


Konzepte zur Integration erneuerbarer synthetischer Kraftstoffe in einen bestehenden Raffinerieverbund

David Graf, Xhesika Korovesi, Thomas Kolb und Reinhard Rauch*

DOI: 10.1002/cite.202100154

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.



Supporting Information
available online

Herrn Prof. Dr. Thomas Hirth zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bewältigung der globalen Klimakrise fordert neben neuen Ansätzen auch Strategien zur Transformation fossiler Technologien im Sinne der Nachhaltigkeit. Im Verkehrssektor ist der zukünftige nicht-fossile Energiemix weiterhin nur schwer absehbar. Neben der sicheren Elektrifizierung des Nahverkehrs ist es unumgänglich für die Übergangsphase sowie auch für den Transportsektor Alternativen aufzuzeigen. In der vorliegenden Studie wird die Integration erneuerbarer Benzin- und Dieselmotorkraftstoffe nach der Biomass-to-Liquid- und Power-to-Liquid-Route in eine Raffinerie diskutiert und basierend auf Bilanzen bewertet.

Schlagwörter: DME-to-Gasoline, Fischer-Tropsch-Synthese, Integration in Raffinerie, Methanol-to-Gasoline, Synthetische Kraftstoffe

Eingegangen: 31. Juli 2021; *akzeptiert:* 12. Januar 2022

Concepts for the Integration of Renewable Synthetic Fuels into an Existing Refinery Structure

Tackling the global climate crisis calls not only for new approaches but also for strategies to transform fossil technologies in the interest of sustainability. In the transport sector, the future non-fossil energy mix is still often not predictable. In addition to the almost certain electrification of public transport, it is essential to identify alternatives for the transition phase, as well as for the transport sector. In this study, we discuss and evaluate the integration of renewable gasoline and diesel fuels according to the biomass to liquid and power to liquid route into a refinery based on balances.

Keywords: DME to gasoline, Fischer-Tropsch synthesis, Integration into refinery, Methanol to gasoline, Synthetic fuel

1 Einführung

Die globale Klimakrise als größte Herausforderung der heutigen Zeit verdeutlichte vor allem in den letzten Jahren die Dringlichkeit eines schnellen Ausbaus der erneuerbaren Energien und damit verbunden die Reduktion der Treibhausgasemissionen. Extremwetterlagen sind mittlerweile Gegenstand der jährlichen Berichterstattung und sollen in den kommenden Jahrzehnten weiter zunehmen, weshalb Stimmen aus Wissenschaft und Gesellschaft immer wieder einen ernsteren Umgang mit dem Klimawandel fordern, so z. B. 2010 mit dem offenen Brief von 255 US-Wissenschaftlern [2]. Gömann et al. prognostiziert in einer 2015 vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft beauftragten und geförderten Studie eine weitere Zunahme

derartiger Wetterereignisse. So sei in größerem Ausmaß mit Hitzeperioden sowie möglicherweise Kahlfröste und damit verbundenen Ernteausfällen zu rechnen [3]. Um den jetzt schon spürbaren Auswirkungen entgegenzutreten, beginnen viele Länder mit der Transformation des Energiesektors hin zu mehr Nachhaltigkeit, so auch die Europäische Union mit dem Green Deal [4]. Die Transformation zielt auf eine umfassende Schaffung einer CO₂-neutralen Wirtschaft und

David Graf, Xhesika Korovesi, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb, Prof. Dr. Reinhard Rauch
Reinhard.Rauch@kit.edu
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Engler-Bunte-Institut, Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie (EBI-ceb), Engler-Bunte-Ring 1a, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

Gesellschaft bis zum Jahr 2050 hin, mit dem Fokus einer nachhaltigen Nutzung der zur Verfügung stehenden Rohstoffe und dem Erhalt der Biodiversität [5]. Dieses Konzept adressiert alle Sektoren des Energiesystems, von welchen der Verkehrssektor mit etwa 18 % zu den Gesamtemissionen beiträgt [6]. Im Zusammenhang mit dem Green Deal wird 2022 eine neue Leitlinie für Klima-, Umweltschutz- und Energiehilfen in Kraft treten. Die enge Verknüpfung mit dem Klimaschutz wird aus den Voraussetzungen ersichtlich, die für Beihilfen in den Bereichen Klima, Umwelt und Energie zu erfüllen sind, wonach eine Minderung der Treibhausgasemissionen verbindlich werden soll [7]. Die Leitlinie befindet sich zu diesem Zeitpunkt in der öffentlichen Diskussion (August 2021) und kann sich dementsprechend noch ändern. Nichtsdestotrotz ist aus dem Entwurf ein klarer Trend für die Politik der kommenden Jahre abzulesen und unterstreicht die Bestrebungen der Europäischen Union, klimapolitischer Vorreiter zu sein.

Fahrzeuge mit Elektro- sowie Brennstoffzellenantrieb (bzw. einer Kombination beider Technologien) gelten aktuell als die vielversprechendsten Technologien zur mittelfristigen Dekarbonisierung des Verkehrssektors [8]. Neben der erklärten Nachhaltigkeit in Bezug auf Treibhausgasemissionen spielen zunehmend gesellschaftliche Themen wie die Lebensqualität in Städten eine Rolle, die sich u. a. in Fragen einer autofreien Innenstadt widerspiegeln. So ist z. B. die Stadt Wuppertal der Ansicht: „Von einer autofreien Innenstadt profitieren die Menschen, die Umwelt [...]“ [9]. Derartige Einschätzungen werden zunehmend geteilt, wobei Kritiker entgegenhalten, dass die Verlierer derartiger Maßnahmen die gleichen der Gentrifizierung sein werden [10, 11].

Feinstaub und auch andere Emissionen wie etwa Lärm werden gleichermaßen zunehmend thematisiert. Aus einer 2019 durchgeführte Übersichtsstudie zum Zusammenhang von Feinstaub und Herz-Kreislaufkrankungen ging hervor, dass eine hohe Luftverschmutzung mit erhöhter kardiovaskulärer Morbidität und Mortalität assoziiert ist [12]. Eine durch synthetische Kraftstoffe quasi CO₂-neutrale Antriebstechnologie ist aus den genannten Gründen im städtischen Umfeld als Übergangstechnologie zu erwarten, aber in dieser Rolle zwingend erforderlich. Eine andere Sachlage zeichnet sich in den Sektoren für Transport- und Luftverkehr ab, die durch die erforderlichen großen Reichweiten auf Energieträger mit hohen Energiedichten angewiesen sind. Welche Anteile synthetische Kraftstoffe hier einnehmen werden, ist maßgeblich von Fortschritten bei anderen Technologien wie z. B. der Elektromobilität abhängig. Aufgrund dieser Unsicherheiten ist es allerdings von Bedeutung, synthetische Kraftstoffe als potenzielle Alternativen weiter zu erforschen [6] und Konzepte zur Bereitstellung und Integration in bestehende Systeme zu entwickeln. In diesem Zusammenhang ist besonders die Integration synthetischer Kraftstoffe in bestehende Raffineriestrukturen von Interesse, um die Treibhausgasemissionen im Mobilitätssektor nachhaltig zu senken. Schon heute bestünde die

Möglichkeit, ein Fünftel der in einer Raffinerie verarbeiteten Rohölkapazität, begleitet von kleineren technischen Anpassungen, durch synthetische Alternativen zu ersetzen. Für den Standort Deutschland würde das bedeuten, dass 20 Mio. Tonnen des aktuellen Rohöls durch einen bio-basierten Feed ersetzt werden würden [13]. Der Bezug derartiger Feeds kann entweder dezentral oder zentral erfolgen. Ein dezentrales Konzept würde, wie z. B. beim bioliq[®]-Prozess, auf vielen kleinen dezentralen Schnellpyrolyseanlagen basieren. Das in den Schnellpyrolysen erzeugte Biosyncrude[®] erlaubt mit seiner deutlich gesteigerten Energiedichte einen effizienten Transport und bildet die Grundlage für eine zentrale und wirtschaftliche Kraftstoffsynthese [14].

In der vorliegenden Studie wird die vollständige Integration in die Raffinerie und damit ein zentraler Prozessansatz näher untersucht. Für Dieselmotoren erfolgt die Implementierung der Fischer-Tropsch-Synthese (FT), wohingegen für Ottokraftstoffe der Methanol-to-Gasoline (MtG)- und der Dimethylether (DME)-to-Gasoline-Prozess (DtG) gegenübergestellt werden. Die petrochemischen Eigenschaften der vorgestellten Kraftstoffe sind von ähnlicher Qualität wie die konventionell erdölbasierten Benzine und Diesel, aber mit dem Vorteil verringerter Treibhausgasemissionen [15]. Ein zentraler Punkt synthetischer Kraftstoffe besteht in der uneingeschränkten Nutzung mit bestehenden und hochgradig optimierten Verbrennungsmotoren ohne weitere technische Anpassungen [16]. Des Weiteren ist durch die vergleichbare Qualität eine schrittweise Erhöhung der Beimischquoten denkbar, womit Lieferengpässe vermieden werden können [17].

