpaintner 2001, Kirk & Othmer 1995].

Die Abbildung 18 zeigt beispielhaft die mögliche Weiterverarbeitung, der über die Oxosynthese gewonnen technisch wichtigen Aldehyde bis zur Herstellung von hochwertigen Kraftstoffen oder Weichmacheralkoholen für die Kunststoffindustrie.

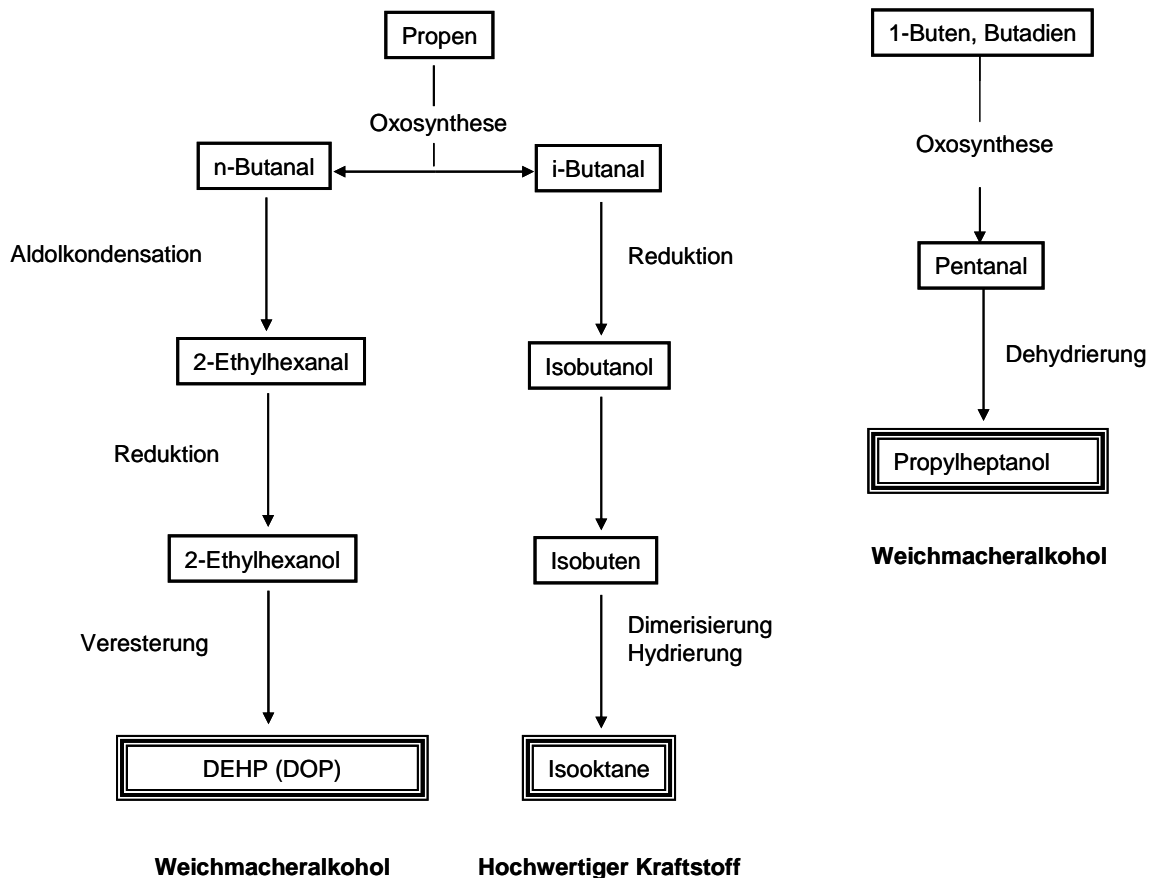


Abbildung 18: Oxosynthese technisch wichtiger Aldehyde.

Aus Propen kann Diethylhexylphtalat (DEHP, umgangssprachlich Dioctylphtalat (DOP)), der wichtigste Weichmacher auf Phtalatbasis für Kunststoffe hergestellt werden. Ein weiteres wichtiges Ausgangsprodukt für die Weichmacherherstellung, Propylheptanol, kann aus der C₄-Fraktion gewonnen werden.

Auch ohne Einsatz der Oxosynthese und Bildung von Aldehyden können Chemikalien mit hoher wirtschaftlicher Bedeutung gewonnen werden. In der Abbildung 19 ist eine beispielhafte Auflistung zu sehen.

Die hochwertigen Benzinzusätze MTBE (Methyl *Tert*-Butyl Ether) und ETBE (Ethyl *Tert*-Butyl Ether) werden durch eine sauer katalysierte Addition von Methanol oder Ethanol an Isobuten hergestellt.

Aus den Ausgangsstoffen n-Buten oder n-Butan können in mehreren Reaktionsschritten der hochwertige Dieselizeusatz Di-n-Pentylether (DNPE) und aus Butadien Methyl-n-Octylether (MOE) gewonnen werden [Cornils 2005].

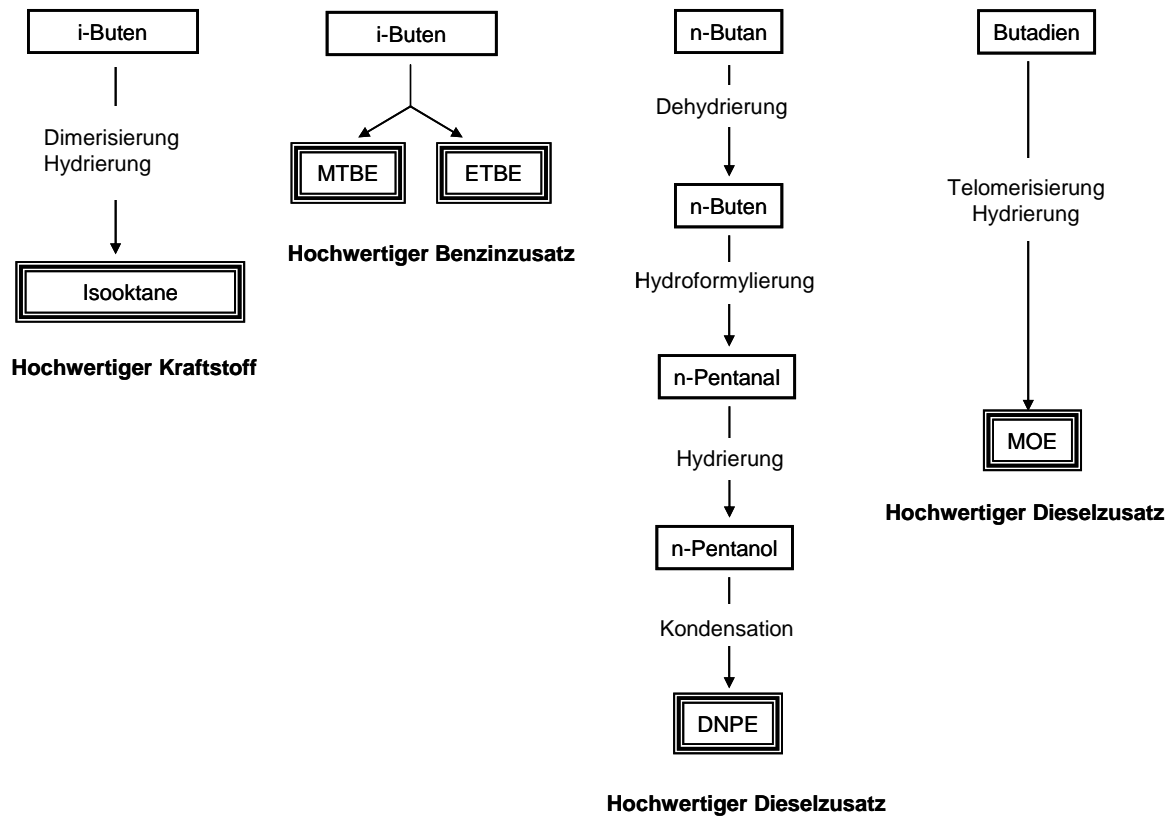


Abbildung 19: Mögliche Folgeprodukte der C₄-Fraktion (ohne Oxosynthese).

4.1.2 Folgeprodukte des Methanol (CH₃OH)

4.1.2.1 Dimethylether (CH₃OCH₃)

Technische Herstellung

a) Dehydrierung von Methanol

Die Herstellung von Dimethylether erfolgt durch die Dehydrierung von Methanol:



Beim konventionellen Zweistufenprozess des Lurgi-DME-Verfahrens (Abbildung 20) wird die DME-Anlage der Methanolsynthese nachgeschaltet, wobei in diesem Fall ein Synthesegas der Zusammensetzung H₂/CO = 3,6...4 für die Methanolsynthese eingesetzt wird. Diese technologische Anordnung ermöglicht die Einsparung von zwei Destillationsstufen, da nur mehr die Heizgase abgetrennt werden müssen, bevor das Produkt (Methanol mit etwa 20% Wasser) im DME-Festbettreaktor an saurem Aluminiumoxid zu DME umgesetzt werden

kann. Die Methanolsynthese und die Dehydrierung verlaufen somit in separaten Reaktoren ab [Mii & Uchida 2003].

Der Umsatz entspricht nahezu dem thermodynamischen Gleichgewicht. Der maximale Umsatz wird bei 250°C erreicht. Als Nebenprodukte treten CH_4 , CO_2 , CO und H_2 in sehr geringen Mengen auf. In der anschließenden Destillationskolonne kann DME am Kopf der Kolonne abgezogen werden. Die Nebenprodukte werden über eine Tieftemperatur-Flash-Destillation abgetrennt. Das sich im Sumpf der Kolonne sammelnde Methanol wird vom Wasser getrennt und dem DME-Reaktor wieder zugeführt.

Bei einer Leistung von 5000 t/d Methanol werden für die Produktion von 1t DME etwa 1,4t Methanol, 1,2 t Dampf und 2,8 kW Elektroenergie benötigt. Für größere Anlagen können die Parameter günstiger gestaltet werden [Cornils 2005].

Die größte Anlage mit 10 000 t/d wurde durch Toyo Engineering Corporation (TEC) in China 2003 errichtet. Die Anlage arbeitet mit einem Erdgasreformer und zwei Methanolsyntheseanlagen und dem anschließenden Festbett zur Dehydrierung. Eine Anlage mit einer Produktionskapazität von 100 000 t/a mit derselben Technologie ist in Planung [Mii & Uchida 2003].

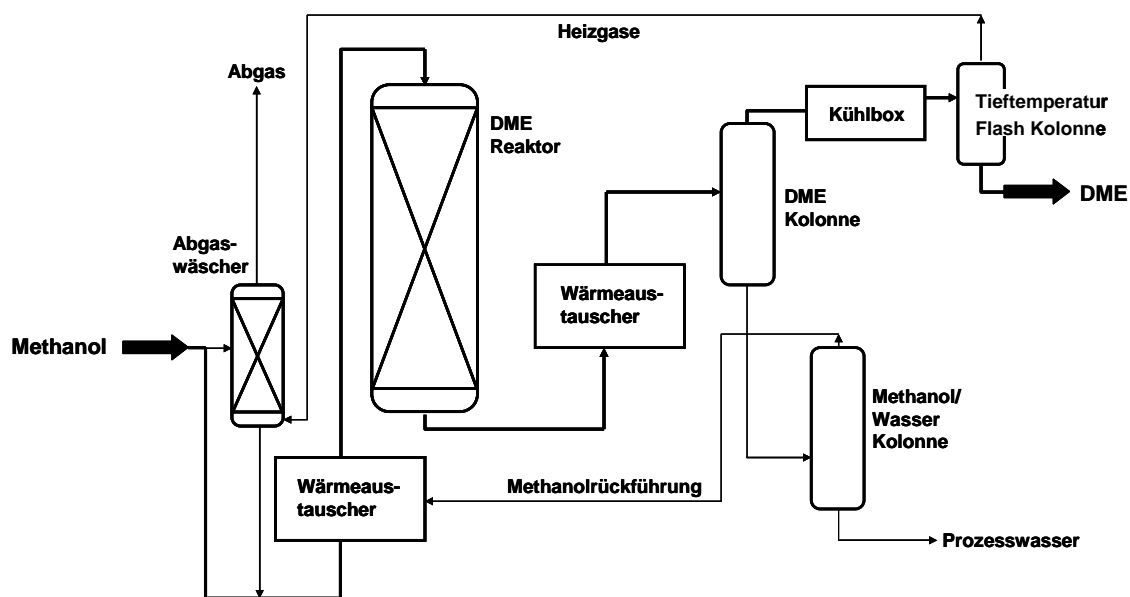


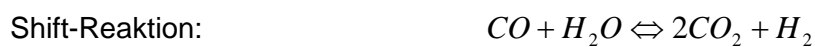
Abbildung 20: Schematische Darstellung des LURGI-DME-Prozess [Cornils 2005]

b) Direkte Synthese von Dimethylether (DME) aus Erdgas

Die direkte Herstellung von DME aus Synthesegas über Methanol als Zwischenprodukt wurde in den Jahren 1973-1982 entwickelt und von der Firma Snam Progetti erstmals patentiert [Giorgi 1973, Manara 1982]. Die Weiterentwicklung des Katalysators von der Firma

Topsoe führte zum Einsatz eines Methanolkatalysators und eines mit Ammoniak behandelten H-ZSM-5 Katalysators [Topp-Jorgensen 1985, Hansen et al 1993].