2 Integration biomassebasierter Kraftstoffe in die moderne Raffinerie

2.1 Prozesse für die nachhaltige Dieselproduktion

Der Fischer-Tropsch-Prozess, entwickelt in den 1920er Jahren, ist ein Prozess zur direkten katalytischen Synthese von vorzugsweise linearen Paraffinen aus Synthesegas. Die Produktverteilung hängt stark von den gewählten Prozessbedingungen ab und lässt sich mit der Anderson-Schulz-Flory (ASF)-Verteilung anhand der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α beschreiben [18]. Mit Temperaturen um 350 °C und Drücken von etwa 20 bar ist die Hochtemperatur FT-Synthese für die Kraftstoffsynthese am besten geeignet und wurde dementsprechend bereits erfolgreich mit dem Sasol Advanced Synthol (SAS)-Prozess kommerziell in Betrieb genommen [19]. Aufgrund der hohen Linearität und der damit verbundenen ausgezeichneten Cetanzahl der Produkte ist die FT-Synthese für die Erzeugung hochqualitativer Diesel besser geeignet als für Ottokraftstoffe [20, 21]. In dieser Studie wird die FT-Synthese deshalb als Schlüsseltechnologie zur Dieselproduktion in einer Bioraffinerie betrachtet. Für die exotherme Polymerisationsreaktion kommen Eisen- oder Cobalt-Katalysatoren zum Einsatz [22].

Das Syntheseprodukt kann auch als künstliches Rohöl angesehen werden und dementsprechend in der Raffinerie verarbeitet werden, um die passenden Wertprodukte zu erhalten.

2.2 Prozesse für die nachhaltige Benzinproduktion

Der MtG- sowie DtG-Prozess sind jeweils indirekte katalytische Prozesse, die entsprechend auf Methanol und DME basieren. Die Grundlage beider Prozesse bildet die Entdeckung von Mobil Oil in den 1970er Jahren, dass Methanol zu höheren Aromaten, vorwiegend im Bereich C_{8–10}, über einen ZSM-5-Zeolithen katalytisch umgesetzt werden kann [23]. Der ZSM-5 weist bei verhältnismäßig hoher Säurestärke Poren mittlerer Größe auf, wodurch sich der Zeolith mit seiner Selektivität hin zu Produkten im Siedebereich von Benzin auszeichnet und Kohlenwasserstoffe mit mehr als elf Kohlenstoffatomen praktisch nicht gebildet werden [24].

Die Synthese von Benzin über den MtG-Prozess ist in zwei Schritte aufgeteilt: Produktion von Methanol aus Synthesegas und nachfolgende Umwandlung in Kohlenwasserstoffe. Es wird angenommen, dass Methanol zunächst an dem sauren Zeolithen zu einer Gleichgewichtsmischung aus DME und Methanol dehydratisiert wird. Es folgt eine Umwandlung des DMEs zu leichten Olefinen, primär Ethylen und Propylen, die durch nachfolgende Methylierungs-, Oligomerisierungs- und Crackingreaktionen zu höheren Paraffinen umgesetzt werden. Durch Ringbildungs- und Wasserstofftransferreaktionen kommt es abschließend zur Bildung von Aromaten. [24–26]

Im industriellen Maßstab erfolgt die Synthese von Methanol an einem Cu-ZnO-Al₂O₃-Katalysator bei Drücken von 50–100 bar und Temperaturen von 200–300 °C [27]. Für eine effiziente Methanolproduktion ist die Zusammensetzung des Synthesegases entscheidend. Definiert durch die Stöchiometriezahl *SN*, die nach Gl. (1) idealerweise geringfügig über 2,0 liegt, ist somit ein leichter Wasserstoffüberschuss vorteilhaft. [28].

$$SN = \frac{\dot{n}_{H_2} - \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2}} \quad (1)$$

Das Methanol wird im nächsten Prozessschritt an einem γ -Al₂O₃-Katalysator [29] bei Temperaturen zwischen 240–280 °C (üblicherweise 260 °C) [30] zu einer Gleichgewichtsmischung bestehend aus DME und Methanol umgewandelt (dehydratisiert). Die eigentliche Benzinsynthese erfolgt beim MtG-Prozess bei Temperaturen von 350–450 °C und Drücken von 10–23 bar, da bei geringeren Temperaturen das Methanol/DME-Gemisch nicht vollständig umgewandelt wird und höhere Temperaturen zu einer Zunahme der Cracking-Reaktionen führen [25].

Da DME aus Methanol gewonnen wird, liegt die Entwicklung eines bifunktionellen Katalysators aus

Cu-ZnO-Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ nahe, um so direkt aus Synthesegas das Zwischenprodukt DME zu synthetisieren. Die direkte DME-Synthese bietet gegenüber der indirekten Synthese, mit Methanol als Zwischenprodukt, einen ökonomischen Vorteil aufgrund geringerer Investitionskosten und höheren Umsätzen [31]. Demnach entfallen Aufwendungen wie ein Methanolzweischenspeicher oder auch der Methanolreaktor selbst. Des Weiteren begründet sich eine gesteigerte Wirtschaftlichkeit in den beteiligten, zum Teil sequenziellen Reaktionen. Das in einer Gleichgewichtsreaktion gebildete Methanol reagiert direkt zu DME weiter, was die Umwandlung des Synthesegases beschleunigt, da das Zwischenprodukt Methanol konstant entzogen wird [30]. Zudem katalysiert der verwendete Katalysator die WGS-Reaktion, wodurch das bei der DME-Bildung entstehende Wasser mit Kohlenmonoxid zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt wird. Dies erhöht weiter die Triebkraft, da der so gebildete Wasserstoff wiederum an der Methanolsynthese beteiligt ist [32]. Folglich fällt der Synthesegasumsatz höher und damit der Recyclestrom geringer aus, wodurch wiederum Betriebskosten eingespart werden können [33]. Die Machbarkeit der direkten DME-Synthese wurde bereits von Firmen wie JFE Holdings Inc. oder Haldor Topsøe A/S demonstriert [16]. Es konnte gezeigt werden, dass ein H₂:CO-Verhältnis von 1:1 den höchsten Synthesegasumsatz erzielt [33]. Wegen der zu vernachlässigenden Druckabhängigkeit wird der DME-Reaktor meist bei dem Druck betrieben, mit dem das Synthesegas dem Prozess zur Verfügung gestellt wird, was wiederum die Betriebs- und Investitionskosten absenkt, da eine zwischengeschaltete Verdichtung entfällt. Basierend auf der direkten DME-Synthese erfolgt im nächsten Prozessschritt die Benzinsynthese, was in Summe dem sogenannten DtG-Prozess entspricht.

Die Produktspektren des MtG- und DtG-Prozesses sind sehr ähnlich und bestehen aus Paraffinen, Olefinen und zum größten Teil methylierten Aromaten mit einer Kohlenstoffzahl bis C₁₀ [25]. Der hohe Aromatengehalt geht mit einer gesteigerten Oktanzahl einher, weshalb sich derartige Kraftstoffe für Ottomotoren anbieten [23, 25]. Der Unterschied zwischen dem MtG- und DtG-Prozess liegt vorwiegend in der Benzinausbeute, die sich im Massenverhältnis von produzierten Kohlenwasserstoffen zu Wasser ausdrückt, das bei DtG mit 61 % zu 39 % höher als bei MtG mit 44 % zu 56 % ausfällt [20, 34, 35]. Hinzu kommt, dass beim DtG-Prozess sowohl der DME- als auch der Benzinreaktor auf dem gleichen Druckniveau betrieben werden, wohingegen der MtG-Prozess mit zwei unterschiedlichen Drücken arbeitet.

2.3 Rohstoffe zur Erzeugung synthetischer Kraftstoffe

Die Produktion synthetischer Kraftstoffe beginnt mit der Erzeugung einer hochreaktiven H₂/CO-Mischung, auch Synthesegas genannt. Im Raffinerieverbund kann dies in

der Form von Biomass-to-Liquid (BtL) erfolgen, wo Restbiomasse und organische Abfälle (z. B. Holzabfälle, Abfälle aus Landwirtschaft und Kommunen oder Klärschlamm) durch eine Pyrolyse mit anschließender Vergasung zu Synthesegas umgesetzt werden. Alternativ kann basierend auf direct-air-capturing (hochkonzentriertes CO₂) und Wasserelektrolyse (H₂ aus Wasserspaltung), welche jeweils mit erneuerbarem Strom betrieben werden, Synthesegas über die Power-to-Liquid-Route (PtL) erzeugt werden. Vor der Nutzung des Synthesegases muss dieses konditioniert und von Verunreinigungen wie Teer befreit werden [36], um es nachfolgend einer FT-, MtG- oder DtG-Synthese zuzuführen, abhängig davon, welcher Kraftstoff in welcher Qualität und Ausbeute erforderlich ist. Sowohl die BtL- und PtL-Route als auch eine Kombination aus beiden, mit dem zugehörigen Downstreaming, kann Abb. 1 entnommen werden.

Ein grundlegender Vorteil von BtL gegenüber PtL liegt in der breiten Verfügbarkeit möglicher Rohstoffe wie Stroh, Heu, Holzabfälle und Klärschlamm. Je nach betrachteter Region kann dieser Umstand einen nicht zu unterschätzenden Vorteil bedeuten. Zusätzlich ist durch den nach wie vor ungenügenden Ausbau an erneuerbaren Energien davon auszugehen, dass eine BtL-Route, aufbauend auf einer Kombination aus Pyrolyse und Vergasung, wirtschaftlicher betrieben werden kann als eine vergleichbare PtL-Route, so

z. B. gezeigt in der Studie von Hannula [37]. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus deshalb auf der BtL-Route, weshalb die entsprechend biomassebasierten Routen und ihre Integration stärker beleuchtet werden. Berechnungen zu dem PtL-Prozess werden dennoch im selben Detailgrad durchgeführt und an den entsprechenden Stellen zum Vergleich herangezogen, um damit eine vollständige Gegenüberstellung der erwähnten Syntheserouten durchzuführen.

2.4 Integration synthetischer Kraftstoffe in bestehende Raffineriestrukturen

Die in dieser Studie betrachtete Integration der synthetischen Kraftstoffe erfolgt am konkreten Beispiel der Mineralölraffinerie Oberrhein (MiRO) in Karlsruhe. Abb. 2 zeigt das zugehörige Blockfließbild, auf das an den entsprechenden Stellen verwiesen wird, um die diskutierten Integrationsmaßnahmen nachvollziehbar zu gestalten.

In der vorliegenden Studie wird für den Vergasungsprozess innerhalb der BtL-Route der bioliq[®]-Prozess als Referenz herangezogen. Die lignocellulosehaltige Biomasse wird zunächst am Einlass in das System getrocknet und im Folgenden einer Schnellpyrolyse bei etwa 500 °C unterzogen, wodurch ein Zwischenprodukt hoher Energiedichte

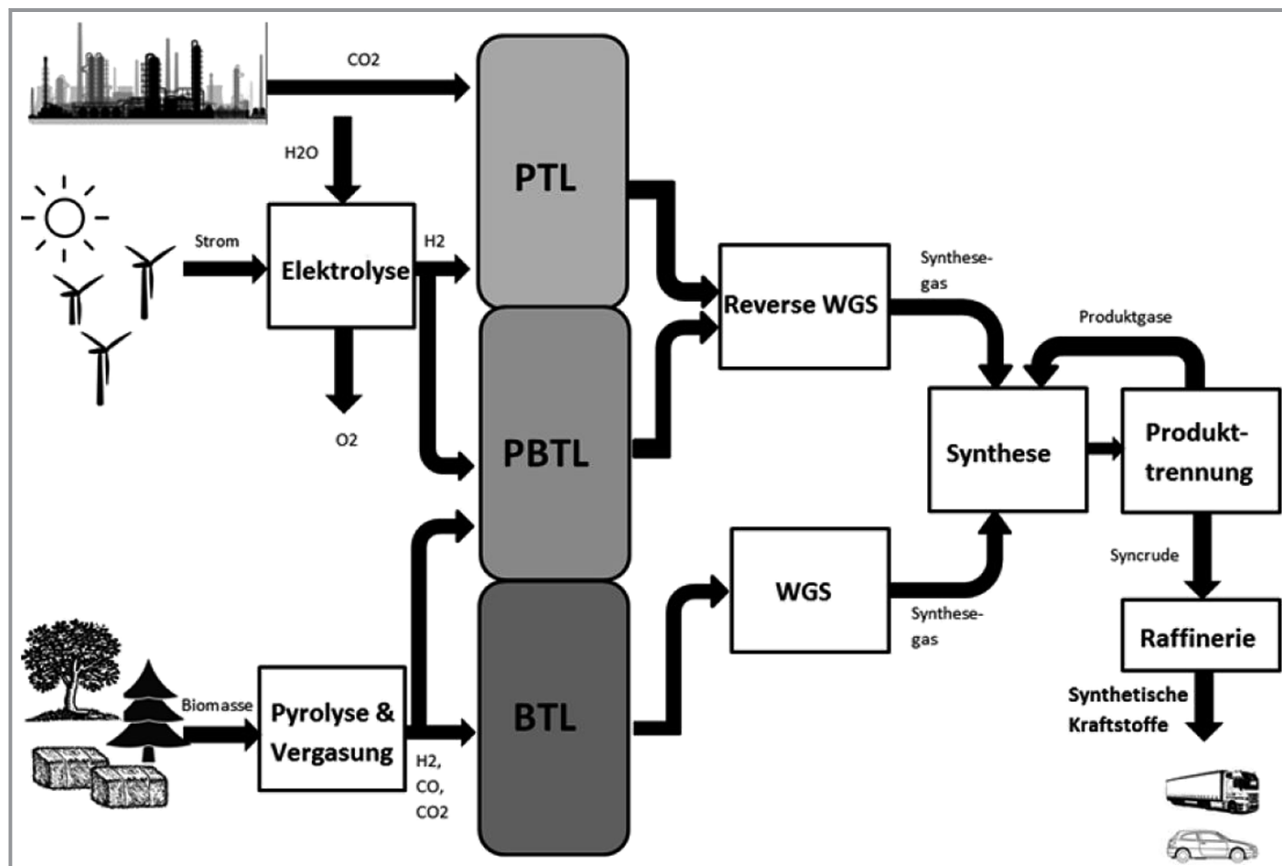


Abbildung 1. BtL und PtL zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen.

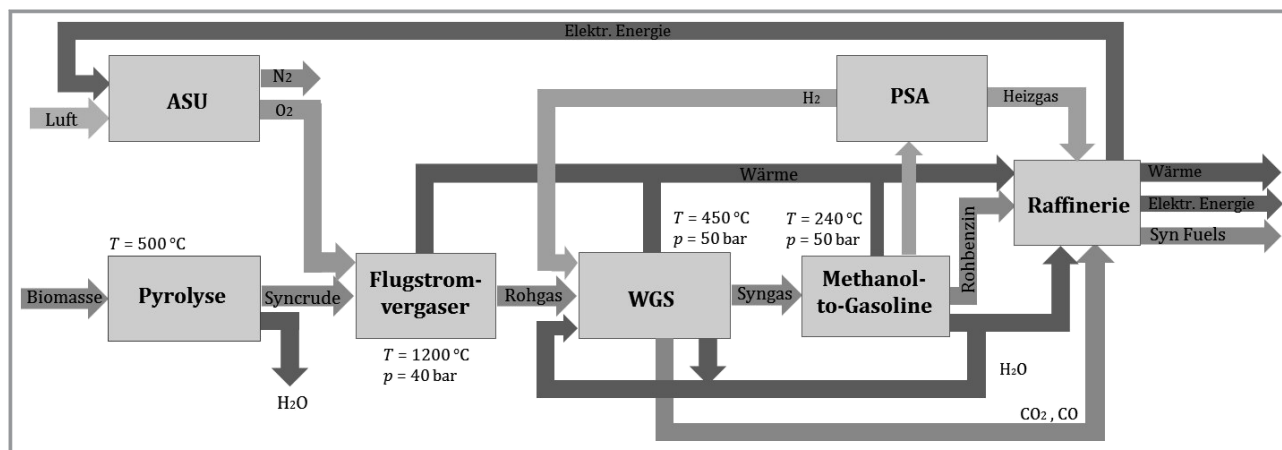


Abbildung 3. Integration einer Methanol-to-Gasoline-Synthese in einen bestehenden Raffinerieverbund.

Abb. 3 kann beispielhaft die Integration des MtG-Prozesses in die bestehende Raffineriestruktur zusammen mit den zuvor diskutierten Prozessschritten wie Luftzerlegung, Pyrolyse und Vergaser entnommen werden. Ähnliche Diagramme für die FT- und die DtG-Synthese finden sich mit entsprechender Erläuterung in den Supporting Information (SI). Der MtG- und DtG-Prozess erzeugen ein Rohprodukt mit vergleichbaren Eigenschaften zum Reformate einer klassischen Raffinerie. Es liegt daher nahe, den synthetischen, aromatenreichen MtG- bzw. DtG-Produktstrom direkt in die Stabilisierungskolonnen, die dem Reformier in Serie geschaltet ist, einzuleiten. Es bietet sich im Umkehrschluss als synthetischen Ersatz für das fossile Reformate an, das aufgrund der hohen Qualität hinsichtlich der Oktanzahl (RON \approx 96–99) eine wichtige Blend-Komponente darstellt. Eine entsprechende Darstellung kann dem Blockfließbild in Abb. 4 entnommen werden, eine Einordnung in den gesamten Raffinerieverbund der MiRO kann anhand von Abb. 2 abgeschätzt werden.