Von amerikanischen (Air Products and Chemicals, US DOE) und japanischen (NKK: heute JFE Holdings Inc) Unternehmen erfolgte jeweils eine Weiterentwicklung des 1-Stufen DME Prozesses. Die momentan durch Air Products and Chemicals in Entwicklung befindliche LPDME™ Technologie beruht auf dem Wissen der von ihnen entwickelten LPMeOH™ Technologie. Beide Entwicklungen des 1-Stufen DME-Prozesses basieren auf folgenden Grundreaktionen:



Die Synthese verläuft an einem bifunktionellen Katalysator in einem Slurry Reaktor. Der Katalysator stellt eine physikalische Mischung eines kommerziellen Methanol- und eines Dehydrierungskatalysators dar, welcher sowohl die Methanol als auch die DME-Synthese katalysiert. Für die Dehydrierungs- und die Shift Reaktion kommen saure Dehydrierungskatalysator, wie zum Beispiel γ -Al₂O₃, Silica-Aluminium, TiO₂-ZrO₂ und Zeolithe zum Einsatz [Ge et al 1998, Xu et al 1997, Takeguchi et al 2000, Vishwanathan et al 2004]. An CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 und CuO-ZnO-Al₂O₃/HSY Katalysatoren konnte von Ge und seinen Mitarbeitern ein CO-Umsatz von 89% und ein DME-Selektivität von 99% nachgewiesen werden [Ge et al 1998].

Durch die Synergie der drei Reaktionsgleichungen kann eine größere DME-Produktivität im Vergleich zur DME-Produktivität des 2-Stufen-Prozesses erreicht werden. Indem Methanol zu DME in der Dehydrierungsreaktion umgewandelt wird, kann das Gleichgewicht fast vollständig auf die Seite der Methanolfbildung verschoben werden. Das gebildete Reaktionswasser der Dehydrierungsreaktion wird in der nächsten Reaktion verbraucht und führt somit zu keiner Limitierung der Reaktionsrate der Dehydrierungsreaktion. Die Shift-Reaktion bildet Wasserstoff und erhöht somit die Reaktionsrate der Methanolsynthese [Lewnard 1990, Brown et al 1991, Bhatt et al 2000, US DOE 2002].

Aufgrund des höheren Gleichgewichtsumsatzes wird auch mehr Reaktionswärme frei, die aber vom Lösungsmittel des Slurry Reaktors aufgrund seiner hohen Wärmekapazität rasch abgeführt werden kann.

Für die Synthese wird ein CO-reiches Synthesegas (H₂/CO = 1) eingesetzt.

Die NKK Corporation hat seit der Entwicklung der DME-Synthese aus Synthesegas in einem Slurry Reaktor 1989 neue effiziente Katalysatoren entwickelt und erreicht bei einem einmaligen Durchgang einen Umsatz von mehr als 50% und einer DME-Selektivität von mehr als 90% im Slurry Reaktor. Nach der erfolgreichen Umsetzung des Prozesses mit 5t/d DME bei 260°C und 5 MPa wurde ein neues Projekt mit 100 t/d DME wurde gestartet [Ogawa et al 2005].

c) Vergleich des 1- und 2-Stufen Prozesses

Der 1-Stufen-Prozess erlaubt höhere DME-Produktivität aufgrund der Synergie zwischen den drei Reaktionen (Methanolsynthese, Methanol Dehydrierung und Wasser-Gas-Shift-Reaktion). Die Aufarbeitung hingegen ist aufwendiger und kostspieliger als beim 2-Stufen-Prozess. Die Nachteile des zweistufigen Prozesses sind die limitierte Produktivität aufgrund der Gleichgewichtslage und die Notwendigkeit des zweiten Reaktors für die Dehydrierung. Bei ausreichender Steigerung der Produktivität stellt der Einstufenprozess das effizientere Verfahren dar [Peng et al 1999].

Die Entscheidung für den Ein- oder Zweistufenprozess ergibt sich letztlich aus einer anlassbezogenen Abwägung aller wesentlichen Parameter.

Trotz einer aussichtsreichen Entwicklung des 1-Stufen-Prozesses wird in diesem Projekt der konventionelle Zweistufenprozess vorgeschlagen, da es sich um eine etablierte Technologie handelt. Die DME-Einheit ist relativ einfach aufgebaut und ihr Investitionsbedarf beträgt nur ca. 10% der Methanolanlage. Weiters weist das Verfahren eine sehr gute Atomeffizienz auf, da kein CO₂ gebildet wird. Außerdem kann das Verhältnis DME/Methanol an die aktuellen Marktverhältnisse angepasst werden und der DME kann in jeder geforderten Spezifikation (Treibstoff, Gasturbinenbrennstoff, Rein-DME oder als Brenngas für Haushalte) hergestellt werden [Cornils 2005].

Verwendung

DME wird als Lösungsmittel, Kühlmittel, Extraktionsmittel, Methylierungsgenz, Aerosoltreibmittel und als Rohstoff für Chemikalien verwendet.

DME besitzt eine sehr hohe Cetanzahl, nicht rußende Verbrennungseigenschaften, da es keine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen enthält und deutlich geringere NO_x-Emissionen als herkömmlichen Dieselmotoren [Sorenson & Mikkelsen 1995, Fleisch et al 1995, Fleisch et al 1997]. Trotz dieser Vorteile kann DME nicht als Dieselalternative sondern nur als Zumischung eingesetzt werden, da es keine natürliche Schmierfähigkeit aufweist, die aber für den Dieselmotor erforderlich ist. Durch das Mischen mit anderen Kraftstoffen oder Zusatz von Additiven kann dieses Problem gelöst werden [Bhide et al 2002].

4.1.2.2 Dimethylcarbonat - (CH₃O)₂CO

Technische Herstellung

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Dimethylcarbonat (DMC) ist die **Methanol Carbonylierung**.

a) Verfahren der Firma EniChem

Seit 1970 arbeitet die Firma EniChem an einer Synthese im großtechnischen Maßstab zur Herstellung von DMC aus Methanol durch Carbonylierung, um die traditionelle Herstellung des DMC aus toxischem Phosgen abzulösen.

Beim Verfahren der Firma EniChem handelt es sich um einen 1-Stufen-Prozess in Flüssigphase basierend auf einem CuCl-Katalysator [Romano et al 1980]. Um eine hohe Effektivität des Katalysatorsystems zu erreichen, wird gleichzeitig Methanol, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff einer Suspension des Katalysators in Wasser, Methanol und DMC zugeführt [Romano et al 1980]. DMC wird nach der Katalysatorabtrennung durch Destillation gewonnen. Die oxidative Carbonylierung von Methanol stellt einen stark exothermen Prozess dar (etwa 76 kcal/mol DMC) und erfordert somit eine sehr effiziente Wärmeabfuhr [Pacheco & Marshall 1997].

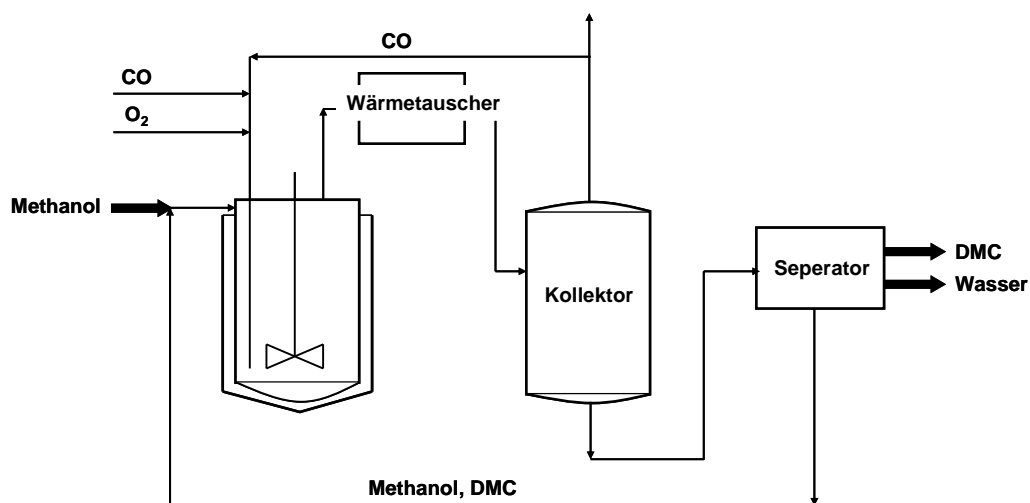
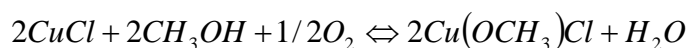


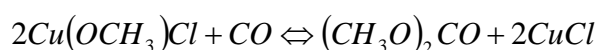
Abbildung 21: Verfahrensschema der Methanolcarbonylierung [Cornils 2005]

Die Synthesereaktion verläuft in zwei Schritten (Oxidation und Reduktion) in einem Slurry Reaktor.

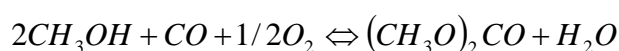
Im ersten Schritt entsteht durch die Verwendung von CuCl als Katalysator Kupfer Methoxychlorid:



Der zweite Schritt stellt die Reduktion von Kupfer Methoxychlorid mit Kohlenmonoxid zu Dimethylcarbonat dar. Gleichzeitig wird der CuCl-Katalysator regeneriert:



Daraus ergibt sich die Gesamtreaktion von:



Die optimalen Bedingungen für die Synthese stellen 100-130°C, 20-30 atm und 1-2 mol CuCl/l dar. Die Reaktionsrate ist limitiert durch die maximal mögliche, sichere Sauerstoffkonzentration.

Für ein Chlor/Kupfer-Verhältnis von 1 ergibt sich eine maximale Selektivität an DMC bezogen auf den Ausgangsstoff Methanol. Die genauen Experimente zur Bestimmung des optimalen Chlor/Kupfer-Verhältnisses können in der Literatur nachgelesen werden [Romano 1980].

Durch die Weiterentwicklung der EniChem Technologie konnte der Druck auf 2,4 MPa bei 130°C reduziert werden. Das Produkt wird in diesem kontinuierlichen Prozess durch Verdampfung aus dem Reaktor gewonnen, gleichzeitig mit dem im Überschuss zugegebenen Kohlenmonoxid, unreaktiertem Methanol und Reaktionswasser. Der Dampf wird stufenweise kondensiert und fraktioniert aufgefangen. Im Anschluss erfolgt die Auftrennung in DMC, Wasser und den Rückführungsstrom, der hauptsächlich aus dem Methanol/DMC-Azeotrop besteht (80% Methanol und 20% DMC). Die Produktabtrennung gestaltet sich aufgrund der Methanol/DMC -und DMC/Wasser-Azeotropbildung schwierig.

Die DMC-Synthese in der Gasphase könnte hier Abhilfe schaffen. Es wurde aber aufgrund der aufwendigen Entwicklung eines speziellen Katalysatorsystems noch kein Prozess entwickelt [Drake et al 2005, Han et al 2001, Delledonne et al 2001].

Eine kontinuierliche Zugabe von Salzsäure ist für die Aufrechterhaltung des erforderlichen Cu/Cl-Verhältnisses notwendig [Rivetti & Romano 1992]. Nachteilig ist dabei die korrosive Salzsäure, einerseits wird der Katalysator verbraucht und andererseits werden Anlagenteile korrodiert. Der per-pass Umsatz ist sehr stark limitiert (etwa 20%), da sonst eine Deaktivierung des Katalysators durch gebildetes Prozesswasser eintreten würde.

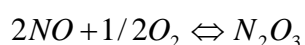
Die Nachteile des EniChem Verfahrens bilden die hohe Rückführungsrate, Korrosion und eine schwierige Produktabtrennung.

Die derzeit größte Anlage stellt die Anlage in Ravenna von EniChem mit einer Produktionsleistung von 180 bbl/a dar.

Weiterentwickelte Katalysatoren basieren auf Kobalt und können den Nachteil verbunden mit der Bildung korrosiver Salzsäure verhindern. Die auf kobaltbasierenden Katalysatorsysteme sind halogenfrei und nicht korrosiv, verglichen mit den bestehenden Kupferchloriden [Delledonne et al 2001, Delledonne et al 1995] Ständige Weiterentwicklung der Katalysatorsysteme findet statt und kann der Literatur entnommen werden [Pacheco & Marshall 1997].

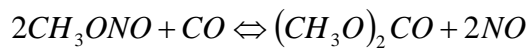
b) Verfahren der Fa. UBE

Parallel dazu verfolgte auch die Firma UBE die Carbonylierung von Methanol zur Herstellung von DMC. Es handelt sich um einen 2-Stufen-Gasphasenprozess über Methylnitrit als Zwischenprodukt und einem auf Palladium basierendem Katalysator. Das Verfahren der Firma UBE beruht ebenfalls auf einer Redoxreaktion. Im ersten Schritt reagiert Methanol ohne Katalysator bei etwa 50°C mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid und bildet Methylnitrit und Wasser. Als Intermediat entsteht Distickstofftrioxid.





Im zweiten Schritt reagiert das gasförmige Methylnitrit mit Kohlenstoffmonoxid am Palladium Katalysator bei 100-120°C und 0,5-1 MPa im Festbett um DMC zu bilden und das ursprüngliche Stickstoffmonoxid wieder herzustellen. Die Zugabe von Kupferchlorid ist erforderlich, um die Reduktion von Palladium (II) zu Palladium (0) zu verhindern, da sonst DMO entstehen würde.



c) Vergleich des EniChem -und des UBE-Prozesses:

Ein großer Vorteil des UBE-Prozesses stellt das duale Reaktor System dar. Methanol und Wasser passieren nie den Metallchloridkatalysator. Der per-pass Umsatz des Methylnitrats kann 100% erreichen, ohne dass dabei signifikante Katalysatordeaktivierung eintritt. Weiters begünstigt das duale Reaktorsystem auch die Produktauftrennung, da die beiden Azeotrope, die bei der Auftrennung bei EniChem Problem verursachen nicht gebildet werden. Der UBE-Prozess profitiert von seinem gasförmigen Redoxmittel (NO/CH₃ONO). Die analogen Spezies bei EniChem sind fest (CuCl/ Cu(OCH₃)Cl). Die Trennung von gas/flüssig Phasen ist der Auftrennung von fest/fest-Phasen bei EniChem weitaus überlegen.

Die Anlage von UBE produziert 6kt/a. Die Reaktion wird durch einen Palladium-Halogenoid-Komplex katalysiert und ermöglicht eine CO-Selektivität von 90-95%.