Trotz der großen Ähnlichkeit des fossilen Reformats mit dem MtG/DtG-Benzin muss an dieser Stelle ein wichtiger Unterschied hervorgehoben werden. Die synthetischen Kraftstoffe sind bedingt durch den Reaktionsmechanismus in der Benzinsynthese reich an schweren Aromaten, darunter 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Duro). Aufgrund der hohen Schmelztemperatur von 79 °C kann es unter kalten Bedingungen zur Kristallisation kommen und folglich zum Verblocken von Kraftstoffinjektionssystemen [26]. Abhängig von den genauen Prozessbedingungen liegt Duro in einem Konzentrationsbereich von 3–6 Gew.-% vor, in fossilen Benzinen nur mit einem Massenanteil von 0,2–0,3 % [23]. Labortests zeigten jedoch ein zufriedenstellendes Motorverhalten mit Durokonzentrationen im Bereich von 2–4 Gew.-% [23, 26, 37, 44]. Um die erforderliche Höchstkonzentration gegebenenfalls einzustellen, gibt es maßgeblich zwei Strategien. Durch die Implementierung einer Dosiereinheit ist es möglich, das synthetische Benzin dem Reformate in einer definierten Menge zuzuführen und das Duro so ein-

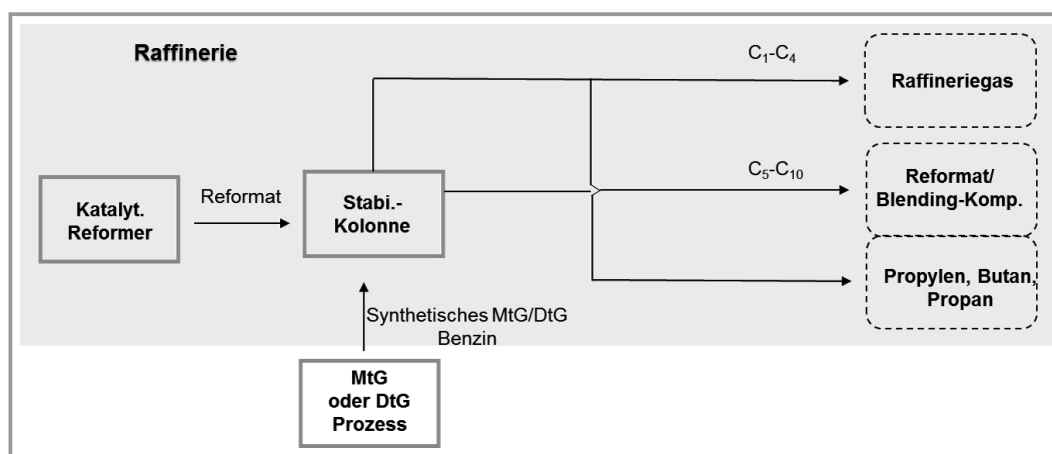


Abbildung 4. Down-Streaming für das MtG- und DtG-Benzin nach der Integration in eine konventionelle Raffinerie.

zustellen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der destillativen Abtrennung. Der Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, dass gleichzeitig das Emissionsverhalten bei der motorischen Verbrennung verbessert werden kann, da große Aromaten verstärkt zur Rußbildung neigen [45, 46]. Das Rußverhalten wird in der Literatur durch Parameter wie den Threshold Sooting Index oder den neuartigen Yield Sooting Index ausgedrückt [47]. Anhand dieser Parameter lässt sich eine mögliche Verfahrensweise für das Prozessieren der abgetrennten Sumpffraktion ableiten. Grundsätzlich neigen Naphthene und Paraffine weniger zur Rußbildung, weshalb eine nachgeschaltete Hydriereinheit eine mögliche Lösung darstellt [48]. Um die Oktanzahl einzustellen, wäre zudem eine zusätzliche Isomerisierung denkbar.

In einem auf die Synthese nachgeschalteten Prozessschritt wird das Wasser (und CO_2) aus dem synthetischen Benzin entfernt. Notwendig ist diese Maßnahme, um einer Bildung von HCl durch im Wasser enthaltene Chloride vorzubeugen, das die Stabilisierungskolonnen ansonsten korrosiv angreifen würde. Die Chloride stammen aus dem fossilen Reformers-Feed, dem geringe Mengen Tetrachlorethylen zur Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität (Katalysatorbeladung mit bis zu 1 Gew.-% Cl [49]) zugegeben werden. Analog zu der klassischen Stabilisierung des Raffinerie-Reformats entsteht beim MtG- und DtG-Prozess neben der Reformat-ähnlichen Fraktion auch Raffineriegas, Propylen, Butan und Propan.

Das FT-Produkt kann aufgrund der Zusammensetzung als synthetisches Rohöl betrachtet und damit direkt in die atmosphärische Destillation eingespeist werden, wo es in leichte Gase, Benzin, Diesel und Wachs aufgetrennt wird. Alternativ kann das FT-Syncrude extern in die Fraktionen Gas, Naphtha, Diesel und Wachs aufgetrennt und den entsprechenden Teilprozessen zugeführt werden. Der Vorteil von FT-Diesel liegt in seiner ausgezeichneten Qualität, wodurch kein weiteres Upgrading erforderlich wird. Die Benzinfraktion aus dem FT-Prozess muss hingegen aufgrund der zu geringen Oktanzahl dem Reformers in der Raffinerie zugeführt werden. Die Gasphase eignet sich als Raffineriegas zur thermischen Nutzung oder wird als Recycle wieder zurückgeführt. Das verbleibende Wachs (C_{20+}) kann entweder einem Fluid Catalytic Cracker (FCC) oder einem Hydrocracker unter Wasserstoffatmosphäre zugeführt werden. Während beim FCC ein monofunktionaler saurer Katalysator zum Einsatz kommt, werden beim Hydrocracking bifunktionelle Katalysatoren verwendet, die durch die zusätzliche Metallkomponente weitere Reaktionspfade ermöglichen [50]. Eine anschauliche Darstellung der Integration des FT-Prozesses kann den SI entnommen werden, bzw. kann anhand von Abb. 2 die Einordnung in die MiRO eingeschätzt werden.

3 Prozesssimulation

3.1 Annahmen zu den Massen- und Energiebilanzen

Die Berechnungen der Massen- und Energiebilanzen in der vorliegenden Studie werden für alle betrachteten Syntheserouten sowohl nach der BtL- als auch PtL-Route für eine Rohkraftstoffproduktion von 50 t h^{-1} durchgeführt. Die tatsächliche Kraftstoffausbeute fällt je nach Prozess allerdings unterschiedlich aus. Um den Gesamtwirkungsgrad in allen bewerteten Prozessen zu erhöhen, wird, wenn immer möglich, anfallende Abwärme (z. B. Vergaser bei den BtL- Routen, Reaktoren etc.) zur Erzeugung von Dampf eingesetzt, welcher der Raffinerie zur Verfügung gestellt wird. Die detaillierten Massen- und Energiebilanzen für die BtL-Routen können den SI (Tabs. S5–S8) entnommen werden. Die Daten der Simulationen zu den MtG- und DtG-Prozessen nach der PtL-Route sind ebenfalls der SI (Tabs. S9–S10) und die Daten für den FT-Prozess Referenz [51] zu entnehmen.

Für die Beurteilung der Energieeffizienz der Prozesse werden die folgenden drei Wirkungsgrade definiert: der Kraftstoffwirkungsgrad (η_K), der Produktwirkungsgrad (η_P) sowie der Gesamtwirkungsgrad (η_{tot}). Der Kraftstoffwirkungsgrad η_K beschreibt die Energie, die in dem entsprechenden synthetischen Diesel oder Benzin, im Vergleich zu dem Energie-Input über die Biomasse (bzw. elektrische Energie im Fall von PtL), gebunden ist. Mit dem Produktwirkungsgrad η_P wird neben der im Kraftstoff gebundenen Energie zudem die von weiteren Wertprodukten, wie Butan, Propan und Propylen, mit als nutzbare Energie betrachtet. Der Gesamtwirkungsgrad η_{tot} nimmt neben den genannten Wertprodukten weitere Nebenprodukte, produzierten Dampf, Raffineriegas und Elektrizität, die potenziell nützlich für den Raffinerieverbund sind, in die nutzbare Energie mit auf.

Folgende weiteren Annahmen werden in der Studie getroffen:

- Die Berechnungen der Pyrolyse-, Vergasungs- und WGS-Reaktionen basieren auf stöchiometrischen Reaktionen unter Mitberücksichtigung von Wirkungsgraden aus KIT- [52] und MiRO-Expertise.
- Die Synthesegasproduktion wird so angepasst, dass die Kapazität und Qualität für die anschließende Kraftstoffsynthese (FT, MtG und DtG) ausreichen. Des Weiteren kommt als Feed für die Vergasung Holz nach der mittleren Summenformel $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$ zum Einsatz.
- Die Betrachtung der FT-Synthese basiert auf einer ASF-Verteilung mit einer Wachstumswahrscheinlichkeit α von 0,9 (Ausbeutemaximum an Diesel [22]) und auf der Annahme, dass lediglich Paraffine gebildet werden. Das raffinerieinterne Prozessieren (dargestellt durch das Blockfließbild in Abb. S2 in der SI) des FT-Syncrudes erfolgte unter Einsatz von Petro-SIM von KBC. Die einzige Ausnahme stellt die Simulation des Hydrocrackers dar, der auf experimentellen Daten von Leckel [53], erhalten vom

- FT-Prozess bei SASOL, basiert (s. a. Tab. S1). Der Wasserstoffverbrauch wird mit 20 kg H₂ pro Tonne Wachs beziffert.
- Die Umwandlung von Methanol in Rohbenzin wird anhand der Labordaten von Chang und Silvestri [25] für einen angenommenen Umsatz von 100 % untersucht (s. a. Tab. S2). Für den DtG-Prozess wird basierend auf den Beobachtungen von Lee et al. [34], dass sowohl der auf DME als auch der auf Methanol basierende Prozess ähnliche Produkte erzeugen, die gleichen Daten für die Produktverteilung herangezogen. In Aspen Plus wird darauf basierend für die Simulation der Benzinreaktoren im MtG- und DtG-Prozess ein RYield-Reaktormodell eingesetzt.
 - Die Konfiguration wie auch die Betriebsbedingungen beider Reaktoren für die Simulation des MtG-Prozesses werden vom STF-Prozess, betrieben in Freiberg, von Seifert et al. [54], Jung et al. [21] und Meyer et al. [55] adaptiert. Für den MtG-Prozess wird am Einlass des Methanol-Reaktors eine SN von 2,15 eingestellt. Die Simulation erfolgt in Aspen Plus unter Verwendung der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson sowie unter Einsatz eines REquil-Reaktormodells für die Methanolsynthese bei 240 °C und 50 bar. Der Recycle wird für den Methanolreaktor auf 90 % festgelegt (10 % Purge).
 - Die Betriebsbedingungen für den DtG-Prozess werden für beide Reaktoren vom bioliq[®]-Prozess adaptiert [38]. Für den Benzinreaktor wird ein DME-Umsatz von 100 % angenommen. Analog zum MtG-Prozess erfolgte die Simulation des DME-Reaktors anhand des REquil-Reaktormodells in Aspen Plus.
 - Die Abtrennung des CO₂ aus dem Recycle des DtG-Prozesses erfolgt mit einer Effektivität von 80 %. Für die Bewertung der Wirtschaftlichkeit werden für die CO₂-Separation Literaturdaten herangezogen. Der Recycle wird auf 90 % festgelegt (10 % Purge).
 - Die Simulation der Stabilisierungskolonnen erfolgt sowohl für den MtG- und den DtG-Prozess mit PetroSIM auf Basis realer Betriebs- und Strukturdaten (Temperatur, Druck, Typ und Anzahl der Böden) aus einer bestehenden Anlage bei der MiRO.
 - Der Druck in der WGS entspricht dem Druck der darauffolgenden Synthese. Die Druckarbeit, um vom Ver-

gaserdruck auf den Reaktionsdruck in der WGS zu verdichten, wird für alle Prozessrouten vernachlässigt.

- Die Purge-Ströme werden energetisch angerechnet. Mit einer Druckwechseladsorption (PSA, Pressure Swing Adsorption) werden H₂ und CO rückgeführt, das verbleibende Gas wird thermisch genutzt. Gegebenenfalls entstehendes Prozesswasser wird dem Vergaser intern zur Verfügung gestellt.

Tab. 1 können die Annahmen zu den Betriebsbedingungen für die drei in dieser Studie untersuchten Prozesse entnommen werden.

3.2 Simulationen zum FT-Prozess

Wie Abb. S2 in den SI entnommen werden kann, werden für die FT-Synthese zwei Szenarien zum Prozessieren des Wachses betrachtet: das FCC und das Hydrocracking. In diesem Kapitel sollen nun die entsprechenden Massen- und Energiebilanzen diskutiert werden (genaue Aufschlüsselung für die FT(BtL)-Route s. Tab. S5 und S6 in den SI). Die Beurteilung der Effizienz erfolgt anhand der in Abschn. 3.1 genannten Wirkungsgrade, die für den FT(BtL)-Prozess wie folgt definiert werden:

$$\eta_K = \frac{(\dot{m}H_i)_{Syn. \text{ Benzin}} + (\dot{m}H_i)_{Syn. \text{ Diesel}}}{(\dot{m}H_i)_{Biomasse}} \quad (3)$$

$$\eta_P = \eta_K + \frac{(\dot{m}H_i)_{Propylen}}{(\dot{m}H_i)_{Biomasse}} \quad (4)$$

$$\eta_{tot} = \eta_P + \frac{\dot{Q}_{Dampf, \text{ Fernwärme, Raffineriegas}} + P_{el}}{(\dot{m}H_i)_{Biomasse}} \quad (5)$$

Die Definition der FT(PtL)-Wirkungsgrade erfolgt analog, wobei die Bezugsgröße die elektrisch zugeführte Leistung darstellt. Um die Heiz- und folglich die Brennwerte der Biomasse für die BtL-Route abzuschätzen, wird auf die Methode von Channiwala und Parikh [56] zurückgegriffen. Für die in der Simulation verbleibenden Stoffströme werden die Datenbanken in Aspen Plus oder PetroSIM genutzt. Alle

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Annahmen für den FT-, MtG-, und DtG-Prozess.

Parameter	Fischer-Tropsch	Methanol-to-Gasoline		DME-to-Gasoline	
	FT-Reaktor	Methanol-Reaktor	Benzin-Reaktor	DME-Reaktor	Benzin-Reaktor
T [°C]	220	240	350	260	400
p [bar]	30	50	7–10	35	35
Katalysator	Cobalt-basiert	Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	ZSM-5	γ-Al ₂ O ₃ und Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	ZSM-5
H ₂ :CO-Verhältnis	2,1:1	2,2:1	–	1:1	–
Annahmen zur Produktverteilung	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α = 0,9	KW:H ₂ O Massenverhältnis = 44:56 [25]		KW:H ₂ O Massenverhältnis = 61:39 [34]	

in der Simulation beteiligten Massen- und Energieströme können Tab. 2 entnommen werden.

Wie zu erwarten, fallen für die Prozessroute mit Hydrocracker alle Wirkungsgrade höher aus als die entsprechenden mit FCC. Besonders groß ist der Unterschied im Kraftstoffwirkungsgrad. Die Begründung liegt in der gesteigerten Kraftstoffausbeute beim Hydrocracking, die mit der besseren Selektivität hin zu Kraftstoffkomponenten einhergeht. Die vermehrt niedermolekularen Nebenprodukte beim FCC wiegen den Unterschied für die anderen betrachteten Wirkungsgrade mit zunehmender Prozessintegration auf, so dass die Differenz im Gesamtwirkungsgrad lediglich minimal ausfällt.

3.3 Simulationen zum MtG- und DtG-Prozess

Analog zum FT-Prozess werden der MtG- und DtG-Prozess anhand der simulierten Massen- und Energieströme für die BtL-Route bewertet (genaue Aufschlüsselung s. Tab. S7 und S8 in den SI). Zum energetischen Vergleich der Effizienz des MtG- und DtG-Prozesses werden die nachfolgend definierten Wirkungsgrade betrachtet:

$$\eta_K = \frac{(\dot{m}H_i)_{\text{Stabi. - Benzin}}}{(\dot{m}H_i)_{\text{Biomasse}}} \quad (6)$$

$$\eta_P = \eta_K + \frac{(\dot{m}H_i)_{\text{Butan, Propan, Propylen}}}{(\dot{m}H_i)_{\text{Biomasse}}} \quad (7)$$

$$\eta_{\text{tot}} = \eta_P + \frac{\dot{Q}_{\text{Dampf, Fernwärme, Raffineriegas}} + P_{el}}{(\dot{m}H_i)_{\text{Biomasse}}} \quad (8)$$

Die berechneten Massen und Energieströme können Tab. 3 entnommen werden. Der DtG-Prozess besitzt erwartungsgemäß einen erhöhten Kraftstoffwirkungsgrad, was mit der besseren Ausbeute an stabilisiertem Benzin zu begründen ist. Die Produktwirkungsgrade sind für beide Prozesse wiederum annähernd gleich, was mit der vermehrten Bildung von Nebenprodukten im MtG-Prozess im Zusammenhang steht. Ein deutlicher Unterschied ist vor allem bei der Betrachtung der Gesamtwirkungsgrade auszumachen. Der MtG-Prozess erweist sich hier als deutlich effizienter, da im Gegensatz zum DtG-Prozess keine aufwendige CO₂-Abtrennung aus dem Recycle erforderlich ist. Zudem ist die an die Raffinerie bereitgestellte Energie in Form von Raffineriegas um ein Vielfaches höher, was in einer weiter gesteigerten Effizienz resultiert.

Insgesamt liegen die hier berechneten Wirkungsgrade unter denen anderer Studien wie von Hannula [37], Iglesias Gonzalez et al. [22], Meyer et al. (STF-Prozess) [55] sowie der ExxonMobil-Prozesse [57]. Die Studie von Hannula [37] basiert auf der Simulation des MtG-Prozesses von ExxonMobil und der Annahme eines Produktstroms bestehend aus reinem *n*-Heptan. Dieser Umstand beeinflusst die Energiebilanz dahingehend, dass der Heizwert von *n*-Heptan über dem des Aromatengemischs in dieser Studie liegt. Iglesias Gonzalez et al. [22] berechnete die Wirkungsgrade sowohl für den MtG- als auch den FT-Prozess basierend auf verschiedenen Literaturquellen, darunter auch die Studie

Tabelle 2. Massen und Energieströme für die Integration des FT-Prozesses nach der BtL-Route (Wachs prozessiert via FCC oder Hydrocracker) und die resultierenden Wirkungsgrade.