Der Vergleich der beiden kommerziellen Technologien, zeigt den Vorteil von EniChem, aufgrund der erprobten Technologie (Anlage seit 1980 in Betrieb) und des einfachen Scale Up für große Maßstäbe. Das UBE-Verfahren weist zwar eine sehr hohe Produktivität und Selektivität zu DMC, einen sehr hohen per-pass Umsatz auf und keine problematische Azeotropbildung, kann aber keine nennenswerte Erfahrung für die Produktion von DMC vorweisen und verwendet in ihrem Verfahren toxisches NO und Methylnitrit [Pacheco & Marshall 1997, Delledonne et al 2001].

Zusätzlich zu diesen kommerziellen Verfahren gibt es mehrere neue Syntheserouten, die der Literatur entnommen werden können, wie beispielsweise die Herstellung von DMC aus Methanol und Kohlendioxid [Kitzlink & Pastucha 1995, Ikeda et al 2000, Tomishige et al 1999, Fang & Fujimoto 1996].

Verwendung

Der steigende Trend in der chemischen Industrie Risiken, verbunden mit der Verwendung hoch toxischer Verbindung zu minimieren, geht in Richtung alternativer Syntheserouten.

Besonders das Carbonylierungsagens Phosgen und das Methylierungsreagens Dimethylsulfat besitzen eine sehr weitläufige Anwendung zur Herstellung von Fein- und Spezialchemikalien, trotz der von ihnen ausgehenden hohen Toxizität.

Dimethylcarbonat konnte aufgrund seiner Reaktivität als Substitut für zahlreiche toxische Carbonylierungs- und Methylierungsagenzien entdeckt werden [Tundo 2001, Ono 1997, Tundo & Selva 2002].

Die Tatsache, dass als Nebenprodukte bei der DMC-Herstellung nur Methanol und Kohlendioxid anfallen, sowie die bei weitem geringere Schädlichkeit verglichen mit Phosgen und Dimethylsulfat, machen die Verwendung dieser Technologie besonders attraktiv.

Weiters kann DMC als Kraftstoffadditiv eingesetzt werden. Es weist sehr gute Mischungseigenschaften und einen außerordentlich hohen Sauerstoffgehalt auf. Es wirkt außerdem als Verbesserer der Oktanzahl.

Mittels DMC kann der vorgeschriebene Sauerstoffgehalt zur Einhaltung der Vorgaben zur Luftreinhaltung in Kraftstoffen kosteneffizient erreicht werden. DMC besitzt einen dreifach höheren Sauerstoffgehalt als das üblicherweise eingesetzte MTBE. Dadurch können verglichen mit MTBE die Gesamtmenge an emittiertem Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid reduziert werden. Vorteilhaft ist auch die hohe Dichte von DMC von 1,069 g/cm³ (20°C) [Pacheco & Marshall 1997].

4.1.2.3 Essigsäure (CH₃COOH)

Technische Herstellung

Die **Methanolcarbonylierung** stellt seit etwa 25 Jahren das Verfahren der Wahl für die Herstellung von Essigsäure dar und wird auch weiterhin für die Produktion im großtechnischen Maßstab bestehen bleiben [Howard et al 1993].

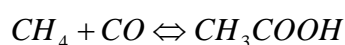
a) BASF-Verfahren

Das Verfahren zur Herstellung von Essigsäure aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid bei hohem Druck und hoher Temperatur wurde bereits von der BASF 1913 beschrieben [Lowry & Aquilo 1974].

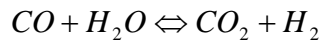
Schon damals basierte die Weiterentwicklung des Verfahrens auf dem Bestreben unabhängig vom Erdölmarkt zu sein. Vorteilhaft waren die billigen Rohmaterialien und Energiekosten, sowie die Flexibilität in Bezug auf das Rohmaterial zur Gewinnung des erforderlichen Synthesegases.

1941 demonstrierte die BASF die Effizienz der Metallcarbonyle der Gruppe VIII als Katalysatoren für den Prozess. Daraus entwickelte sich der Hoch-Druck-Temperatur-Prozess (700 bar, 250°C) mit Kobaltjodid als Katalysator. Dieser wurde 1960 durch die BASF in Ludwigshafen kommerzialisiert. Die Selektivität von Essigsäure bezogen auf Methanol beträgt mehr als 90% [Hohenschutz et al 1966, Kutepow et al 1965].

Beim BASF-Prozess werden neben der eigentlichen Produktreaktion



zahlreiche Nebenprodukte gebildet: CH_4 , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, Alkylacetate und 2-Ethyl-1-butanol. Etwa 3,5% des eingesetzten Methanols verlässt den Reaktor als CH_4 , 4,5 % als flüssige Nebenprodukte und 2 % werden als Abgas verloren. Ungefähr 10 % des eingesetzten CO Gases wird über die homogene Wassergasreaktion zu CO_2 umgewandelt:



Beim BASF-Prozess gelangen die Komponenten Kohlenstoffmonoxid, Methanol (enthält etwa 60% DME), rezyklierter Katalysator, aufbereiteter Katalysator und rezykliertes Methyljodid (vom Wäscher) zum Hochdruckreaktor (b), wobei ein Teil der Reaktionswärme verwendet wird um den Eduktstrom vorzuwärmen. Das entstehende Reaktionsprodukt wird gekühlt und zum Hochdruckseparator geleitet (d). Das Abgas gelangt in den Wäscher (o) und das flüssige Produkt wird auf einen Druck von 0.5-1.0 MPa im Zwischendruckseparator (e) expandiert. Das entstehende Gas gelangt auch in den Wäscher und die Flüssigkeit vom Zwischendruckseparator wird in die Expansionskammer (f) und von dort in den Wäscher geschickt (p). Das Gas vom Wäscher entweicht als Abgas. Im Wäscher wird als Waschflüssigkeit Methanol verwendet um Methyljodid und andere jodidhaltige Komponenten zu gewinnen. Das Abgas enthält 65-75 Vol% CO , 15-20Vol% CO_2 , 3-5 Vol% CH_4 und den Rest bildet Methanol [Cheung et al 2005].

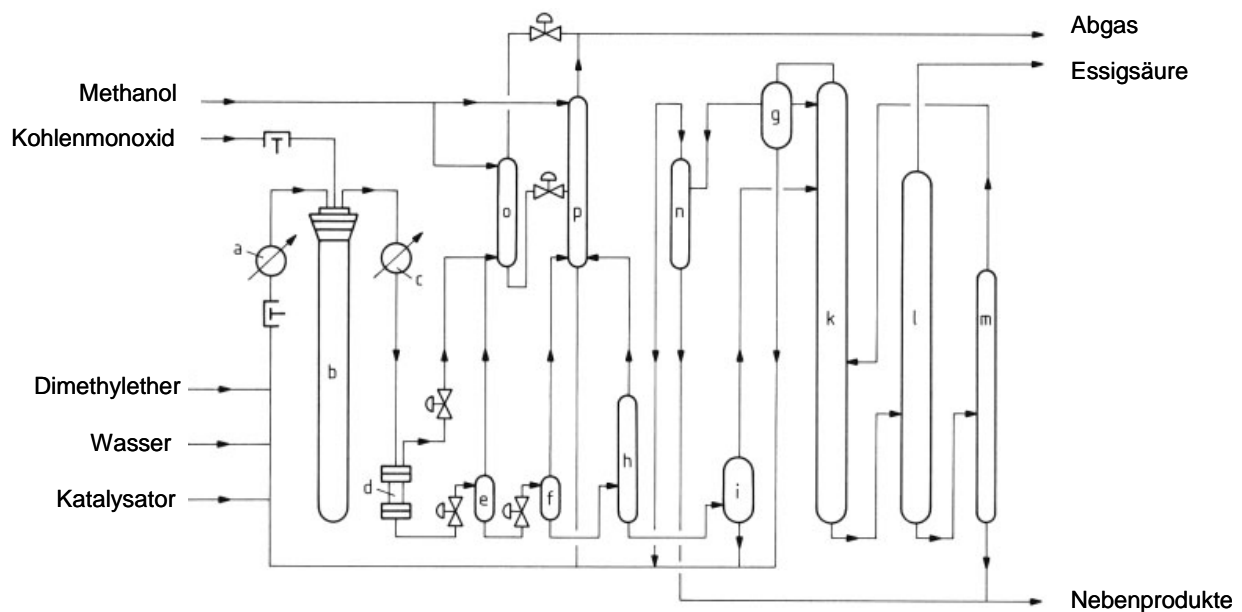


Abbildung 22: Schematische Darstellung des BASF-Prozess; a) Vorerhitzer, b) Reaktor, c) Kühler, d) Hochdruckseparator, e) Zwischendruckseparator, f) Expansionskammer, g) Trennkammer, h) Entgaserkolonne, Katalysatorabtrennungskolonne, k) Trocknungskolonne, l) Reinsäurekolonne, m) Rückstandskolonne, n) Hilfskolonne, o) Waschkolonne, p) Waschkolonne [Cheung et al 2005]

Die Rohessigsäure aus der Expansionskammer enthält 45 Gew% Essigsäure, 35 Gew% Wasser und 20 Gew% Ester (hauptsächlich Methylacetat). Die Essigsäure wird in 5 Destillationstürmen gereinigt.

In der ersten Kolonne (h) wird das Rohprodukt entgast. In der nächsten Trennkolonne (i) wird der Katalysator als konzentrierte Essigsäurelösung durch Abdestillieren der flüchtigen Komponenten gewonnen. Die Essigsäure wird durch azeotrope Destillation in dieser Kolonne getrocknet. Am Kopf der Kolonne sammeln sich Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Nebenprodukte, welche gemeinsam ein Azeotrop bilden. Dieses Zweiphasensystem wird in einer Trennkammer (g) in die Komponenten aufgetrennt. Ein Teil der organischen Phase, hauptsächlich aus Estern bestehend, wird in die Kolonne (k) rückgeführt und wirkt als Schlepptmittel zur Auftrennung des Azeotrops. Die übrige organische Phase gelangt in eine Hilfskolonne (n), in der sich schwere Verbindungen am Boden sammeln und die leichteren Ester in den Reaktor zurückgeschickt werden. Die flüssige Phase und die Katalysatorlösung gelangen ebenfalls in den Reaktor. Die am Boden gesammelten Komponenten der Trocknungskolonne werden zur letzten Destillationskolonne (l) geschickt. Dort kann am Kopf der Kolonne reine Essigsäure abgenommen werden. Das Produkt am Boden kann nochmals aufgetrennt werden. Es enthält zu 50 Gew% Propionsäure, welche abgetrennt werden kann [Cheung et al 2005].

b) Monsanto-Prozess (Weiterentwicklung des BASF-Verfahrens)

1960 erfolgte durch Monsanto die Entwicklung eines Niederdruck Essigsäure Prozesses, der auf einem Rhodium-Iodid-Katalysator basiert und höhere Aktivität und Selektivität als der auf Kobalt basierende Katalysator zeigt (Abbildung 23). Sogar bei Atmosphärendruck werden Ausbeuten von 99% bezogen auf Methanol und 90% bezogen auf Kohlenstoffmonoxid erhalten [Roth et al 1971]. Der Prozess wurde 1970 in Texas City kommerzialisiert. Die Betriebsbedingungen von 30-60 bar und 150-200°C sind wesentlich milder als die Betriebsbedingungen des BASF Prozesses und lösten somit den bestehenden BASF Prozess ab [Paulik & Roth 1968, Roth et al 1971, Eby & Singleton 1971].

Die exklusiven Lizenzrechte am Monsanto Prozess erwarb 1986 BP Chemicals.

Ein wichtiger Punkt beim Monsanto-Prozess ist die Einhaltung bestimmter Grenzwerte um das Ausfallen des teuren Rhodium Katalysators zu verhindern. Bei der Zusammensetzung der Komponenten müssen besonders für Wasser, Methylacetat, Methyljodid und Rhodium bestimmte Konzentrationen eingehalten werden. Ein Minimum an Kohlenmonoxid Partialdruck ist ebenfalls erforderlich. Besonders um die Katalysatorausfällung zu vermeiden und hohe Reaktionsraten zu erzielen muss eine hohe Wasserkonzentration aufrechterhalten werden. Durch diese Anforderungen wird die Produktivität der Anlage limitiert und die Betriebskosten werden erhöht. Besonders kostenintensiv ist die Destillationsanlage. Große Mengen des erforderlichen Wassers, sowie Verunreinigungen (vor allem Propionsäure) müssen abdestilliert werden [Sunley & Watson 2000].

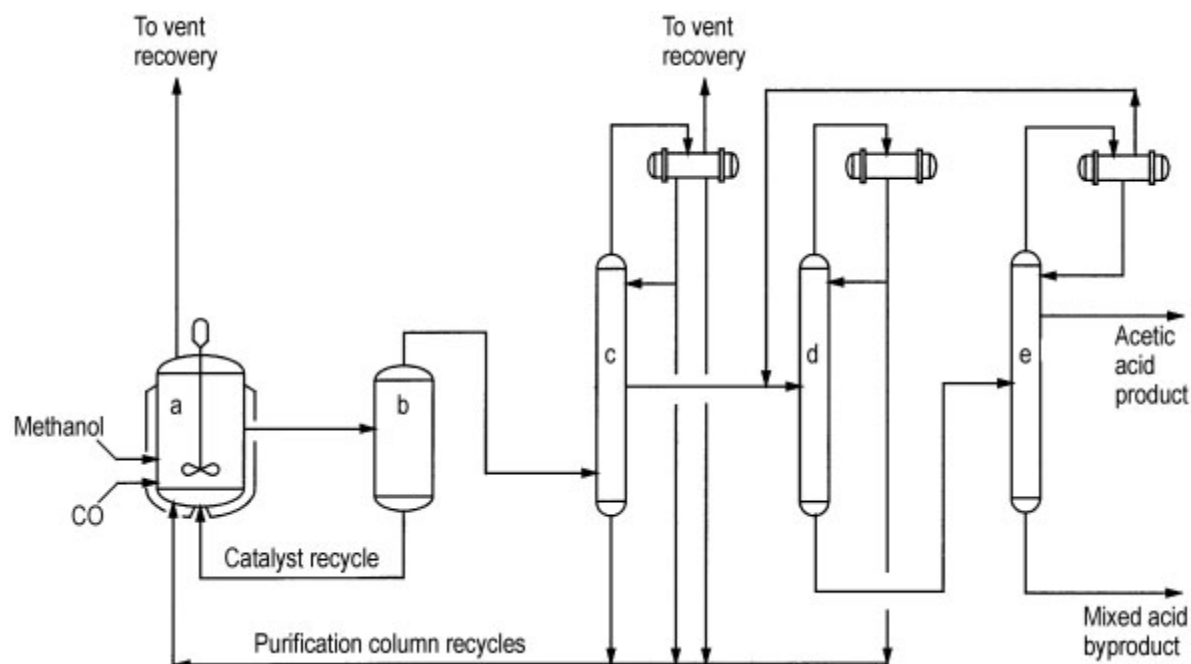


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Monsanto-Prozesses; a) Reaktor, b) Flasher, c) Leichtsiederkolonne, d) Dehydrierungskolonne, e) Schwersiederkolonne [Cheung et al 2005]

Kohlenstoffmonoxid und Methanol werden beim Monsanto-Prozess kontinuierlich in den rückvermischten Flüssigphasen-Reaktor (a) bei 150-200°C und 30-60 bar eingebracht. Die nichtkondensierbaren Nebenprodukte (CO_2 , H_2 , CH_4) entweichen kontrolliert um den Kohlenstoffmonoxid-Dampfdruck im Reaktor einzustellen. Die Abgase aus dem Reaktor und die der Reinigungseinheit werden von organischen Jodiden gereinigt und dann verbrannt. Die Leichtsieder werden dem Reaktor rückgeführt.