Massenstrom [t h ⁻¹]	FT mit FCC	FT mit HC	Energiestrom [MW]	FT mit FCC	FT mit HC
<i>Input</i>			<i>Input</i>		
Biomasse	279,7	286,5	Biomasse ^{a)}	1078,0	1104,0
Biomasse (trocken)	207,2	212,2			
O ₂ (aus Luft)	96,0	98,4			
<i>Output</i>			<i>Output</i>		
Propylen	0,9	0,0	Dampf (3,5/13,5 bar)	346,0	323,0
Syn. Diesel	19,7	27,5	Fernwärme	0,0	0,0
Syn. Benzin	16,8	14,2	Elektrizität	40,7	33,1
			Propylen und Raffineriegas ^{a)}	12,0	7,5
			Syn. Diesel ^{a)}	242,0	337,0
			Syn. Benzin ^{a)}	205,0	174,0
			η_K [%]	41,5	46,3
			η_P [%]	42,6	46,9
			η_{tot} [%]	78,5	79,2

a) basierend auf Heizwert H_i .

Tabelle 3. Massen und Energieströme für die Integration des MtG- und DtG-Prozesses nach der BtL-Route und die resultierenden Wirkungsgrade.

Massenstrom [t h ⁻¹]	MtG	DtG	Energiestrom [MW]	MtG	DtG
<i>Input</i>			<i>Input</i>		
Biomasse	351,5	336,1	Biomasse ^{a)}	1354,4	1295,1
Biomasse (trocken)	260,0	249,0			
O ₂ (aus Luft)	120,7	115,4			
<i>Output</i>			<i>Output</i>		
Propan	4,4	1,6	Dampf (3,5/13,5 bar)	358,7	255,9
Propylen	0,3	0,1	Fernwärme	13,0	28,8
Butan	10,5	5,2	Elektrizität	3,8	1,2
Syn. Benzin	33,1	37,8	Propan, Butan, Propylen ^{a)}	193,3	87,3
			Raffineriegas ^{a)}	216,0	47,7
			Syn. Benzin ^{a)}	392,0	446,1
			η_K [%]	28,9	34,4
			η_P [%]	43,2	41,2
			η_{tot} [%]	86,7	66,9

a) basierend auf Heizwert H_i .

von ExxonMobil. Die darin berechneten Kraftstoffwirkungsgrade stimmen zu weiten Teilen sehr gut mit den hier berichteten überein. Diese Arbeit beruht auf der Produktverteilung nach Chang und Silvestri [25] und deren Wirkungsgrade im Labormaßstab. Die Ursache des geringeren Wirkungsgrades verglichen mit der STF-Pilotanlage sowie der ExxonMobil-Demonstrationsanlage könnte darin begründet liegen. Es ist folglich anzunehmen, dass für eine real gebaute Anlage höhere Effizienzen erzielt werden können als in dieser Studie.

Für die Simulation des DtG-Prozesses ergeben sich gute Übereinstimmungen mit der publizierten Studie von Haro et al. [16], welche die gleiche Produktverteilung zur Grundlage hat. Die Veröffentlichung von Rostrup-Nielsen et al. [33] zeigt höhere Wirkungsgrade verglichen mit dieser Studie. Es werden allerdings keine Angaben bezüglich der genauen Kraftstoffzusammensetzung bzw. ihrer Simulation gemacht.

3.4 Belastbarkeit der generierten Daten

Die erhaltenen Ergebnisse für den MtG- und DtG-Prozess basieren auf der Annahme, dass eine Produktverteilung entsprechend den Daten von Chang und Silvestri [25] resultiert, weshalb diese Annahme anhand von Tab. 4 diskutiert wird.

Die Reaktionstemperaturen der betrachteten Prozesse liegen alle im Bereich von 370–410 °C und unterscheiden sich bezüglich einer isothermen oder adiabaten Reaktorführung. In Laborversuchen an einem ZSM-5-Katalysator konnte gezeigt werden, dass eine Druckerhöhung zu einer vermehrten Aromatenproduktion führt [25], was sich in Tab. 4 jedoch nicht widerspiegelt. Vermutlich ist der geringere Aromatenanteil der ExxonMobil-Prozesse und des STF-Prozesses im Vergleich zu den Labordaten von Chang und Silvestri auf das Scale-up (Kontaktzeit und Feed-Verteilung im Katalysatorbett) zurückzuführen. Des Weiteren setzt ExxonMobil in beiden Prozessen auf eine Hydriereinheit, die den geringeren Aromatengehalt erklären könnte. Eben-

Tabelle 4. Vergleich der Betriebsbedingungen und dem resultierenden Aromatengehalt im Produkt für verschiedene MtG-Prozesse.

Prozess	p [bar]	T [°C]	w_{Aromaten} [%]
Labordaten Chang und Silvestri [25]	1	371 (isotherm)	41
ExxonMobil's MtG-Wirbelschicht-Demonstrationsanlage [57]	2,8	413 (isotherm)	25
Freiberg's STF-Pilotanlage [55]	5–7	350–400 (isotherm)	22–30
ExxonMobil's MtG-Festbett-Demonstrationsanlage [57]	22	360–412 (adiabat)	38

so nicht zu unterschätzen ist die Katalysatoralterung und -deaktivierung in den Realprozessen aufgrund längerer Betriebszeiten als im Labor. Eine Alterung des Katalysators verringerte in Versuchen von Yurchak et al. den Aromatengehalt im Produkt [23]. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass ein realer Prozess weniger Aromaten als in der Simulation angenommen produzieren wird. Es kann dennoch vermutet werden, dass die Daten von Chang und Silvestri eine gute Näherung für die in dieser Studie durchgeführten Simulationen darstellen, auch vor dem Hintergrund, dass zu diesem Zeitpunkt keine weiteren derart detaillierten und publizierten Datensätze in der Literatur vorhanden sind. Unterstützt wird diese These durch die Beobachtung, dass die Oktanzahl über die Prozesslaufzeit kaum abnimmt [44]. Die theoretisch resultierende niedrigere Oktanzahl durch eine Abnahme des Aromatengehalts über die Prozesslaufzeit kann durch eine erhöhte Produktion an *iso*-Praffinen kompensiert werden [57]. Somit kann die angenommene hohe Oktanzahl des Kraftstoffs für die ökonomische Betrachtung herangezogen werden.

Abschließend wird eine Atombilanz über den Benzinreaktor durchgeführt, was in einem Fehler von $\pm 2\text{--}3\%$ für den MtG-Prozess resultierte und als akzeptable Unsicherheit angesehen wird. Für den DtG-Prozess gestaltet sich die Bilanzierung etwas schwieriger. Das Gasgemisch, das in den RYield-Reaktor gegeben wird, besteht nur zu etwa 75 % aus DME. Den Rest bilden CO, CO₂, H₂, N₂ sowie leichte Kohlenwasserstoffe, die aus dem Recyclegasstrom stammen, der am Auslass des Benzinreaktors abgegriffen wird. Diese Kohlenwasserstoffe können potenziell weiter reagieren und werden aus diesem Grund im bioliq[®]- aber auch z. B. im TIGAS-Prozess [33] recycelt. Die Adaption der experimentellen Daten von Chang und Silvestri für die Produktverteilung am Reaktorausgang basiert auf der Annahme, dass lediglich DME umgesetzt wird. Die Daten werden dennoch herangezogen, auch wenn die Reaktionspfade der enthaltenen leichten Kohlenwasserstoffe nicht vorhergesagt werden können. Aus diesem Grund resultierte für die Simulation des DtG-Benzinreaktors ein Fehler in der Atombilanz von $\pm 5\text{--}6\%$, was basierend auf der zu erwartenden Genauigkeit akzeptabel ist.

4 Ökonomische Betrachtung der Integration synthetischer Kraftstoffe in den Raffinerieverbund

Abschließend wird die Integration der BtL-Kraftstoffe aus den FT-, MtG- und DtG-Prozessen ökonomisch bewertet und der Vollständigkeit halber den entsprechenden PtL-Routen gegenübergestellt. Die Kalkulationen basieren für den FT-Prozess auf dem synthetisierten FT-Diesel sowie der Benzinfraktion und für den MtG- bzw. DtG-Prozess auf dem synthetischen aromatenreichen Benzin. Um die Produktionskosten zu berechnen, werden zum einen die Investitionskosten (CAPEX, Capital Expenditures) und zum anderen die Betriebskosten (OPEX, Operational Expenditures) ermittelt und summiert. Die CAPEX werden nach der Methode von Peters et al. [58] anhand der Kapazität skaliert, da für die betrachteten Anlagenkomponenten in den erforderlichen Größen nur bedingt veröffentlichte Daten vorhanden sind. Die Faktormethode stellt eine gängige und etablierte Kostenschätzungsmethode in der chemischen Industrie dar [40]. Zur Evaluierung der berechneten Equipmentkosten wird auf Referenzdaten von Hannula [37] zurückgegriffen. Für die Ermittlung der OPEX müssen die Stoffströme sowie Wartungs- und Betriebskosten betrachtet werden. Um eine möglichst exakte Aussage treffen zu können, wird auf Expertise des KITs [52] sowie auf interne Daten der MiRO in Bezug auf Rohstoffpreise und Nebenprodukterlöse zurückgegriffen.

Tab. 5 können die Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Integration der BtL-Route in eine Raffinerie unter Nutzung eines Flugstromvergasers für die Produktionspfade FT, MtG und DtG entnommen werden.

Der erhaltene Produktionspreis für die MtG-Route stimmt sehr gut mit dem aus der Studie von Hannula [37] überein, in der $0,80\text{ € L}^{-1}$ für die entsprechende BtL-Route berichtet wurden. Für den Vergleich der DtG-Route findet sich in der Studie von Dahmen et al. [38] ein Produktionspreis von $1,18\text{ € L}^{-1}$, der deutlich über dem hier berechneten liegt. Gleichzeitig wird aber von Dahmen et al. auch angemerkt, dass der Preis in der Literatur zwischen $0,80$ und $1,90\text{ € L}^{-1}$ schwankt.

Als Vergleich wird ebenso die PtL-Route betrachtet, die Ergebnisse hierzu sind in Tab. 6 aufgeführt. Auffällig sind die deutlich gesteigerten Produktionskosten der PtL- verglichen mit der BtL-Route. Begründen lässt sich dies anhand des Hauptkostentreibers, den Strombezugskosten. Der gleichen Argumentation folgend fallen die selbigen für

Tabelle 5. Produktionskosten für synthetische Kraftstoffe für die Integration des FT-, MtG- und DtG-Prozesses in eine Raffinerie unter Bereitstellung des Reaktionsgases nach der BtL-Route.

Prozessroute	Fischer-Tropsch	Methanol-to-Gasoline	DME-to-Gasoline
Investitionskosten [€ L^{-1}]	0,2	0,23	0,22
Betriebskosten [€ L^{-1}]	0,50	0,52	0,63
BtL-Produktionspreis [€ L^{-1}]	0,70	0,75	0,85

die MENA-Regionen teilweise um mehr als 50 % geringer aus. Synthetische Kraftstoffe werden zum aktuellen Zeitpunkt weniger als Stand-alone-, sondern viel mehr als Drop-in-Kraftstoffe gehandelt. Das bedeutet, dass diese nicht nur kostengünstig produzierbar sein müssen, sondern in diesem Zusammenhang auch mit anderen nachhaltigen synthetisierbaren Kraftstoffzusätzen konkurrieren müssen. Der wichtigste Vertreter ist Ethanol, der nach der bestehenden Ottokraftstoffnorm DIN EN 228 [59] mit 5–10 Vol.-% beigemischt wird. Tab. 7 zeigt dementsprechend einen Vergleich basierend auf den energiebasierten Produktionskosten. Der Vergleich basierend auf dem Energiegehalt des Kraftstoffs, anstelle des volumenbezogenen, wird gewählt, da dieser die Grundlage für das Blending bei der MiRO darstellt.

In Bezug auf die PtL-Route lässt sich gegenüber der BtL-Route die gleiche Schlussfolgerung treffen. Power-to-Liquid wird erst dann eine ernsthafte Option, wenn die Strombezugskosten entsprechend gering ausfallen. Die BtL-Route hingegen liegt bezüglich der Herstellungskosten im gleichen Bereich wie Bio-Ethanol und kann aus diesem Grund als ernsthafte Drop-in-Alternative gehandelt werden. Aufgrund natürlicher Beschränkungen hinsichtlich der beziehbaren Mengen an Biomasse ist es allerdings unerlässlich, entsprechende Strategien für kostengünstige PtL-Konzepte zu entwickeln. Die durchgeführten Berechnungen zeigen auf, dass die Strombezugskosten ein wichtiger Faktor sind. Eine Verlagerung der Syncrude-Herstellung in Regionen mit ausreichend vielen Sonnenstunden könnte eine vielversprechende Option darstellen.

Supporting Information

Weiterführende Informationen zu diesem Artikel (Supporting Information) finden Sie unter DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202100154>. Sie beinhalten zusätzliche Literaturstellen in Zusammenhang mit dieser Arbeit [60].

Die Autoren danken Herrn Jens Wilms und Frank Schäfer von der MiRO. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Tabelle 7. Vergleich der energiebasierten Produktionskosten für das stabilisierte MtG- und DtG-Benzin, jeweils nach der BtL- und PtL-Route.

Blending-Komponente	Produktionskosten [€ MJ ⁻¹]
Bio-Ethanol	0,023
Stabilisiertes MtG(BtL)-Benzin	0,021
Stabilisiertes DtG(BtL)-Benzin	0,023
Stabilisiertes MtG(PtL)-Benzin	0,041
Stabilisiertes DtG(PtL)-Benzin	0,047

Formelzeichen

P	[MW]	Energiefluss
H_i	[kJ t ⁻¹]	Heizwert
$\Delta_R H$	[kJ mol ⁻¹]	Reaktionsenthalpie
\dot{m}	[t h ⁻¹]	Massenstrom
p	[bar]	Druck
T	[°C]	Temperatur
w	[%]	Massenanteil

Griechische Symbole

α	[-]	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit
η_K	[-]	Kraftstoffwirkungsgrad
η_P	[-]	Produktwirkungsgrad (Kraftstoffe mit weiteren Wertprodukten)
η_{tot}	[-]	Gesamtwirkungsgrad (zusätzlich Dampf, Elektrizität, Raffineriegas und Fernwärme)

Indizes

i	Komponente
k	Kraftstoff
p	Produkt
tot	Gesamt

Abkürzungen

ASF	Anderson-Schulz-Flory
ASU	Luftzerlegungsanlage (Air Separation Unit)
BtL	Biomass-to-Liquid
CAPEX	Investitionskosten (Capital Expenditures)

Tabelle 6. Produktionskosten für synthetische Kraftstoffe für die Integration des FT-, MtG- und DtG-Prozesses in eine Raffinerie unter Einsatz der PtL-Route für einen Strombezug aus Deutschland oder den MENA-Regionen.

Prozessroute	Fischer-Tropsch	Methanol-to-Gasoline	DME-to-Gasoline
PtL-Produktionskosten [€ L ⁻¹]	1,33	1,48	1,71
PtL-Produktionskosten (MENA-Regionen) [€ L ⁻¹]	0,71	0,63	0,80

DME	Dimethylether
DtG	DME-to-Gasoline
FCC	Fluid Catalytic Cracker
FT	Fischer-Tropsch
HC	Hydrocracking
KW	Kohlenwasserstoff
MENA	Middle East & North Africa
MtG	Methanol-to-Gasoline
OPEX	Betriebskosten (Operational Expenditures)
PEM	Proton Exchange Membrane
PSA	Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption)
PtL	Power-to-Liquid
rWGS	Reverse water-gas shift
WGS	Water-gas shift