Der Reaktorinhalt wird zum Flasher (b) geleitet und dort in Katalysator und Rohessigsäure aufgeteilt. Der Katalysator wird rückgeführt. Die Rohessigsäure wird von Methyljodid, Methylacetat und Wasser gereinigt (c), wobei Methyljodid und Methylacetat in den Reaktor zurückgeführt wird und die nasse Essigsäure in die Dehydrierungskolonne (d) gelangt. Am Kopf der Kolonne (c) wird wässrige Essigsäure abgezogen und in den Reaktor zurückgeführt. Die trockene Essigsäure wird in der folgenden Kolonne (e) von Propionsäure, dem Hauptnebenprodukt, befreit [Cheung et al 2000].

c) Cativa-Prozess

Das Katalysatorsystem, basierend auf Iridium/Jodid wurde durch BP 1990 kommerziell zum Cativa Prozess weiterentwickelt (CativaTM). Der Mechanismus und die Reaktivität des auf Iridium basierenden Katalysators wurden von Foster und seinen Mitarbeitern eingehend studiert [Foster 1979]. Ein Vergleich der Reaktionsmechanismen von Rhodium und Iridium Katalysatorsystemen ist bei Sunley zu finden [Sunley & Watson 2000].

Der Cativa-Prozess weist signifikante Verbesserungen im Vergleich zum Monsanto-Prozess, basierend auf Rhodium auf. Die verbesserte Katalysatorstabilität ermöglicht den Betrieb auch bei niedrigen Wasserkonzentrationen, eine hohe Reaktionsrate, eine verminderte Bildung von flüssigen Nebenprodukten und verbesserte Ausbeuten bezogen auf Methanol. Dadurch ergibt sich ein sehr hohes Potential zur Kosteneinsparung bei der Destillations- und Trocknungseinheit. Eine Verbesserung der Katalysatoraktivität kann durch den Zusatz von Promotoren erreicht werden [Haynes et al 2004]. Da der Cativa-Prozess nur eine Nachrüstung der Monsanto-Anlage in Texas City ist, handelt es sich im Allgemeinen um dasselbe Prozessschema mit geringen Modifikationen.

Eine aussichtsreiche Entwicklung stellt die Kombination Methanol-DME-Essigsäure-Synthese dar. Haldor Topsoe patentierte ein Verfahren, welches die Synthese von Methanol und DME in einer ersten katalytischen Reaktionsstufe und eine darauf folgende Carbonylierung von Methanol und DME zu Essigsäure beschreibt [Joensen et al 1998, Yoneda et al 2001].

Der Cativa-Prozess stellt den momentanen Stand der Technik dar und wird als Möglichkeit für das Projekt „Polygeneration“ vorgeschlagen.

Verwendung

Die Essigsäure besitzt ein sehr breites Anwendungsspektrum. Mehr als 65% der weltweit produzierten Essigsäure werden für die Herstellung von Polymeren verwendet. Zum Beispiel für die Herstellung von Polyvinylacetat für Farben und Beschichtungen oder für Polyvinylalkohol und Kunststoffe, sowie für die Herstellung von Cellulose Acetat für Fasern.

Essigsäure in ihrer reinen Form und Acetat Ester werden in großen Maßen als Lösungsmittel eingesetzt [Cheung et al 2000].

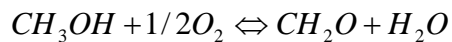
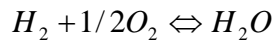
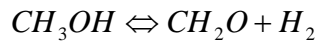
4.1.2.4 Formaldehyd - CH₂O

Technische Herstellung

Die Herstellung von Formaldehyd kann in einen durch Silber katalysierten und einen durch Metalloxid katalysierten Prozess eingeteilt werden.

a) Verfahren mit Verwendung eines Silber-Katalysators

Die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd am Silber Katalysator erfolgt bei Atmosphärendruck und 600-720°C. Die Reaktionstemperatur ist von der Methanol-Luft Mischung abhängig. Die Zusammensetzung der Mischung muss außerhalb der Explosionsgrenzen liegen. Der Explosionsbereich liegt zwischen 6.7 und 36.5 Vol% Methanol, wobei beim Silberkatalysator oberhalb der oberen Explosionsgrenze gearbeitet wird (Methanol wird im Überschuss gegenüber Luft verwendet). Die verwendete Luftmenge wird weiters von der katalytischen Qualität der eingesetzten Silberoberfläche bestimmt. Folgende Hauptreaktionen treten während der Synthese auf:



Als Nebenprodukte treten vorwiegend Methylformiat, Methan und Ameisensäure auf, neben CO_2 , CO , H_2 . Zwei sehr ähnliche Verfahren verwenden den Silberkatalysator um Methanol zu Formaldehyd umzusetzen:

- **Vollständiger Methanolumsatz** (Partielle Oxidation und Dehydrierung mit Luft): Bei einer Reaktionstemperatur von 680-720 °C am Silberkatalysator mit Dampf und Methanolüberschuss lassen sich Methanol Umsätze von 97-98% erzielen (BASF-Prozess).
- **Unvollständiger Methanolumsatz mit destillativer Gewinnung** (Partielle Oxidation und Dehydrierung mit Luft): Bei 600-650°C an einem kristallinen Silber Katalysator und Überschuss Methanol ergeben sich bei einmaligem Umsatz 77-87% Methanol. Vollständiger Umsatz wird durch Rückführung des unreaktierten Methanols erreicht.

Vollständiger Methanolumsatz (BASF-Prozess)

Der BASF-Prozess ersetzt einen Teil des benötigten Methanolüberschusses mit Wasser. Dies ermöglicht einen fast vollständigen Methanolumsatz.

Der Verdampfungskolonnen wird an unterschiedlichen Stellen eine Mischung aus Methanol und Wasser und frische Prozessluft oder auch recyceltes Abgas der letzten Absorptionskolonne zugeführt. Es entsteht eine gasförmige Mischung aus Methanol in Luft mit Inertgaskomponenten (N_2 , H_2O , CO_2). Idealerweise wird ein Verhältnis von 60 Teilen Methanol und 40 Teilen Wasser erreicht. Die gasförmige Mischung wird mit einem Wärmetauscher überhitzt und in den Reaktor geschickt und dort durch eine 25-30mm dicke Schicht aus Silberkristallen geleitet. Das Produktgas wird im Anschluss auf 150°C gekühlt. Das fast trockene Gas passiert eine 4 stufige Absorptionskolonne, wo das Gas gekühlt und kondensiert wird. Das Endprodukt enthält 40-55 Gew% Formaldehyd, mit etwa 1,3 Gew% Methanol und 0.01 Gew% Ameisensäure. Das entstehende Abgas (4.8 Vol% CO_2 , 0.3Vol% CO , 18 Vol% H_2 , sowie N_2 , Wasser, Methanol und Formaldehyd) wird in einem Dampferzeuger verbrannt und enthält dann keine umweltschädlichen Komponenten mehr. Pro Tonne an 100 Gew% Formaldehyd werden 3 Tonnen Dampf erzeugt.

Die Lebensdauer des Katalysators hängt von Verunreinigungen wie etwa anorganischen Materialien in der Luft und im Methanol ab. Innerhalb einiger Tage kann der Katalysator elektrochemisch regeneriert werden. Auch hohe Reaktionstemperaturen und Umsatzraten beeinflussen die Lebensdauer des Katalysators negativ. Dies mattiert die Katalysatoroberfläche und führt zu einer irreversiblen Beeinflussung des Katalysators. Der Katalysator muss dann etwa nach 3-4 Monaten ausgetauscht werden.

Unter optimierten Bedingungen kann die Kapazität einer Formaldehyd Anlage über den Durchmesser erhöht werden. Die größte bestehende Anlage (in Deutschland, BASF) besitzt einen Durchmesser von 3.2 m und eine Produktionskapazität von 72000 t/a.

Unvollständiger Umsatz von Methanol und destillative Gewinnung

Formaldehyd kann durch partielle Oxidation und destillative Gewinnung aus Methanol gewonnen werden. Verschiedene Firmen, wie Borden, ICI, Degussa verwenden diesen Prozess.

Reiner Methanoldampf und Luft werden in einem Verdampfer (a) generiert und dann mit Dampf vermengt, überhitzt und in den Reaktor (c) geleitet. Die Reaktionsmischung enthält im Überschuss Methanol und Dampf und ist sehr ähnlich zu der bei der BASF verwendeten Mischung. Der Dampf passiert nun das Silberkatalysatorbett. Bei 590-650°C findet ein unvollständiger Umsatz statt. Aufgrund der geringen Temperatur können aber Nebenreaktionen unterdrückt werden.

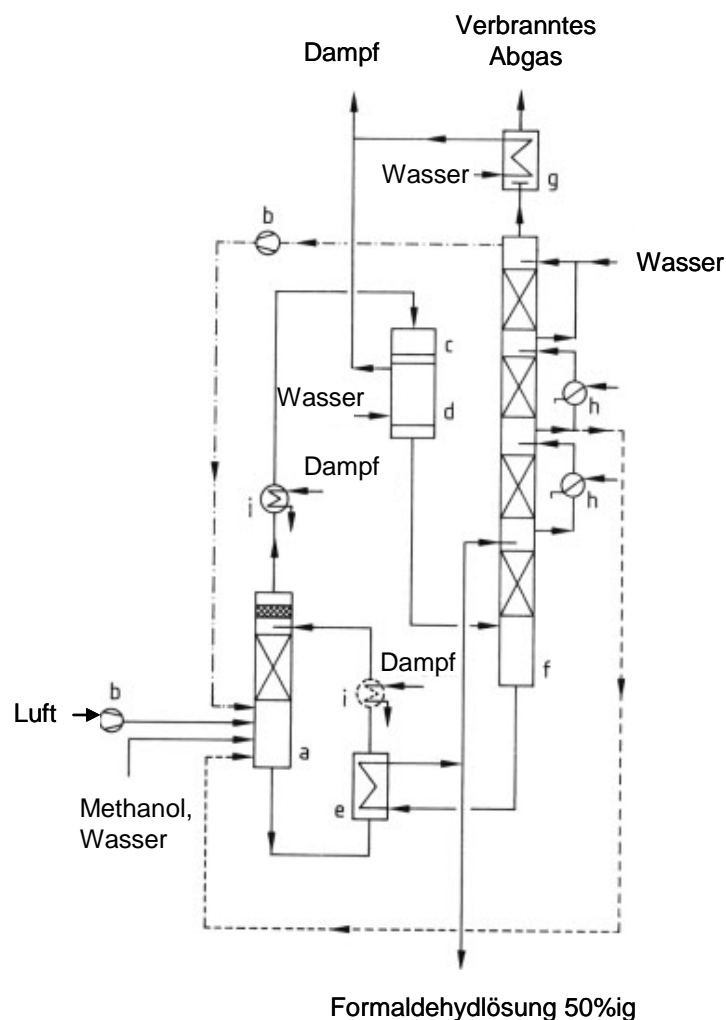


Abbildung 24: Schematische Darstellung des BASF-Prozesses zur Formaldehydherstellung; a) Verdampfer, b) Gebläse, c) Reaktor, d) Erhitzer, e) Wärmetauscher, f) Absorptionskolonne, g) Dampferzeuger, h) Kühler, i) Überhitzer [Reuss et al 2002]

Gleich nach dem Verlassen des Reaktors wird das Produktgas indirekt mit Wasser gekühlt, wobei Dampf entsteht. In einer Absorptionskolonne (f) erfolgt die Auftrennung von Methanol, Wasser und Formaldehyd. Das Produkt enthält 55 Gew% Formaldehyd und 1 Gew% Methanol. Die Formaldehydlösung wird einem Anionentauscher (j) zugeführt um den Anteil an Ameisensäure zu reduzieren. Werden nur 40-44 Gew% an Formaldehyd benötigt so kann die energieaufwendige Destillation von Methanol reduziert werden. Methanol wird normalerweise rückgeführt um den benötigten Methanolüberschuss zu gewährleisten. Um die unvollständige Umsetzung zu verbessern kann ein 2 Stufen Oxidationssystem verwendet werden. Dabei wird Methanol in der ersten Stufe zu Formaldehyd an einem Silber Katalysator bei relativ niedrigen Temperaturen um 600°C umgesetzt. Die Reaktionsgase werden anschließend gekühlt und mit einem Luftüberschuss wird das restliche Methanol an einem Metalloxid oder einem weiteren Silberkatalysator umgesetzt.

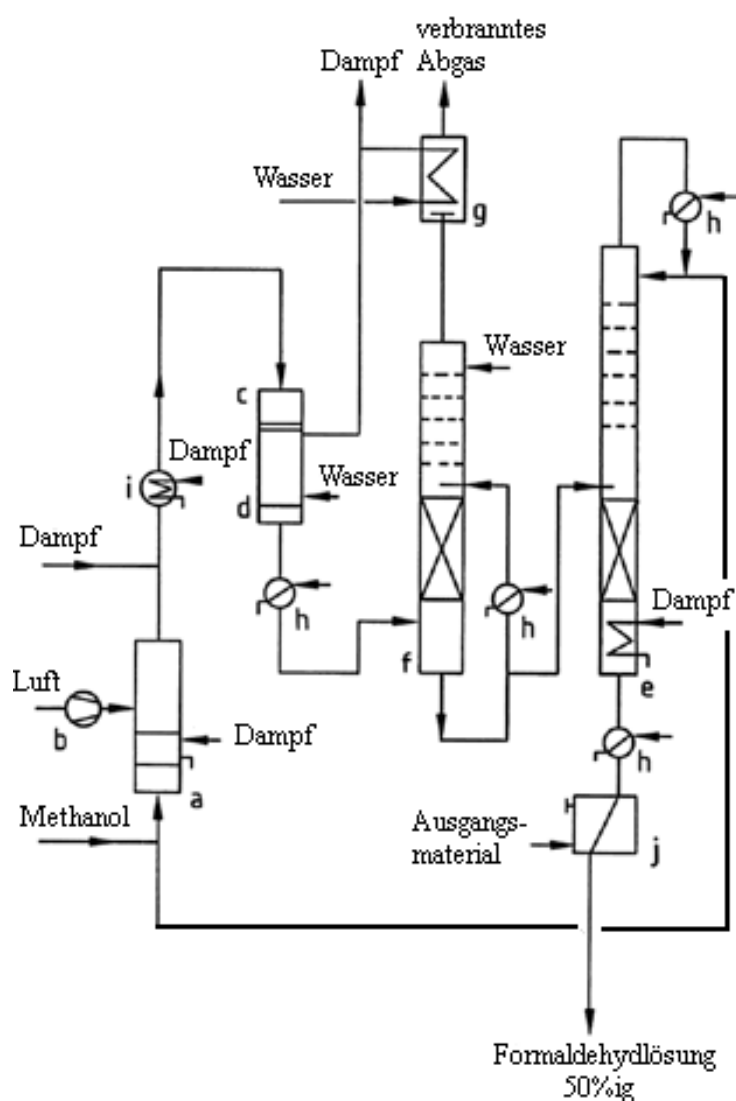


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Formaldehydproduktion mit Gewinnung durch Destillation, a) Verdampfer, b) Gebläse, c) Reaktor, d) Erhitzer, e) Destillationskolonne, f) Absorptionskolonne, g) Dampferzeuger, h) Kühler, i) Überhitzer, j) Anionentauschereinheit [Reuss et al 2002]

b) Verfahren unter Verwendung eines Metalloxid Katalysators

Die Oxidation erfolgt mit Luftüberschuss bei 250-400°C an einem modifiziertem Eisen-Molybdän-Vanadiumoxid Katalysator. Der Methanolumsatz beträgt 98-99% Der Prozess ist als **Formox-Prozess** in der Literatur bekannt (Abbildung 26)

Bei diesem Prozess wird ein Metalloxid, beispielsweise Eisen-, Molybdän - oder Vanadiumoxid als Katalysator für die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd verwendet. Die Metalloxide arbeiten bei Temperaturen um 400°C. Höhere Temperaturen führen zur Inaktivierung des Katalysators. Ebenfalls zu einer Inaktivierung führt ein Methanolüberschuss. Aus diesem Grund wird auch an der unteren Grenze des Explosionsbereichs des Methanol-Luft Gemisches gearbeitet, d. h ein Überschuss an Luft gegenüber Methanol. Der Katalysator benötigt zum Erhalt seiner Aktivität einen relativ hohen Sauerstoffpartialdruck.

Das Verfahren stellt eine 2 Stufen Oxidationsreaktion mit einer oxidierten und reduzierten Katalysatorform in der Gasphase dar. In einem Temperaturbereich von 270-400°C erfolgt bei Atmosphärendruck ein vollständiger Umsatz. Oberhalb von 470°C treten Nebenreaktionen auf und inhibieren die Methanolumsetzung.

Methanol und frische Luft oder recyceltes Abgas werden im Verdampfer (a) vermischt. Die gasförmige Mischung wird durch die mit Katalysator gefüllten Röhren (c) mit einer Länge von 1-1.5m geleitet. Der die Rohre enthaltende Mantel hat etwa einen Durchmesser von 2.5m. Ein hochsiedendes Thermoöl zirkuliert an der Außenseite der Rohre und führt die entstehende Reaktionswärme ab. Der Prozess benötigt einen Luftüberschuss und die Temperatur wird auf etwa 340°C gehalten.

Das entstehende Produktgas wird nach Verlassen des Reaktors auf 110°C gekühlt (e) und der Absorptionskolonne (f) zugeführt. Die Formaldehydkonzentration wird über die am Kopf der Kolonne zugeführte Menge an Methanol eingestellt. In einem Anionentauscher (i) wird der Gehalt an Ameisensäure reduziert. Das Endprodukt enthält bis zu 55 Gew% Formaldehyd und 0.5-1.5 Gew% Methanol. Der resultierende Methanolumsatz reicht von 95-99 Mol% und hängt von Selektivität, Aktivität und punktueller Temperatur am Katalysator ab. Die Temperatur am Katalysator wird stark vom Wärmeabtransport, sowie der Durchsatzleistung beeinflusst. Die gesamte Anlagenausbeute liegt bei 88-91 mol%. Der große Vorteil dieses Prozesses besteht darin, dass ein Produkt ohne Destillation mit etwa 50 Gew% Formaldehyd und weniger als 1 Gew% Methanol erhalten wird. Die durchschnittliche Katalysatorlebensdauer beträgt 1-2 Jahre. Mehr als 70% der neu gebauten Anlagen verwenden den Prozess basierend auf Metalloxid aufgrund der vollständigen Umsetzung von Methanol (etwa 99%), sowie der hohen Formaldehyd Selektivität von 95%.

c) Prozessvergleich

Für den Vergleich der drei Prozesse ist die Anlagengröße, sowie die Kosten für den Rohstoff Methanol ausschlaggebend.

Der Formox Prozess erscheint vorteilhaft aufgrund seiner Ausbeuten an Formaldehyd, der nicht benötigten destillativen Gewinnung des Produktes und der Insensitivität des Katalysators gegenüber Verunreinigungen. Verglichen mit dem Silber Prozess erfordert dieser Prozess aber größere Anlagen und Investitionskosten. Hohe Kosten ergeben sich aus der Luftkompression, des benötigten hohen Luft zu Methanol Verhältnisses und die Abführung der Reaktionswärme. Der Silber Prozess hingegen kann adiabatisch betrieben werden und weist sehr gute ökonomische Bedingungen auf [Chauvel et al 1973]

Die Entscheidung für die Wahl des Prozesses für ein „Polygeneration“- Projekt hängt somit von der geplanten Anlagengröße ab.

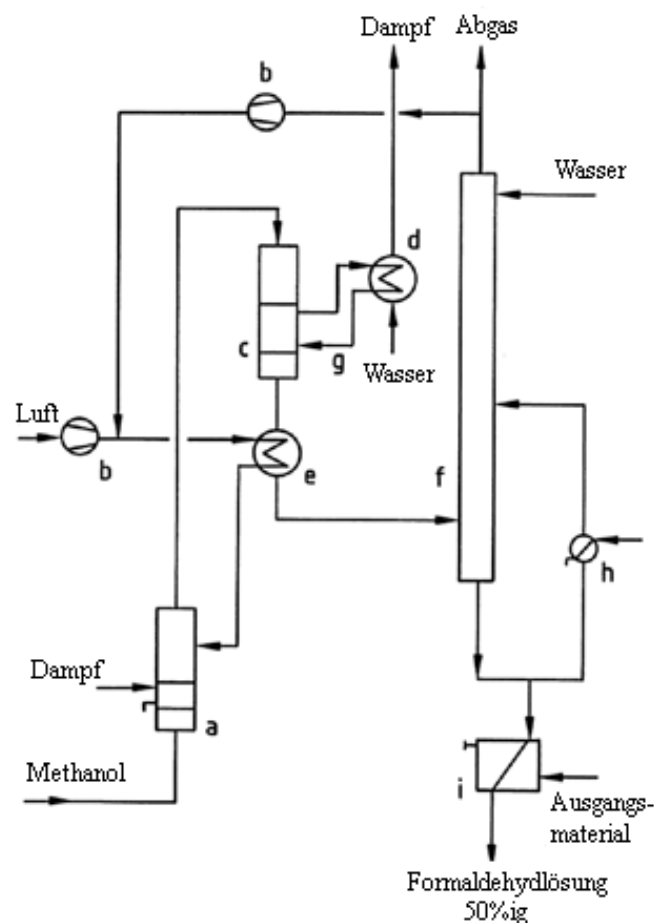


Abbildung 26: Formaldehydgewinnung durch Formox-Prozess a) Verdampfer, b) Gebläse, c) Reaktor, d) Erhitzer, e) Wärmetauscher, f) Formaldehyd Absorptionskolonne, g) Kreislauf des Wärmetauscheröls, h) Kühler, i) Anionentauschereinheit [Reuss et al 2002]

Verwendung

Formaldehyd ist eine sehr vielseitig einsetzbare Chemikalie. Die etwa in 50 verschiedenen Branchen eingesetzt wird. Die größte Anwendung findet die Herstellung von Harzen, wie zum Beispiel Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Melamin und Phenol. Der Großteil der Harze wird für Klebstoffe und Imprägnierungen verwendet. Weiters dient

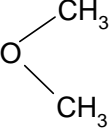
Formaldehyd als Rohmaterial für Oberflächenbeschichtungen, Düngemittel, Hilfsmittel in der Textil, Leder, Gummi und Zementindustrie, als Bindemittel und noch für viele weitere Anwendungen.

40% des gesamten produzierten Formaldehyds werden als Zwischenprodukt für die Herstellung von Chemikalien verwendet. Formaldehyd stellt einen nicht ersetzbaren C₁-Baustein dar. Besonders wichtig ist die Herstellung von Polyacetalen (z. B. lineare Polyoxymethylene: Paraformaldehyd und zyklische Polyoxymethylene, Trioxane, Tetraoxane, höhere zyklische Polyoxymethylene), die durch Polymerisation von Formaldehyd hergestellt werden. Sie werden vermehrt im Fahrzeugbereich (Reduzierung von Gewicht und somit Treibstoffeinsparung) oder Elektronikbereich eingesetzt. Zur Herstellung von Polyoxymethylen wird wasserfreies Formaldehyd benötigt. Dieses muss kostspielig aus der wässrigen Lösung gewonnen werden. Die Herstellung von wasserfreiem Formaldehyd aus Methanol ist ohne Katalysator bei 900°C möglich. Derzeit existiert noch kein kommerzieller Prozess [Ren et al 2004, Ruf et al 2001].

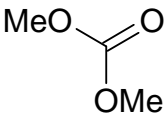
Nur etwa 1,5% des gesamten produzierten Formaldehyds werden direkt verwendet ohne weitere Verarbeitung. Zum Beispiel als Korrosionsinhibitor, als Desinfektionsmittel im Hygienebereich oder zur Konservierung in der Kosmetikindustrie [Reuss 2002].

4.2 Ökologisch-toxikologische Aspekte

4.2.1 Dimethylether (CH₃OCH₃)

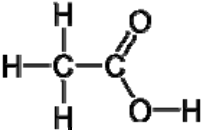
Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	DME ist ein farbloses, schwach narkotisch wirkendes, feuergefährliches, schwach etherisch riechendes Gas.	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	-24.8	°C
Schmelzpunkt	-141.5	°C
Zündtemperatur	235	°C
Kritische Temperatur	127	°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	3,0-18,6	vol-%
Dampfdruck bei 20°C	5,1	Pa
Relative Dichte, (Luft=1)	1,6	--
Löslichkeit in Wasser (bei 20 °C)	70	g/l
Toxische Richtwerte		
MAK-Wert (Liste 1996)	1000	ppm
LC ₅₀ (Ratte inhalativ)	308	mg/L (4 h)
R- und S-Sätze	R 12, S 9-16-33	--
Schwach Wasser gefährdender Stoff (WGK 1)		
Sicherheitsdatenblatt 2006, Merck KGaA, 64271 Darmstadt		
Verglichen mit herkömmlichen Dieselkraftstoffen weist DME nicht rußende Verbrennungseigenschaften auf, da es keine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen enthält und deutlich geringere NO _x Emissionen. Weiters dient DME als Ersatz für die Ozonschicht schädigenden FCKWs.		