Literatur

- [1] www.miro-ka.de/_public/_asset/File/79_MiRO_Verarbeitungsschema.pdf (Zugriff am 20. Januar 2022)
- [2] P. H. Gleick et al., *Science* **2010**, *328* (5979), 689–690. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.328.5979.689>
- [3] H. Gömann, A. Bender, A. Bolte, W. Dirksmeyer, H. Englert, J.-H. Feil, C. Frühauf, M. Hauschild, S. Krenzel, H. Lilienthal, F.-J. Löpmeier, J. Müller, O. Mußhoff, M. Natkhin, F. Offermann, P. Seidel, M. Schmidt, B. Seintsch, J. Steidl, K. Strohm, Y. Zimmer, Agrarrelevante Extremwetterlagen und Möglichkeiten von Risikomanagementsystemen, Thünen-Institut, Braunschweig **2015**. DOI: <https://doi.org/10.3220/REP1434012425000>
- [4] Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den europäischen Rat, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: Der europäische Grüne Deal, Europäische Kommission, Brüssel **2019**.
- [5] *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Berlin **2010**.
- [6] R.-U. Dietrich, F. G. Albrecht, T. Pregger, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90* (1–2), 179–192. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201700090>
- [7] Mitteilung der Kommission: Leitlinien für staatliche Klima-, Umweltschutz- und Energiebeihilfen 2022, Europäische Kommission, Brüssel **2021**. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/de/ip_21_2784 (Zugriff am 20. Januar 2022)
- [8] P. Renz, in *Mobilität der Zukunft: Intermodale Verkehrskonzepte*, ATZ/MTZ-Fachbuch (Eds: W. Siebenpfeiffer), Springer, Berlin **2021**.
- [9] O. Reutter, T. Koska, U. Reutter, F. Rudolph, O. Spiker, *Autofreie Innenstadt Wuppertal Elberfeld: Ein Leitbild für die Verkehrswende im Stadtteil*, Impulse zur WachstumsWende, Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, Wuppertal **2017**.
- [10] *Volksentscheid will autofreie Innenstadt*, Deutschlandfunk Nova, **2021**. www.deutschlandfunknova.de/beitrag/autofreies-berlin-initiative-volksentscheid-berlin-autofrei-fordert-besseren-oepnv-und-weniger-autos-auch-elektroautos (Zugriff am 20. Januar 2022)
- [11] U. Rada, *Pro und Contra zur autofreien Innenstadt: Wie sozial ist das denn?*, TAZ, **2019**. <https://taz.de/Pro-und-Contra-zur-autofreien-Innenstadt/!5624711/> (Zugriff am 20. Januar 2022)
- [12] T. Münzel, O. Hahad, A. Daiber, J. Lelieveld, *Kardiologie* **2019**, *13* (6), 352–359. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12181-019-00351-6>
- [13] J. Hobohm, A. auf der Maur, H. Dambeck, A. Kemmler, S. Koziel, S. Kreidelmeyer, Pickens, Piégas, Alexander, P. Wendring, B. Meyer, A. Apfelbacher, M. Dotzauer, K. Zech, *Status und Perspektiven Flüssiger Energieträger in der Energiewende*, Prognos AG, Berlin **2018**.
- [14] E. Dinjus, N. Dahmen, *MTZ Motortech. Z.* **2010**, *71* (12), 864–868. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03225630>
- [15] W. Dabelstein, A. Reglitzky, A. Schütze, K. Reders, A. Brunner, Automotive Fuels, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2016**. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a16_719.pub3
- [16] P. García Haro, F. Trippe, R. Stahl, E. Henrich, *Appl. Energy* **2013**, *108*, 54–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.015>
- [17] P. Tunã, C. Hultheberg, *Fuel* **2014**, *117* (Part B), 1020–1026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.019>
- [18] R. Rauch, A. Kiennemann, A. Sauciu, in *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals* (Eds: K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, M. Stöcker), Elsevier, Amsterdam **2013**.
- [19] A. P. Steynberg, R. L. Espinoza, B. Jager, A. C. Vosloo, *Appl. Catal., A* **1999**, *186* (1–2), 41–54. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00163-5)
- [20] M. R. Gogate, *Pet. Sci. Technol.* **2018**, *36* (8), 562–568. DOI: <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1428630>
- [21] C. Jung, P. Seifert, F. Mehlhose, C. Hahn, D. Schröder, C. Wolfersdorf, S. Kureti, B. Meyer, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92* (1–2), 100–115. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900108>
- [22] M. Iglesias Gonzalez, B. Kraushaar-Czarnetzki, G. Schaub, *Biomass Conv. Bioref.* **2011**, *1* (4), 229–243. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-011-0022-2>
- [23] D. Liederman, S. Yurchak, J. C. W. Kuo, W. Lee, *J. Energy* **1982**, *6* (5), 340–341. DOI: <https://doi.org/10.2514/3.62614>
- [24] *Methanol: The basic chemical and energy feedstock of the future: Asinger's vision today* (Eds: M. Bertau et al.), Springer, Berlin **2014**.
- [25] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1977**, *47* (2), 249–259. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90172-5)
- [26] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (24), 5810–5831. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>
- [27] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, Methanol, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a16_465.pub3
- [28] G. Bozzano, F. Manenti, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *56*, 71–105. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2016.06.001>
- [29] M. Müller, U. Hübsch, Dimethyl Ether, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a08_541
- [30] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, Y. Ohno, *J. Nat. Gas Chem.* **2003**, *12*, 219–227.
- [31] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, M. Döring, *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92* (8), 1466–1474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.007>
- [32] D. Mao, J. Xia, Q. Chen, G. Lu, *Catal. Commun.* **2009**, *10* (5), 620–624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.003>
- [33] T. Rostrup-Nielsen, P. E. Højlund Nielsen, F. Joensen, J. Madsen, *Polygeneration – Integration of Gasoline Synthesis and IGCC Power Production Using Topsoe's TIGAS Process*, Risø International Energy Conference, Roskilde, Mai **2007**.
- [34] S. Lee, M. Gogate, C. J. Kulik, *Fuel Sci. Technol. Int.* **1995**, *13* (8), 1039–1057. DOI: <https://doi.org/10.1080/08843759508947721>
- [35] K. Fujimoto, K. Asami, H. Saima, T. Shikada, H. Tominaga, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, *25* (2), 262–267. DOI: <https://doi.org/10.1021/i300022a023>

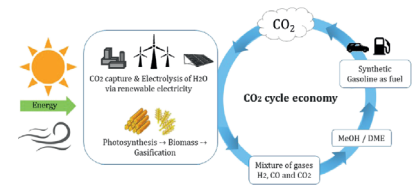
- [36] G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44* (18), 2636–2639. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>
- [37] I. Hannula, *Biomass Bioenergy* **2015**, *74*, 26–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.006>
- [38] N. Dahmen, J. Abeln, M. Eberhard, T. Kolb, H. Leibold, J. Sauer, D. Stapf, B. Zimmerlin, *WIREs Energy Environ.* **2017**, *6* (3), e236. DOI: <https://doi.org/10.1002/wene.236>
- [39] E. Kurkela, M. Kurkela, I. Hiltunen, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2014**, *33* (3), 681–687. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.12003>
- [40] I. Dimitriou, H. Goldingay, A. V. Bridgwater, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *88*, 160–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.023>
- [41] R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, Gas Production, 2. Processes, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.o12_o01
- [42] A. d. Klerk, E. Furimsky, *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Synchrude*, Royal Society of Chemistry, London **2010**.
- [43] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken, *Technische Chemie*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [44] C. D. Chang, *Catal. Rev.* **2007**, *25* (1), 1–118. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614948308078874>
- [45] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, *Combust. Flame* **2007**, *148* (4), 210–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.11.003>
- [46] P. T. M. Do, S. Crossley, M. Santikunaporn, D. E. Resasco, Catalytic strategies for improving specific fuel properties, in *Catalysis* (Eds: J. J. Spivey, K. M. Dooley), Vol. 20, Royal Society of Chemistry, Cambridge **2007**.
- [47] M. J. Montgomery, D. D. Das, C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, *Proc. Combust. Inst.* **2019**, *37* (1), 911–918. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.105>
- [48] V. Calemma, R. Giardino, M. Ferrari, *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91* (7), 770–776. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.012>
- [49] G. Alfke, W. W. Irion, O. S. Neuwirth, Oil Refining, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a18_051.pub2
- [50] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J. A. Martens, *Oil Gas Sci. Technol.* **2009**, *64* (1), 91–112. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2008047>
- [51] J. Wilms, *Integration von Mineralölraffinerien in die Energiewende: Einsatz und Potenziale zur Speicherung regenerativer Energien und erneuerbarer Energieträger in Raffinerieprozessen am Beispiel der MiRO*, Masterthesis, Karlsruher Institut für Technologie **2019**.
- [52] M. Hennig, M. Haase, *Fuel Process. Technol.* **2021**, *216*, 106776. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106776>
- [53] D. Leckel, *Energy Fuels* **2005**, *19* (5), 1795–1803. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef050085v>
- [54] P. Seifert, B. Meyer, M. Kuschel, J. Engelmann, Entwicklung einer neuen Technologie zur Herstellung von hochoktanigem Benzin aus Synthesegas, *ACAMONTA* **2013**, *20*, 78–79.
- [55] B. Meyer, M. Bertau, C. Pätzold, K. Räuchle, P. Seifert, R. Stahlschmidt, M. Kuschel, J. Engelmann, in *Stoffliche Nutzung von Braunkohle* (Eds: S. Krzack, H. Gutte, B. Meyer), Springer, Berlin **2018**.
- [56] S. A. Channiwala, P. P. Parikh, *Fuel* **2002**, *81* (8), 1051–1063. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- [57] F. J. Keil, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29* (1–2), 49–66. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5)
- [58] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, R. E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, 5th ed., McGraw-Hill chemical engineering series, McGraw-Hill, Boston **2004**.
- [59] DIN EN 228:2017-08, *Kraftstoffe – Unverbleite Ottokraftstoffe – Anforderungen und Prüfverfahren*, Beuth Verlag, Berlin **2017**.
- [60] N. Mühlberger, *Ölscheichs läuten die Energiewende ein*, bizz energy, **2019**. https://bizz-energy.com/oelscheichs_laetzen_die_energiewende_ein (Zugriff am 31. Juli 2021)

DOI: 10.1002/cite.202100154

Konzepte zur Integration erneuerbarer synthetischer Kraftstoffe in einen bestehenden Raffinerieverbund

David Graf, Xhesika Korovesi, Thomas Kolb, Reinhard Rauch*

Research Article: Der Verkehrssektor unterliegt einer intensiv geführten Debatte im Zusammenhang mit der Verringerung von Treibhausgasemissionen. Neben neuen Technologien bedarf es einer Transformation bestehender und etablierter. Die vorliegende Studie diskutiert Konzepte und deren Kosten zur Integration synthetischer Kraftstoffe in bestehenden Raffineriestrukturen.



Supporting Information
available online