4.2.2 Dimethylcarbonat ((CH₃O)₂CO)

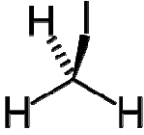
Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	Dimethylcarbonat (DMC) ist eine farblose, leichtentzündliche und angenehm riechende Flüssigkeit. DMC ist haut- u. schleimhautreizend.	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	90	°C
Schmelzpunkt	1 - 4	°C
Flammpunkt	14	°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	4,22 - 12,87	vol-%
Zündtemperatur	458	°C
Dampfdruck bei 37,8°C	81	mmHg
Dichte (d _{20°C})	1.069	g/cm ³
Löslichkeit in Wasser(20 °C)	139	g/l
In Wasser nicht, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.		
Toxische Richtwerte		
LD ₅₀ (Ratte oral)	13	g/kg
R- und S-Sätze	R 11, S (2)-9-16	--
Schwach Wasser gefährdender Stoff (WGK 1)		
Sicherheitsdatenblatt 2004, Merck Suchardt OHG, D-85662 Hohenbrunn		
<p>Bei der Herstellung von DMC werden gesundheitsschädliche Kupferchloride verwendet. Bei einem Brand können giftige Chlorwasserstoffdämpfe und giftiger Metalloxidrauch freigesetzt werden. Trotzdem weist DMC einen gewaltigen Schritt in Richtung verminderter Toxizität auf. Die ursprüngliche Herstellungsmethode von DMC erfolgte mittels Phosgen, einem gefährlichen Atemgift. Weiters dient DMC auch als Ersatz für Phosgen als Carbonylierungsreagenz und als Ersatz des gefährlichen Dimethylsulfat. Ein weiterer Vorteil von DMC stellt dessen dreifach höherer Sauerstoffgehalt, verglichen mit dem sonst eingesetzten MTBE dar. Dadurch kann die Gesamtmenge an emittierten Kohlenwasserstoffen reduziert werden.</p>		

4.2.3 Essigsäure und deren Nebenprodukte

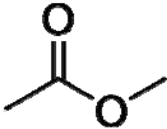
4.2.3.1 Essigsäure (CH₃COOH)

Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	Essigsäure stellt eine klare, farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar. Als Lebensmittelzusatzstoff hat sie die Bezeichnung E260.	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	118	°C
Schmelzpunkt	16	°C
Flammpunkt	40	°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	4,0-17,0	vol-%
Dampfdruck bei 20°C	16	hPa
Dichte bei 20 °C	1,052	g/cm ³
Mischbarkeit mit Wasser	vollständig mischbar	--
pH-Wert	stark sauer (pKs = 4,75)	--
Toxische Richtwerte		
MAK-Wert	10	ml/m ³
LD/LC ₅₀ oral	3310 (Ratte), 600 (Kaninchen)	mg/kg
LD/LC ₅₀ inhalativ, 4 h	> 40 (Gas/Dampf, Kaninchen)	mg/l
R- und S-Sätze	R 10-35, S (1/2)-23-26-45	--
Schwach Wasser gefährdender Stoff (WGK 1)		
Sicherheitsdatenblatt 2003, Aug. Hedinger GmbH & Co., D-70327 Stuttgart		
Essigsäure wirkt in Dampf- und Aerosolform stark reizend auf Augen, Haut und Schleimhäute. Essigsäure kann durch ihre Lipid-Löslichkeit in die Haut eindringen und verursacht ab 1% (Schleimhäute) bzw. 10–20% (äußere Haut) Verätzungen. 4%ige Essigsäure-Lösung kann in großen Mengen im Magen und Darmkanal entzündungserregend wirken.		

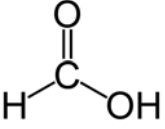
4.2.3.2 Methyljodid (CH₃I)

Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	<p>Bei der Herstellung von Essigsäure fällt Methyljodid an. Methyljodid (Iodmethan) ist eine farblose, etherisch riechende Flüssigkeit. Methyljodid reagiert mit Alkali- und Erdalkalimetallen und wird zur Methylierung von organischen Substanzen verwendet.</p>	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	42	°C
Schmelzpunkt	-66	°C
Zündtemperatur	352	°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	8,5-66,0	vol-%
Dampfdruck bei 20°C	500	hPa
Dichte bei 20 °C	2,28	g/cm ³
Löslichkeit in Wasser bei 20 °C	14	g/l
pH-Wert	stark sauer	--
Toxische Richtwerte		
LD ₅₀ oral	76 (Ratte)	mg/kg
LC ₅₀ inhalativ, 4 h	1300	mg/m ³
Wasser gefährdender Stoff (WGK 2)		
Sicherheitsdatenblatt 2004, Merck Suchardt, D-85662 Hohenbrunn		
<p>Die Methyljodiddämpfe führen zu starker Reizung der Augen, der Atemwege, der Lunge sowie der Haut. Methyljodid greift am Zentralnervensystem an und hat eine stark betäubende Wirkung, Nieren- und Leberschäden sind möglich. Kontakt mit der Flüssigkeit bewirkt starke Reizung der Augen und der Haut. Methyljodid kann auch über die Haut aufgenommen werden. Die Substanz hat sich im Tierversuch als krebserregend erwiesen.</p>		

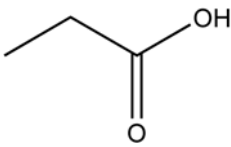
4.2.3.3 Methylacetat ($\text{H}_3\text{C}-\text{COOCH}_3$)

Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	<p>Als Nebenprodukt bei der Essigsäureherstellung fallen Ester an. Mengenmäßig den größten Anteil nimmt dabei Methylacetat ein. Methylacetat stellt eine farblose, schwach arrak-artig riechende Flüssigkeit dar.</p>	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	57	°C
Schmelzpunkt	-98	°C
Zündtemperatur	475	°C
Flammpunkt	-13	°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	3,1-16,0	vol-%
Dampfdruck bei 20°C	217	hPa
Dichte bei 20 °C	0,928	g/cm ³
Löslichkeit in Wasser bei 20 °C	250	g/l
Toxische Richtwerte		
LD ₅₀ oral	6970 (Ratte)	mg/kg
LC ₅₀ inhalativ, 4 h	32000 (Ratte)	mg/m ³
R- und S-Sätze	R 11, S (2)16-23-29-33	--
Schwach Wasser gefährdender Stoff (WGK 1)		
Sicherheitsdatenblatt 2004, Celanese Chemicals Europe GmbH, D-61476 Kronberg		
<p>Methylacetat ist eine Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck und niedrigem Flammpunkt dar. Daher ist beim Umgang und Verwendung von Methylacetat vor allem auf gute Belüftung und das Vermeiden von Zündquellen zu achten. Methylacetat ist in Wasser begrenzt löslich mit ca. 250 g/l bei 20 °C. Methylacetat wird als Lösungsmittel in z. B. Farben, Lacken und Klebstoffen eingesetzt.</p>		

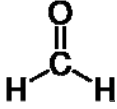
4.2.3.4 Ameisensäure (CHOOH)

Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	<p>Als Nebenprodukt bei der Essigsäureherstellung fallen Ameisensäure an. Ameisensäure ist eine farblose, ätzende und in Wasser lösliche Flüssigkeit, die in der Natur vielfach von Lebewesen zu Verteidigungszwecken genutzt wird.</p>	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	101	°C
Schmelzpunkt	8	°C
Flammpunkt	48 (wasserfrei)	°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	12,0-38,0	vol-%
Dampfdruck bei 20°C	43	hPa
Dichte bei 20 °C	1,22	g/cm ³
Löslichkeit in Wasser bei 20 °C	mit Wasser gut mischbar	--
pH-Wert	stark sauer, 3,75 (pKs-Wert)	--
Toxische Richtwerte		
LD ₅₀ oral	730 (Ratte)	mg/kg
MAK-Wert	9,5	mg/m ³
R- und S-Sätze	R 35, S (1/2)-23-26-45	--
Schwach wassergefährdende Flüssigkeit (WGK 1)		
Emissionsklasse I		
Sicherheitsdatenblatt 2003, Kruse Chemie KG, D-58802 Balve		
<p>Der Kontakt mit Ameisensäure reizt die Atemwege und Augen. Sie führt auf der Haut ab einer Konzentration über zehn Prozent zu teils schweren Verätzungen und Blasen. Bei ihrem Zerfall kann das Atemgift Kohlenmonoxid entstehen. Deswegen sollte Vorsicht walten, wo immer größere Mengen von Ameisensäure zu finden sind.</p>		

4.2.3.5 Propionsäure (C₂H₅COOH)

Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	Als Nebenprodukt bei der Essigsäureherstellung fällt Propionsäure an. Die Propionsäure stellt eine farblose, entzündliche und stechend riechende Flüssigkeit dar.	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	141	°C
Schmelzpunkt	-22	°C
Flammpunkt	54	°C
Zündtemperatur	485	°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	2,1-12,0	vol-%
Dampfdruck bei 20°C	4	hPa
Dichte bei 20 °C	0,992	g/cm ³
Löslichkeit in Wasser/Alkohol/ Ether/Chloroform bei 20 °C	mit Wasser beliebig mischbar, löslich in Alkohol, Ether u. Chloroform.	--
pH-Wert	sauer, 4,87 (pKs-Wert)	--
Toxische Richtwerte		
LD ₅₀ oral	3500 (Ratte)	mg/kg
LD/LC ₅₀ dermal	500 (Kaninchen)	mg/kg
LD/LC ₅₀ inhalativ, 4 h	5,5 (Ratte)	mg/l
Schwach wassergefährdende Flüssigkeit (WGK 1)		
Sicherheitsdatenblatt 2003, Celanese Chemicals Europe GmbH, D-61476 Kronberg		
Propionsäure verursacht Verätzungen und kann irreversible Augenschäden verursachen. Wirkt stark reizend auf Atemwege und Lunge. Die Dämpfe und die Nebel reizen sehr stark die Augen und die Atmungsorgane, mögliche Ausbildung von Kehlkopfödem u. Lungenödem, Kontakt mit der Flüssigkeit führt zu Verätzung der Augen und der Haut.		

4.2.4 Formaldehyd (CH₂O)

Strukturformel und allgemeine Beschreibung		
	In reinem, wasserfreien Zustand ist Formaldehyd ein farbloses, stechend durchdringend riechendes Gas, nur wenig schwerer als Luft.	
Physikalische und chemische Eigenschaften		
Siedepunkt	-19	°C
Schmelzpunkt	-117	°C
Zündtemperatur		°C
Explosionsgrenzen (in Luft)	7,0-72,0 Die Dämpfe sind brennbar, Gemische mit Luft explosionsfähig	vol-%
Dampfdruck bei 20°C	2	hPa
Dichte bei 20 °C		g/cm ³
Löslichkeit in Wasser/Alkohol/ Ether/Chloroform bei 20 °C	Gasförmiges Formaldehyd ist leicht in Wasser, Alkoholen u.a. polaren Lösungsmitteln löslich, bei Anwesenheit schon geringer Mengen an Verunreinigungen polymerisiert Formaldehyd schnell.	--
Toxische Richtwerte		
LD ₅₀ oral	100 (Ratte)	mg/kg
MAK-Wert	0,3	ppm
R- und S-Sätze	R 23/24/25-34-40-43, S (1/2)- 26-36/37/39-45-51	--
Wassergefährdender Stoff (WGK 2)		
Emissionsklasse I (TA Luft 3.1.7)		

Das Gas reizt stark die Augen und die Atemwege (Bronchopneumonien). Kontakt mit wässrigen Lösungen des Formaldehyds führt zu Verhärtung der Haut (Lederhaut) sowie zu Verätzung der Augen und der Haut, auch Ekzembildung ist möglich. Bei Aufnahme durch den Mund treten schwere innere Verletzungen auf. Die tödliche Dosis liegt bei 10–20 mL der 35% wässrigen Lösung.

Formaldehyd gilt als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential (Gruppe IIIB, MAK-Werte-Liste 1996),

Bei der Herstellung des Formaldehyds muss das Methanol/Luft-Verhältnis genau eingehalten werden um explosive Gemische zu vermeiden. Das Endprodukt enthält 40-55 Gewichtsprozent Formaldehyd mit etwa 1,3 Gewichtsprozent Methanol und 0,01 Gewichtsprozent Ameisensäure.

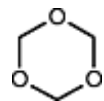
Sicherheitsdatenblatt 2006, Merck KGaA, D-64271 Darmstadt

Handelsformen

Anstelle der monomeren Verbindung sind auch drei weitere Handelsformen üblich:

1. Die wässrige 35–55% Lösung, in der Formaldehyds zu über 99% als Hydrat od. als Gemisch von Oligo-Oxymethylenglycolen vorliegt.

2. Die cyclische trimere Form, das 1,3,5-Trioxan, die man durch sauer katalysierte Umsetzung des Formaldehyds erhält.



3. Die polymere Form des Formaldehyd, der sogenannte *Paraformaldehyd*, die beim Eindampfen wässriger Formaldehyd-Lösung entsteht und reversibel durch Wärmezufuhr oder Säure-Einwirkung in das Monomere zurückgespalten wird. Der reine und gelöste Formaldehyd neigt zu vielen Anlagerungs-, Kondensations-, Redox- u. Polymerisationsreaktionen.

4.2.5 Fischer-Tropsch-Folgeprodukte

Bei den Fischer-Tropsch-Folgeprodukten handelt es sich nicht um toxische Substanzen, daher sind die entsprechenden ökologischen und toxikologischen Konsequenzen weniger kritisch. Für die sichere Handhabung sei jedoch auf die entsprechenden Sicherheitsdatenblätter verwiesen.

Folgende Produkte sind dabei zu berücksichtigen und als Grundstoffe bzw. Additive von industriellem Interesse:

- di-n-Pentylether (DNPE)
- Methyl-n-octylether (MOE)
- Methyl Tertiär Butylether (MTBE)
- Ethyl Tertär Butylether (ETBE)
- Isooktan
- Diethylhexylphtalat (DEHP, umgangssprachlich Dioctylphtalat (DOP))
- 2-Propylheptanol

5 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Ziel dieses Projekts war es, mögliche bzw. bekannte oder für die fossilen Rohstoffe industriell benutzte Synthesewege - ausgehend von fester Biomasse über den Weg der Biomassevergasung, Gasreinigung und Gasaufbereitung und anschließender Synthese zu chemischen Produkten - zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst eine Einteilung in sogenannte „Basisprodukte“, d.h. Produkt, die mittels eines einzigen Syntheseschrittes erhalten werden können, und „Folge- bzw. Endprodukte“ vorgenommen. Letztere entstehen durch weitere Umwandlungsschritte aus den Basisprodukten.

Zunächst wurden drei vielversprechende Syntheseprodukte, die derzeit auch intensiv beforscht werden, nämlich Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe, Methanol und BioSNG ausgewählt und der Stand der Technik der Synthesen aus der Literatur bzw. aus der laufenden Forschung zusammengetragen. Daraus erfolgte sodann die Entwicklung von Anlagenkonzepten im Leistungsbereich von 50 MW Brennstoffwärmeleistung. Diese Konzepte wurden danach im Zuge einer umfassenden techno-ökonomischen Analyse evaluiert.

Bei diesen Evaluierungen wurde zwischen „Fuel orientation“ und „Polygeneration“ unterschieden. Unter „Fuel orientation“ wird dabei jene Prozesskonfiguration verstanden, bei der die Ausbeute am synthetischen Produkt maximiert wird. Die dabei anfallende Wärme kann genutzt werden, wird aber jedenfalls als Nebenprodukt verstanden. Die Ausbeuten aus energetischer Sicht (energetischer Wirkungsgrad) an synthetischem Produkt liegen bei Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffen bei etwa 50 %, bei Methanol bei etwa 55 % und schließlich bei Synthetischem Erdgas bei 62 %.

Zum Unterschied ist für den Fall der „Polygeneration“ Anlagen zu beachten, dass neben dem Syntheseprodukt auch elektrischer Strom und Wärme als Produkte angesehen werden und zur Wirtschaftlichkeit beitragen können. Jedenfalls wird die Energienutzung in allen Fällen auf ca. 80 % gesteigert, wobei die Ausbeute an synthetischem Produkt geringer ausfällt.

Insgesamt zeigt sich, dass profitable Anlagen möglich sind. Besonders vorteilhaft erweist sich jedoch insbesondere die Kombination mit der Stromerzeugung (unter österreichischen Rahmenbedingungen mit entsprechenden Ökostromtarifen) in Polygeneration-Anlagen.

Hinsichtlich der Folgeprodukte wurde im Zuge des Projektes der Stand der Technik der weiterführenden Synthesen umfassend erhoben. Zu beachten ist, dass aus Effizienzgründen nicht alle Endprodukte einer detaillierten Wirtschaftlichkeitsrechnung unterzogen werden können. Vielmehr wurde diese in vollem Umfang für die Basisprodukte durchgeführt. Die aussichtsreichsten Endprodukte können dann aus der technischen Bewertung der Herstellungsverfahren der Folgeprodukte sowie wirtschaftlichen bzw. ökologischen Beschränkungen identifiziert werden.

Abschließend sollen die als besonders bedeutsam eingestuften Endprodukte thermo-chemischer Syntheseverfahren für die chemische Industrie bzw. Petrochemie tabellarisch

zusammengestellt werden. Methan und Wasserstoff ist zwar ebenfalls bedeutend, sind in der Tabelle allerdings nicht angeführt.

Tabelle 9: Zusammenfassende Darstellung der Endprodukte der Biomassechemie

Produkte	Reaktionstemp- u. druck.	Verfahren	Aufarbeitung	Ökologie
Methanol	200-300°C 5-10 MPa	Aufheizen (Wärmetausch mit prozesseigenen heißen Reaktionsgasen), Kompression (Turbokompressor mit Dampfturbinenantrieb aus prozesseigenem Dampf), Abkühlung mit luft-oder Wasserkühler Kreislaufartweise	3 Destillationskolonnen,	Giftiges Endprodukt
DME	250°C 0,013 MPa	Methanol + DME Reaktor (Verfahren wie Methanol)	Methanol: 1 Destillationskolonne DME: 2 Destillationskolonnen, 1 Tieftemperaturflaskkolonne	
DMC	100-130°C 2-3 MPa	Kontinuierlicher Rührkessel mit Wärmeabfuhr da stark exothermer Prozess, Kreislaufartweise	Verdampfung aus Reaktor, Kondensation durch Kühler, Sedimentation und Abtrennung des Katalysators, Azeotropdestillation	Verwendung von HCl und Kupferchloriden, Mögliche Freisetzung von HCl
Essigsäure	150-200°C 3-6 MPa	Rückvermischter Flüssigphasen Reaktor,	Flasher (zur Trennung von Katalysator und Rohessigsäure), 3 Destillationskolonnen (kostenintensiv, da gr. Mengen an Wasser)	
Formaldehyd (Silber)	600-720°C 0 MPa	Luftkompression, Aufheizung/Verdampfung (im Wärmetausch), Abkühlung des Reaktionsproduktes auf 150°C	4 stufige Absorptionskolonne	Sehr giftiges Endprodukt, explosive Luft/Methanolmischung
Formaldehyd (Metalloxid)	250-400 0 MPa	Luftkompression (große Luftmenge), Aufheizung/Verdampfung im Wärmetausch, Abfuhr der Wärme über Thermostöl an Rohraussenseite, Abkühlung des Produktgases auf 110°C	Absorptionskolonne, Anionentauschereinheit (Gehalt an Ameisensäure reduziert)	Sehr giftiges Endprodukt, explosive Luft/Methanolmischung
FT-KW	300-350°C 2-4 MPa	Slurry Reaktor	Kühler	

Derzeit gibt es weltweit erhebliche Forschungsanstrengungen in Bezug auf Biotreibstoffe der zweiten und fortgeschrittenen Generation. Zur zweiten Generation zählen eine Reihe von Produkten, die in dieser Studie behandelt wurden und zwar insbesondere synthetisches Erdgas (BioSNG), Fischer-Tropsch Kraftstoffe (BioFiT) und Di-Methyl-Ether (DME). Wasserstoff aus Biomasse wird als Biotreibstoff der fortgeschrittenen Generation bezeichnet, da dessen Einführung in das Energiesystem neben der Entwicklung von Produktionsanlagen auch die notwendige Infrastruktur erfordert, was bei den Biotreibstoffen der zweiten Generation nicht in diesem Ausmaß gegeben ist. Die Herstellkosten dieser Biotreibstoffe der zweiten und fortgeschrittenen Generation liegen zum Teil noch deutlich über denen der vergleichbaren fossilen Treibstoffe. Die Entwicklung wird einzig und allein durch politische Vorgaben bestimmt (z.B. EU-Richtlinien und nationale Umsetzungen) und nicht durch wirtschaftliche Überlegungen am Markt.

Der Treiber für die forcierte Entwicklung von biobasierten Produkten für die chemische Industrie außerhalb der Biotreibstoffe – die technische Machbarkeit wurde für verschiedene Produkte in dieser Studie dargestellt – ist heute (noch) nicht gegeben. Da derzeit das wirtschaftliche Argument fehlt und keine politische Vorgabe vorhanden ist, gibt es auch keine signifikanten Anstrengungen in der Industrie, derartige Produktionswege zu entwickeln geschweige den zu implementieren.

Des Weiteren ist auch die Rohstofflage (Biomasseressourcen) keineswegs angetan, größere Mengen an Biomasse für Bio-Produkte für die chemische Industrie und zwar zu einem vertretbaren Preis zu am Markt zu lukrieren bzw. langfristig zu sichern. Daher werden derzeit nur dann derartige Überlegungen angestellt, wenn beispielsweise bei einem Holzverarbeitenden Betrieb biogene Reststoffe anfallen, die durch thermochemische Veredelung spezifisch einen höheren Preis erzielen als beispielsweise der Verkauf von Wärme und Strom, was auch der Anstoß zu diesem Projekt war.

Damit ist mit dieser Studie die Basis für zukünftige Forschungsanstrengungen zur Einführung von Biomasse in die chemische Industrie gelegt, und zwar nicht nur hinsichtlich der technologischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen, sondern auch hinsichtlich der ökologischen Parameter, die im Projekt ebenfalls diskutiert wurden. Weitere Forschungsprojekte mit Industriebeteiligung sind nur dann zu erwarten, wenn eine realistische Aussicht auf eine ökonomische Umsetzung gegeben ist, was heute bestenfalls bei Nischenprodukten gegeben ist.

6 Literatur

- Adesina, A. A., Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs, *Applied Catalysis A: General*, 138, 1996.
- Auch-Schwelk, B. und Kohlpaintner, C. Die technische Anwendung wasserlöslicher Katalysatoren, *Chemie in unserer Zeit*, 2001, 306-311.
- Bahrmann, H. und Bach, H., Oxo Synthesis, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- Bardet, R.; Thivolle-Cazat, J. and Trambouze, Y., Hydrogénation des oxydes de carbone et de leur mélange sur des catalyseurs Cu/Zn/Al₂O₃ sous pression. Rôle du dioxyde de carbone, *C1 Molecular Chemistry*, 1(3), 1985, 201.
- Bart, J. C. J. and Sneed, R. C. P., Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited, *Catalysis Today*, 2(1), 1987, 1-124.
- Bhatt, B. L.; Toseland B. A.; Peng X. D. and Heydorn E. C., Catalyst and process development for liquid phase DME synthesis, 17th annual international Pittsburgh coal conference, Pittsburgh, PA, USA, 2000, 22.
- Bhide, S., Chapman, E., Stefanik, J., Glunt, H., Boehman, L. I. and Boehman, A. L., Development of a dimethyl ether-fuelled shuttle bus, in : fuel chemistry division preprints, 24th national ACS meeting, Boston, 18-22.Aug. 2002.
- Brown, D. M.; Bhatt, B. L.; Hsiung, T. H.; Lewnard, J. J. and Waller, F. J., Novel Technology for the Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Catalysis Today*, 8(3), 1991, 279-304.
- Boerrigter, H., Large versus small scale for Fischer-Tropsch fuel production: the balance between transport and investment costs, Oral presentation at 2nd ThermalNet Meeting, Innsbruck, September 29-30, 2005.
- Bolhar-Nordenkämpf, M., Fürnsinn, S. und Hofbauer, H., Exergetische Analyse und Bewertung von Gasreinigungsverfahren zur Staub- und Teerabscheidung aus Produktgas der thermochemischen Umwandlung, in: *Proc. of the Energetische Nutzung von Biomassen – Velen VI, DGKM-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomasse“, Velen (Deutschland), April 19-21, 2004.*
- Bolton, D. H., Methanol-Herstellung nach dem Niederdruck-Verfahren der ICI, *Chemie - Ingenieur - Technik*, 41(3), 1969, 129-134.
- Chauvel, A. R.; Courty, P. R.; Maux, R. and Petitpas, C., Select best formaldehyde catalyst, *Hydrocarbon Processing*, 52, 179-187, 1973.
- Cheung, H.; Tanke, R. S. and Torrence, G. P. (Hrsg.), Acetic Acid, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2005.
- Chinchen, G. C., Denny, P. J.; Jennings, J. R.; Spencer, M. S. and Waugh, K. C., Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysts and Kinetics, *Applied Catalysis*, 36, 1988, 1-65.
- Cornils, B., Verfahren auf Basis Synthesegas 4: Oxosynthese, in: *Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G. and Oberholz, A. (Hrsg.): Winnacker/Küchler. Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 4: Energieträger, Organische Grundstoffe, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 846-878.*
- Davenport, B., Methanol, *Chemical Economics Handbook Marketing Research Report*, SRI

- International, Report number 674.5000 Menlo Park, CA, 2002.
- Davies, P. R., Snowden, F. F., Bridger, G. W., Hughes, D. O. and Young, D. W., US Patentnummer: 1.1010.871, 1966.
- Delledonne, D.; Rivetti, F. and Romano, U., Developments in the production and application of dimethylcarbonate, *Journal of Organometallic Chemistry*, 221(1-2), 2001, 241-251.
- Delledonne, D.; Rivetti, F. and Romano, U., Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate, *Applied Catalysis A: General*, 1995, C15-C19.
- Denise B., Sneed R. P. A. and Hamon C., Hydrocondensation of carbon dioxide: IV, *Journal of Molecular Catalysis*, 1982, 359-366.
- Denise B. and Sneed R. P. A., Methanol transformation on copper-zinc catalysts: methyl formate and carbon monoxide formation, *C1 Molecular Chemistry*, 1(4), 1985, 307-318.
- Drake, I. J.; Furdala, K. L.; Bell, A. T. and Tilley, T. D., Dimethyl carbonate production via the oxidative carbonylation of methanol over Cu/SiO₂ catalysis prepared via molecular precursor grafting and chemical vapour deposition approaches. *Journal of Catalysis*, 230(1), 2005, 14-27.
- Dry, M. E., Commercial conversion of carbon monoxide to fuels and chemicals, *Journal of Organometallic Chemistry*, 3721, 1989, 117-127.
- Dry, Mark E., The Fischer-Tropsch process: 1950-2000., *Catalysis Today*, 71, 2002.
- Dry, M. E., Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process, *Applied Catalysis A: General*, 138, 1996.
- Dry, M. E., Present and future applications of the Fischer-Tropsch process, *Applied Catalysis A: General*, 276, 2004.
- Dry, M. E., High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 2001.
- Eby, R. T. and Singleton, T. C., Methanol carbonylation to acetic acid, *Applied Industrial Catalysis*, 1, 1971, 275-99.
- Espinoza, R. L., Steynberg, A. P., Jager, B., Vosloo, A. C., Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective., *Applied Catalysis, A: General*, 186, 1999.
- Fang, S. and Fujimoto, K., Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base., *Applied Catalysis A: General*, 142(1), 1996, L1-L3.
- Fiedler, E.; Grossmann, G.; Kersebohm, D.B.; Weiss, G.; Witte and C., Methanol, in: Gerhartz, W.; Yamamoto, Y. S; Campell, T. (Hrsg.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2003.
- Fischer, F. und Tropsch, H., Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen. *Brennstoff-Chemie*, Bd. 7, Nr. 7, 1926, 97-116.
- Fischer, F. und Tropsch, H., Patent-Nr. 484337, Verfahren zu Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege. *Deutsches Reichspatentamt*, 1925.
- Fleisch, T. H.; Basu, A.; Gradassi, M. J. and Masin, J. G., Dimethyl ether: a fuel for the 21st century, in: De Pontes, M.; Espinoza, R. L.; Nicolaidis, C. P.; Scholz, J. H. and Scurell, M. S. (Hrsg.), *Natural Gas Conversion IV (Vol. 107, Studies in Surface Science and Catalysts)*,

- Elsevier Science B.V., 1997.
- Fleisch, T.; McCarthy, C.; Basu, A.; Udovich, C.; Charbonneau, C.; Slodowske, W.; Mikkelsen, S. and McDandless, J., A new clean Diesel Technology: Demonstration of ULEV Emissions on a Navistar Diesel Engine fueled with Dimethyl ether, Society of Automotive AE, Warrendale, PA, 1995.
- Foster, D., Kinetic and Spectroscopic Studies of the Carbonylation of Methanol with an Iodide-promoted Iridium Catalyst, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 1979, 1639-1645.
- Fürnsinn, S., Outwitting the dilemma of scale: cost and energy efficient scale-down of the Fischer-Tropsch fuel production from biomass, Dissertation, Technische Universität Wien, 2007.
- Fürnsinn, S., Hofbauer, H., "Designing tomorrow's energy supply: Polygeneration of Transportation Fuels, Power and Heat from Biomass", in: Proceedings of the Junior Scientist Conference 2006 (including poster presentation), Wien, 19.-21. April 2006.
- Gallagher, J. und Kiold, Y. H., (ICI), Patentnummer: GB 1 159 035, 1965.
- Ge, Q.; Huang, Y.; Qiu, F. and Li, S., Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether, *Applied Catalysis: A*, 167(1), 1998, 23-30.
- Gerberich, H. R. and Seaman, G. C.; Formaldehyde, in: Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth edition, Wiley, New York, 1994, Vol. 11, 929-951.
- Giorgi, G., Verfahren zur Herstellung von Dimethyläther, Patentnummer: DE 2 362 944, Snam Progetti, Deutschland, 1973.
- Goodwin, J. G., Current directions in Fischer-Tropsch catalysts, *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 36, 1991, S. 156-159.
- Han, M.S.; Lee, B.G.; Suh, I.; Kim, H.S.; Ahn, B.S. and Hong, S.I. Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol over Cu-based catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 170(1-2), 2001, 225-234.
- Hansen, J. B.; Joensen, F. H. and Topsoe, H. F. A., Process for preparing acetic acid, methyl acetate, acetic anhydride or mixtures thereof, Patentnummer; US 518 920 3, Topsoe Haldor AS, Denmark, 1993.
- Haynes, A., Maitlis, P. M., Morris, G. E., Sunley, G. J., Adams, H., Badger, P. W., Bowers, C. M., Cook, D. B., Elliott, P. I. P., Ghaffar, T., Green, H., Griffin, T. R. Payne, M., Promotion of Iridium-Catalyzed Methanol Carbonylation: Mechanistic Studies of the Cativa Process, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 2847-2861.
- Herman, R. G., in: Guzzi, L. (Ed.), *New Trends in CO Activation*, Elsevier, Kapitel 7, 265, 1991.
- Hiller, H. and Marschner, F., Lurgi makes Low-Pressure Methanol, *Hydrocarbon Processing*, 3(9), 1970, 281-285.
- Hofbauer, H., Rauch, R., Fürnsinn, S., Aichernig, C., „Energiezentrale Güssing: Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, BioSNG und flüssige Kraftstoffe“, *Berichte aus Energie- und Umweltforschung* 79/2006, BMVIT, Wien, 2006.
- Hofbauer, H., Rauch, R., Bosch, K., Koch, R., Aichernig, C., Biomass CHP Plant Güssing – A

- Success Story, Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, October 2002, Strasbourg, France.
- Hofbauer, H. CFB - Steam Gasification. European Biomass Conference and Exhibition, Paris, 2008.
- Hohenschutz, H.; Kutepow, N. v. and Himmele, W., Newest Acetic Acid Process, Hydrocarbon Process. 45(11), 1966, 141.
- Howard, M. J.; Jones, M. D.; Roberts, M. S. and Taylor, S. A., C1 to acetyls: catalysis and process, Catalysis Today, 18(4), 1993, 325-354.
- Iglesia, E., Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, Applied Catalysis A: General, 161/1-2, 1997, 59-78.
- Ikeda, Y.; Sakaihorii, T.; Tomishige, K. and Fujimoto, K., Promoting effect of phosphoric acid on zirconia catalysts in selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. Catalysis Letters, 66(1-2), 2000, 59-62.
- Iverson, H. L. und Göbel, B., Update on gas cleaning technologies, in: Knoef, H. A. M. (Ed.), Handbook Biomass Gasification, BTG biomass technology group, Enschede, The Netherlands, 2005.
- Jager, B., Espinoza, R., Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis., Catalysis Today, 23, 1995.
- Joensen, F.; Voss, B. and Dybkjaer, Ib., Process for the Preparation of Acetic Acid, Patentnummer: 5 728 871, Haldor Topsoe, Dänemark, 1998.
- Jones, J. H., The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid, Platinum Metals Review, 44(3), 2000, 94-105.
- Kirk, R. E. and Othmer, D. F., Oxo Process, in: Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Auflage, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1995.
- Kitzlink, J. und Pastucha, I., Preparation of Dimethyl Carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of Sn (IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates, Collect. Czech. chem. Commun., 1995, 687-692.
- Klier, K., Catalytic chemistry of low alcohol synthesis-following R.B. Anderson's lead, in: Catalysis of the Energy Scene, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1984, 439-455.
- Kutepow, N. v.; Himmele, W. and Hohenschutz, H., Die Synthese von Essigsäure aus Methanol und Kohlenoxyd, Chemie Ingenieur Technik, 37(4), 1965, 383-385.
- Krishna, R., A Scale-up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis, Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, 55, 2000.
- Lewnard, J. J.; Hsiung, T. H.; White, J. F. and Brown, D. M., Single Step Synthesis of Dimethyl Ether in a Slurry Reactor, Chemical Engineering Science, 45(8), 1990, 2735-2741.
- Lormand, C., Industrial Production of Synthetic Methanol, Ind. Eng. Chem., Bd. 17, 1925, 430-432.
- Lowry, R. P. and A. Aguilo, Acetic Acid Today, Hydrocarbon Processing, 53(11), 1974, 103-113.
- Manara, G., Catalyst for production of dimethyl ether, Patentnummer: GB 209 932 7, Snam Progetti, Großbritannien, 1982.

- Marschner, F. and Möller, F.-W. Methanol Synthesis, in: Leach, B. E. (Hrsg.), Applied Industrial Catalysis, Band 2, Kapitel 6, Academic Press, New York, 1983, 349-411.
- Marschner, F. and Möller, F.-W., Methanol, in: Bartholome, E.; Biekert, E.; Hellmann, H.; Ley, H.; Weigert, W. and Weise, E. (Hrsg.), Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Band 16, 1978, 621-633.
- Mii, T. and Uchida, M. Feasibility of a jumbo DME plant, Eighth Japan-China symposium on coal and C1 chemistry, Kitakyushu, Japan: 2003.
- Mittasch, A.; Winkler, K. and Pier, M., Production of oxygenated organic compounds. BASF AG, Patentnummer: 1 5558 559, Deutschland, 1925.
- Mittasch, A. and Pier, M., Synthetic Manufacture of Methanol. BASF AG, Patentnummer: 1 569 775, Deutschland, 1926.
- Natta, G., Methanol Synthesis, in: Catalysis: Hydrogenation and Dehydrogenation, P. H. Emmet, Reinhold Publ. Co., New York, 349-411, 1955.
- Ogawa, T, Inoue, N.; Shikada, T.; Inokoshi, O. and Ohno, Y., Direct DME synthesis from natural gas: 100 ton-DME/day demonstration plant project, Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 50(2), 2005, 158-160.
- Ono, Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block, Applied Catalysis A: General, 1997, 133-166.
- Pacheco, M. A. and Marshall, C. L., Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and its Characteristics as a Fuel Additive, Energy & Fuels, 11(1), 1997, 2-29.
- Paulik, F. E. and Roth, J. F., , Novel catalysts for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (London), (24), 1968, 1578.
- Peng, X. D.; Wang, A. W.; Toseland, B. A. and Tijim, P. J. A., Single-Step Syngas-to-Dimethyl Ether Processes for Optimal Productivity, Minimal Emissions, and Natural Gas-Derived Syngas, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 1999, 4381-4388.
- Pinto, A. and Rogerson, P. L., Optimizing the ICI low-pressure methanol process, Chemical engineering (NY), 84(14), 1977, 102-108.
- Pröll, T., Potenziale der Wirbelschichtdampfvergasung fester Biomasse - Modellierung und Simulation auf Basis der Betriebserfahrungen am Biomassekraftwerk Güssing, Dissertation, TU Wien, 2004.
- Ramaroson, E.; Kieffer, R. and Kiennermann, A., Reaction of CO-H₂ and CO₂-H₂ on copper-zinc catalysts promoted by metal oxides of groups III and IV, Applied Catalysis, 4(3), 1982, 281-286.
- Ren, L.-P.; Dai, W.-L.; Yang, X.-L.; Cao, Y.; Li, H. and Fan, K.-N., Novel highly active Ag-SiO₂-Al₂O₃-ZnO catalyst for the production of anhydrous HCHO from direct dehydrogenation of CH₃OH, Applied Catalysis A: General, 273, 83-88, 2004.
- Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. O. and Hilt, A., Formaldehyde, in: Gerhartz, W.; Yamamoto, Y. S; Campell, T. (Hrsg.): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2002.
- Rivetti, F. and Romano, U., Procedure for the production of alkyl carbonates. Patentnummer:

- 534.545, EniChem, Italien, 1992.
- Roelen, O. (Ruhchemie AG), Patentnummer: DE 849 548, 1938.
- Rogerson, P. L., Chapter 2-2: The ICI Low-Pressure Methanol Process, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
- Rogerson, P. L., The ICI low-pressure methanol process, *Ingenieursblad*, 40(21), 1971, 657-663.
- Romano, U.; Tesei, R.; Mauri, M. M. and Rebora, P., Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19(3), 1980, 396-403.
- Rostrup-Nielson, J. R. New aspect of syngas production and use. *Catal. Today*, 2000, 159-164.
- Roth, J. F.; Craddock, J. H.; Hershman, A. and Paulik F. E., Low pressure process for acetic acid via carbonylation, *Chemical Technology*, 1971, 600.
- Ruf, S.; May, A. and Emig, G., Anhydrous formaldehyde by sodium catalysis, *Applied Catalysis A: General*, 213(2), 203-215, 2001.
- Schaberg, P. W., Morgan, P. M., Myburgh, I. S., Roets, P. N. J. and Botha, J. J., An Overview of the Production, Properties and Exhaust Emissions Performance of Sasol Slurry Phase Distillate Diesel Fuel, Sasol Oil Ltd., Randburg, South Africa, 2004.
- Schulz, G. V., Über die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bei Makropolymerisationsvorgängen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B*, 30/5/6, 1935, 379-398.
- Schulz, H., Molekülaufbau bei der FT-Synthese, *Erdöl und Kohle - Erdgas -Petrochemie*, 30/3, 1977, 123-131.
- Schulz, H., Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 186, 1999.
- Sorenson, S. C. and Mikkelsen, S., Performance and Emissions of a 0,273 Liter direct Injection Diesel Engine Fuelled with Neat Dimethylether, SAE paper, 1995.
- Steynberg, A. P., Espinoza, R. L., Jager, B., Vosloo, A. C., High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice, *Applied Catalysis A: General*, 1999.
- Sunley, G. J. and Watson, D. J., High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium. The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid. *Catalysis Today*, 58 (4), 2000, 293-307.
- Supp, E., Improved methanol process, *Hydrocarbon processing*, 1(3), 1981, 71-75.
- Supp, E. and Hilsebein, W., Improvements and developments of the Lurgi methanol process, *CEER Chemical Economy & Engineering Review*, 17(5), 1985, 18-21.
- Takeguchi, T.; Yanagisawa, K.; Inui, T. and Inoue, M., Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu-Zn-Ga and solid acids, *Applied Catalysis: A*, 192(2), 2000, 201-209.
- Tijmensen, M. J. A., Faaij, A. P. C., Hamelinck, C. N. and van Hardeveld, M. R. M., Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification, *Biomass and Bioenergy*, 23, 2002.
- Tomishige, K.; Sakaihorii, T.; Ikeda, Y. and Fujimoto, K., A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia. *Catalysis*

- Letters, 58(4), 1999, 225-229.
- Topp-Jorgensen, J., Process for the preparation of catalysts for use in ether synthesis, Patentnummer: US 453 648 5, Topsoe Haldor AS, Denmark, 1985.
- Tundo, P., New developments in dimethyl carbonate chemistry, Pure and Applied Chemistry, 73(7), 2001, 1117-1124.
- Tundo, P. and Selva, M., The Chemistry of Dimethyl Carbonat, Accounts of Chemical Research, 35(7), 2002, 706-716.
- US DOE, Commercial-scale demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOH™) process, Washington, DC, USA, 1999, 20.
- US DOE, Market outlook for Dimethylether (DME), Washington, DC, USA: 2002.
- van der Laan, G. P., Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis, PhD-thesis, University of Groningen, 1999.
- Vishwanathan, V.; Roh, H. S.; Kim, J. W. and Jun, K. W., Surface Properties and Catalytic Activity of TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides in Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether, Catalysis Letters, 96(1-2), 2004, 23-28.
- Vogel, A., Bolhär-Nordenkamp, M., Kaltschmitt, M. und Hofbauer, H., Teil 1-Technologische und verfahrenstechnische Untersuchungen, in : Analyse und Evaluierung der thermochemischen Vergasung von Biomasse, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2006.
- Wade, L. E., Gengelbach, R. B., Trumbley, J. L. and Hallbauer, W. L. in: Kirk Othmer (Encyclopedia of chemical technology), Bd. 15, 3. Ausgabe, John Wiley & Sons, New York, 398, 1981.
- Wender, I., Reactions of synthesis gas, Fuel Processing Technology, 1996, 189-297.
- Yoneda, N.; Kusano, S.; Yasui, M.; Pujado, P. and Wilcher, S., Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. Applied Catalysis A: General, 221(1-2), 2001, 253-265.
- Xu, M.; Lunsford, J. H.; Goodman, D. W. and Bhattacharyya, A., Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts, Applied Catalysis: A, 149(2), 1997, 289.
- Zardi, U., Review These Developments in Ammonia and Methanol Reactors, Hydrocarbon Process., 1982, 129.